

01,11

Ближний порядок в неупорядоченных оксидах, карбидах и нитридах переходных металлов со структурой *B1*

© М.Г. Костенко¹, А.А. Ремпель^{1,2}, С.В. Шарф³, А.В. Лукоянов^{2,4}

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

³ Институт математики и механики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

⁴ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: rempel@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 20 октября 2014 г.)

Предложена методика моделирования атомной структуры неупорядоченных фаз нестехиометрических оксидов, карбидов и нитридов переходных металлов со структурой *B1* с учетом ближнего порядка в расположении структурных вакансий. Рассмотрены простейшие структурные модели, построенные с учетом парных корреляций между вакансиями в пределах первых четырех координационных сфер. Проведено компьютерное моделирование атомной структуры неупорядоченных фаз с учетом ближнего порядка, для каждой структурной модели рассчитаны предельно возможные концентрации вакансий, а также параметры ближнего порядка при различных концентрациях. С целью последующего экспериментального подтверждения изучено влияние ближнего порядка на форму спектра рентгеновского рассеяния путем расчета теоретических рентгенограмм по формуле Дебая. Исследовано влияние ближнего порядка на полную энергию неупорядоченных фаз *ab initio* методами и показано, что в ряде случаев предложенные структурные модели ближнего порядка энергетически выгодны по сравнению с моделью статистического размещения вакансий.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 14-02-00636, а также проектов УрО РАН 12-М-23-2001 и 14-31-НП-100.

1. Введение

Многие оксиды, карбиды и нитриды переходных металлов объединяют в особый класс сильно нестехиометрических соединений [1–3]. Для соединений этого класса характерно аномально высокое содержание структурных вакансий. Структурные вакансии представляют собой не занятые атомами узлы кристаллической решетки и являются элементами структуры нестехиометрических соединений. Доля вакантных узлов в подрешетках в ряде случаев измеряется десятками процентов. Как правило, вакансии содержатся только в одной из подрешеток. Однако в монооксидах ванадия [4,5], титана [5] и ниобия [6], а также по некоторым сведениям в нитриде ниобия и ряде других нитридов [1–3] вакансии присутствуют в обеих подрешетках. Чтобы отобразить наличие вакансий в соединении, используют формулы M_xX_z или MX_y , где x и y — доли атомов в металлической (M) и неметаллической (X) подрешетках соответственно, а величина y равна z/x [1–3,7]. В нестехиометрических соединениях соотношение вакансий в металлической и неметаллической подрешетках можно варьировать в некоторых пределах и таким образом изменять состав, а соответственно и свойства этих соединений. Вследствие высоких концентраций вакансий области гомогенности

могут быть весьма широки, их ширина Δu колеблется в пределах от 0.01 до 0.50. Наиболее протяженные границы структурной устойчивости имеют карбиды металлов IV группы: TiC_y , ZrC_y , HfC_y . Например, на нижней границе области гомогенности углеродная подрешетка карбида титана заполнена атомами только на 48% [8–11].

Для сильно нестехиометрических соединений известны упорядоченные и неупорядоченные фазы. В неупорядоченных фазах вакансии располагаются по узлам базисной структуры без дальнего порядка. При упорядочении происходит перераспределение вакансий по узлам структуры так, что одна из подрешеток разбивается на подрешетку атомов и подрешетку вакансий. В монооксиде титана упорядочение происходит и в металлической, и в неметаллической подрешетке. Для монооксида ниобия известна только упорядоченная фаза с вакансиями в обеих подрешетках. В монооксиде ванадия также присутствуют как металлические, так и неметаллические вакансии, но двухподрешеточного упорядочения в нем не обнаружено. Структуры упорядоченных фаз исследованы довольно подробно, их описание можно найти в работах [1–3]. Что касается структуры неупорядоченных фаз, то она до сих пор однозначно не определена.

Отсутствие дальнего порядка в неупорядоченной фазе означает следующее. Если случайным образом выбрать один узел какой-либо подрешетки, то вероятность обнаружить в нем вакансию всегда будет одинакова для всех узлов этой подрешетки и равна концентрации вакансий ($1 - x$ или $1 - z$) в рассматриваемой подрешетке. Если после этого выбрать какой-либо другой узел, то в зависимости от особенностей структуры появляются две возможности: взаимное расположение выбранных узлов либо не оказывает влияния на вероятность обнаружения вакансии в нем, либо же оказывает. Первый случай соответствует статистическому (абсолютно неупорядоченному) размещению вакансий, а второй — ближнему порядку.

Модель неупорядоченной структуры с абсолютно неупорядоченным размещением вакансий является наиболее простой. Она объясняет присутствие рефлексов от структуры $B1$ и отсутствие сверхструктурных рефлексов на дифрактограммах (рентгенограммах, нейтронограммах и электронограммах) образцов неупорядоченных фаз. Их структуру принято рассматривать в терминах решетки вероятности [1–3]. В узлах решеток вероятности размещаются не реальные атомы и вакансии, а нечто среднее между вакансией и атомом. Симметрия решетки вероятности в точности соответствует симметрии подрешеток базисной кристаллической структуры, поэтому рефлекс от базисной структуры на дифрактограммах сохраняются. Изменяется только их интенсивность, которая определяется концентрацией вакансий в подрешетках [1–3]. Хотя модель статистического размещения полезна для понимания некоторых особенностей структуры, в частности для определения типа базисных решеток и концентрации вакансий, она непригодна при исследовании влияния вакансий на свойства соединений. Физические свойства твердых тел определяются их электронной структурой. Результаты теоретических исследований влияния вакансий на свойства некоторых представителей сильно нестехиометрических соединений показали, что изменения в электронной структуре и полной энергии при упорядочении обусловлены в первую очередь корреляциями между металлическими и неметаллическими вакансиями в пределах первых трех координационных сфер [12,13]. Эти корреляции частично могут сохраниться и в структуре неупорядоченных фаз, обуславливая энергетический выигрыш при появлении ближнего порядка.

Модель статистического размещения вакансий не дает объяснения эффектам диффузного рассеяния [14–23], свидетельствующим о существовании ближнего порядка. Для расшифровки особенностей атомно-вакансионной структуры по интенсивности и форме полос диффузного рассеяния предложен ряд методов [14]. Но ни один из них не дает исчерпывающей, а тем более наглядной информации о структуре. Например, в работе [23] выполнена оценка параметров ближнего порядка неупорядоченной фазы монооксида титана TiO_x , по данным рентгеновской дифракции, в работе [22] контуры диффузного рассеяния на электронограмме [19] были

описаны с помощью кластерной модели переходного состояния [13,23]. Тем не менее конкретных моделей атомно-вакансионной структуры с ближним порядком для неупорядоченной фазы монооксида титана, как впрочем и для неупорядоченных фаз других представителей класса сильно нестехиометрических соединений, так и не было предложено.

Учет ближнего порядка в неупорядоченных фазах важен при расчете параметров фазовых переходов типа порядок–беспорядок. Например, в работе [24] предпринята попытка найти температуру фазового перехода и критические параметры дальнего порядка *ab initio* методами. Однако применение единственно известной модели статистического размещения вакансий для описания неупорядоченного состояния не позволило достигнуть согласия с экспериментальными данными.

В связи с важностью учета ближнего порядка при исследовании структуры и свойств твердых тел с высоким содержанием вакансий и отсутствием точных сведений о том, как именно ближний порядок реализуется в структуре, в настоящей работе поставлена цель разработать модели атомной структуры неупорядоченных фаз сильно нестехиометрических соединений с учетом ближнего порядка в расположении вакансий, которые могли бы использоваться в теоретических исследованиях. Речь в первую очередь идет о возможности учета ближнего порядка при расчетах электронной структуры, полной энергии и свойств, основанных на применении сверхъядечек [25], а также о расчетах фазовых равновесий. В разделе 2 описана предложенная методика моделирования ближнего порядка в структуре типа $B1$, характерной для большинства представителей класса сильно нестехиометрических соединений. В отличие от существующих способов описания ближнего порядка (указания численных значений параметров ближнего порядка и расчета функций парного распределения) она позволяет наглядно отобразить все значимые свойства структуры с вакансиями в виде рисунков. В разделах 3–7 рассмотрены некоторые наиболее простые структурные модели неупорядоченного состояния, построенные по предлагаемой методике, а в разделе 8 приведены значения параметров ближнего порядка, характеризующие различные структурные модели. Влияние ближнего порядка на полную энергию некоторых представителей сильно нестехиометрических соединений исследовано в разделе 9.

2. Методы и подходы

При моделировании ближнего порядка в первую очередь необходимо решить, какие корреляции между вакансиями приводят к его возникновению. В простейшем случае следует учитывать только парные корреляции между вакансиями, т.е. взаимодействие между двумя вакансиями в одной подрешетке либо между вакансией металла и вакансией неметалла. Тогда от рассмотрения отдельных вакансий самих по себе можно перейти к рассмотрению пар вакансий (дивакансий) металл–металл,

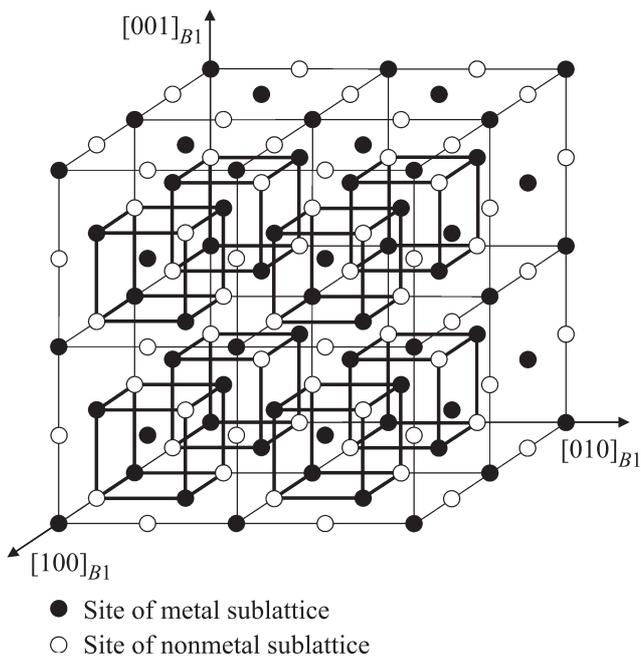


Рис. 1. Представление кристаллической структуры типа $B1$ в виде совокупности несоприкасающихся кубических кластеров.

неметалл–неметалл и металл–неметалл. В рассматриваемых соединениях концентрация вакансий столь высока, что большинство из них должно иметь хотя бы одну соседнюю вакансию на расстоянии, не большем радиуса третьей координационной сферы. Поэтому структуру логично моделировать из дивакансий, в которых вакансии удалены друг от друга на расстояния первой, второй или третьей координационной сферы. Например, известно, что в моноклинной и кубической упорядоченных сверхструктурах типа M_5X_5 [20,21,26–30] нет вакансий, находящихся на расстоянии первой координационной сферы друг от друга, а наименьшее расстояние между ними равно радиусу третьей координационной сферы. Структуру упорядоченных фаз в этом случае можно представить в виде совокупности пар вакансий, расстояние между вакансиями в которых равно радиусу третьей координационной сферы. При разупорядочении нарушается порядок в расположении дивакансий, но само разбиение на дивакансии может сохраниться. Физически такое представление оправдано тем, что наличие в нестехиометрическом соединении двух смежных вакансий энергетически невыгодно и их не должно быть не только в упорядоченной, но и в неупорядоченной фазе.

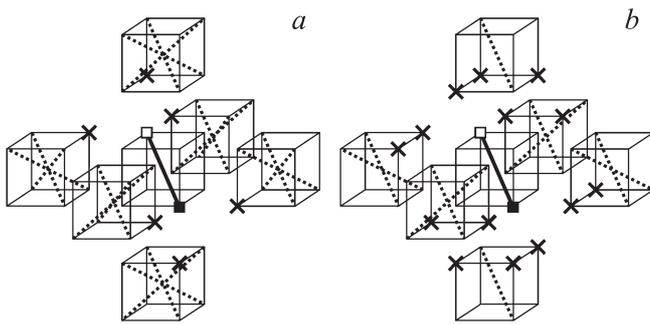
Следующий важный момент, на который необходимо обратить внимание, — условие гомогенности в расположении вакансий по всему объему неупорядоченной фазы. Для его соблюдения удобно использовать кластерный подход к описанию кристаллической структуры. Базисную структуру $B1$ монооксида титана можно представить в виде совокупности несоприкасающихся друг с другом кубических кластеров (рис. 1). Каждый такой кластер представляет собой $1/8$ часть элементарной

ячейки структуры $B1$. Расположение узлов металлической и неметаллической подрешеток во всех кластерах идентично. Расстояние между соседними кластерами вдоль направлений $[100]_{B1}$, $[010]_{B1}$ и $[001]_{B1}$ равно длине ребра кластера. Таким образом, между двумя соседними кластерами может поместиться ровно один кластер. Длина ребра кластера равна радиусу первой координационной сферы, длина диагонали грани — радиусу второй координационной сферы, а длина диагонали кластера — радиусу третьей координационной сферы.

Описанное представление структуры $B1$ позволяет моделировать разнообразные типы атомных структур неупорядоченных фаз с учетом ближнего порядка в зависимости от ряда условий:

- 1) типа дивакансии;
- 2) количества кластеров, в которых помещается дивакансия;
- 3) возможностью размещения дивакансий между кластерами;
- 4) количества дивакансий в кластере;
- 5) ограничений на ориентацию дивакансий в кластерах;
- 6) ограничений на ориентацию ближайших и отдаленных дивакансий относительно друг друга;
- 7) ограничений на количество допустимых вакансий в радиусе n -й координационной сферы от произвольно выбранной вакансии, входящей в дивакансию.

Отметим, что все эти условия взаимосвязаны между собой, а задание определенного правила на размещение вакансий в соответствии с указанными условиями еще не гарантирует, что структура, регламентированная предложенным правилом, может реализоваться. Если даже она реализуется, то не обязательно будет обладать только ближним порядком. Не исключен вариант, при котором в структуре будет присутствовать и ближний, и дальний порядок. Кроме того, вводимые ограничения могут существенно ограничить максимально возможную концентрацию вакансий в соединении. В качестве иллюстрации рассмотрим такой пример. Пусть в кластере может размещаться только одна пара вакансий на его диагонали (рис. 2, a). Ограничений на ориентацию дивакансии в кластере не установлено, т.е. вакансии могут равновероятно занять концы любой из четырех его диагоналей. Ограничений на ориентацию дивакансий относительно друг друга также не установлено, т.е. ориентация дивакансии в выбранном кластере не должна зависеть от ориентаций другой дивакансии в любом из кластеров. В действительности же это условие не может быть выполнено, так как появление вакансии в некотором узле кластера приводит к запретам на вакансии во всех тех узлах соседних кластеров, которые расположены на расстоянии первой координационной сферы от введенных вакансий. В противном случае структуру следовало бы моделировать из пар, в которых расстояние между вакансиями равно радиусу первой, а не третьей координационной сферы. Как следствие, в смежных кластерах пара вакансий может размещаться



- Vacancy of metal sublattice
- Vacancy of nonmetal sublattice
- × Prohibition of vacancy

Рис. 2. Пример заполнения кластера и шести смежных с ним кластеров вакансиями. Введено правило, что в каждом кластере может размещаться одна пара вакансий металл–неметалл, причем расстояние между любой вакансией металла и любой вакансией неметалла не меньше радиуса первой координационной сферы. Появление вакансии титана в случайно выбранном узле центрального кластера автоматически приводит к появлению вакансии кислорода на противоположном конце диагонали данного кластера и запретов на вакансию в тех узлах соседних кластеров, которые расположены на расстоянии первой координационной сферы от введенных вакансий. Как следствие, в смежных кластерах пара вакансий может размещаться не на любой из четырех, а только на любой из трех диагоналей, обозначенных пунктирной линией (случай *a*). Если ввести дополнительный запрет на вакансии во второй координационной сфере, то число разрешенных диагоналей уменьшается до двух или одной (случай *b*).

не на любой из четырех, а только на любой из трех диагоналей, обозначенных пунктирными линиями на рис. 2. Если ввести дополнительный запрет на вакансии во второй координационной сфере, то число разрешенных диагоналей уменьшается до двух или одной (рис. 2, *b*). Не исключено, что при достаточной концентрации вакансий в структуре может возникнуть дальний порядок вследствие появления закономерностей в ориентации дивакансий.

Для доказательства адекватности вводимых правил размещения вакансий по узлам базисной структуры предлагаемый подход следует использовать в совокупности с методом компьютерного моделирования, когда возможность реализации правил и ограничений проверяется непосредственным построением виртуальных кристаллов и расчетом их структурных характеристик. В качестве наиболее наглядной характеристики структуры, по которой можно судить о наличии в ней ближнего и дальнего порядка, удобно использовать теоретические спектры рентгеновской дифракции. Введение вакансий в структуру приведет к возникновению диффузного фона [31] на рентгенограммах. Индикатором ближнего порядка будут служить вариации диффузного фона, а о дальнем порядке будут свидетельствовать сверхструктурные рефлексы. Отметим, что сверхструк-

турные рефлексы в данном случае могут возникнуть только вследствие трансляционного дальнего порядка, так как образование квазикристаллов исключено вследствие симметрии базисной структуры $B1$. Расчет рентгенограмм кристаллов M_xX_z с ближним порядком в работе осуществлен методом прямого суммирования по формуле Дебая

$$I(\theta) = N_M f_M^2(\theta) + N_X f_X^2(\theta) + 2 \sum_{i=2}^M \sum_{j=1}^{i-1} f_j(\theta) f_i(\theta) \frac{\sin(C \sin \theta \cdot R_{ij})}{C \sin \theta \cdot R_{ij}}, \quad (1)$$

где I — интенсивность рассеяния; θ — угол дифракции; N_M, N_X — соответственно количество атомов металла и неметалла в кристалле; N — общее количество атомов в кристалле; f_i и f_j — атомные факторы рассеяния [32] атомов с номерами i и j (f_M или f_X); R_{ij} — расстояние между атомами i и j ; C — постоянная. Величины f_M, f_X и R_{ij} определяют химическую индивидуальность соединения. При расчетах всех спектров принято, что $R_{ij} = 400$ pm, а в качестве значений величин f_M и f_X использованы атомные факторы рассеяния титана и кислорода соответственно [32]. Длина волны рентгеновского излучения принята равной 154.18 pm (K_α -линия меди).

Эффекты ближнего и дальнего порядка на рентгенограммах, рассчитанных по формуле (1), можно исследовать, если кристалл имеет достаточные размеры, чтобы осцилляции, имеющие место при малых углах дифракции, не препятствовали разрешению возможных сверхструктурных рефлексов. Периоды сверхструктур, образующиеся при появлении дальнего порядка, могут в несколько раз превышать период базисной структуры, поэтому при малых размерах кристаллов дальний порядок невозможно будет идентифицировать. Поскольку указанные ограничения невозможно устранить на стандартных персональных компьютерах, в работе использовались высокопроизводительные компьютеры. Расчеты по формуле (1) были проведены на суперкомпьютере „Уран“ Института математики и механики УрО РАН. Виртуальные кристаллы имели форму шара и содержали около 10^6 узлов базисной структуры. Шаг по углу рассеяния 2θ составлял 0.04 deg. В последующих разделах рассмотрены результаты моделирования и расчетов для случая парных корреляций между вакансиями в различных координационных сферах.

3. Первая координационная сфера

Первая координационная сфера соответствует ребру кластера. Предположим, что в каждом кластере может размещаться только одна пара вакансий, при этом каждая вакансия имеет ровно одну соседнюю вакансию на расстоянии первой координационной сферы. В данном случае это означает, что пары являются изолированными

друг от друга. Неупорядоченная структура, соответствующая указанным ограничениям, схематически изображена на рис. 3.

Основным параметром модели является концентрация кластеров с вакансиями N_c , которая в свою очередь определяется концентрацией вакансий $(1-x)$ в подрешетке металла (или равной ей концентрацией вакансий в подрешетке неметалла) по формуле

$$N_c = (1 - x) 4, \quad (2)$$

где 4 — количество узлов подрешетки в кластере. Очевидно, что x не меньше $3/4$, а в предельном случае в каждом кластере будет содержаться по одной дивакансии. Но ввиду ограничений на количество вакансий в первой координационной сфере предельный случай может и не реализоваться, так как в структуре могут образоваться кластеры, в которых вследствие введенных запретов не удастся разместить ни одной дивакансии. Для поиска граничной концентрации вакансий $(1-x)$, которую еще возможно сгенерировать и при которой в структуре будет присутствовать только ближний порядок без возникновения дальнего порядка, было проведено компьютерное моделирование структуры и рассчитаны рентгенограммы по формуле (1).

На рис. 4 линией 1 обозначена теоретическая зависимость концентрации вакансий в одной из подрешеток, определяемая формулой (2) и справедливая при отсутствии ограничений на ближайшее окружение вакансий, а линией 2 обозначена аналогичная зависимость, полученная по результатам компьютерного моделирования и учитывающая условие изолированности дивакансий. Отклонение от теоретической концентрации имеет место уже при $N_c = 0.42$. Оно составляет 0.04%.

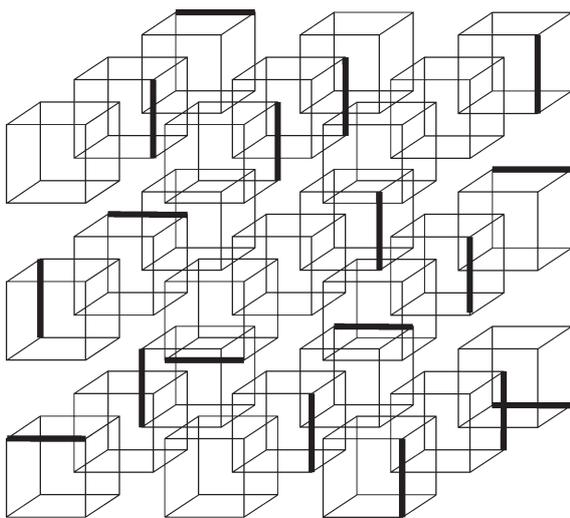


Рис. 3. Предлагаемое распределение пар вакансий в базисной структуре $B1$ в случае, когда каждая вакансия металлической подрешетки имеет только одну соседнюю вакансию неметаллической подрешетки в первой координационной сфере. Пары вакансий металл–неметалл обозначены жирными линиями.

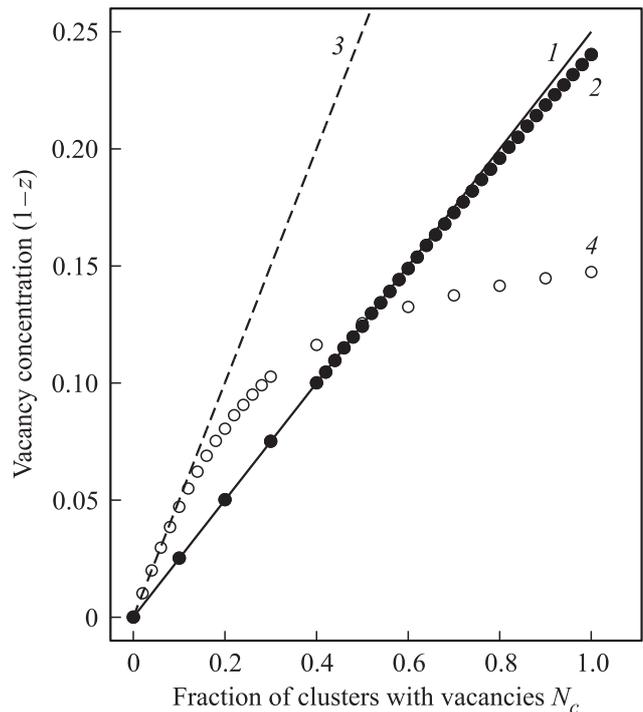


Рис. 4. Зависимость фактической концентрации вакансий в неметаллической подрешетке базисной структуры $B1$ модельных кристаллов от желаемой доли кластеров с вакансиями N_c . Данные 1 и 2 характеризуют модель, предложенную для первой координационной сферы (вакансии металлической и неметаллической подрешеток), 3 и 4 — для второй сферы (вакансии только в неметаллической подрешетке). Зависимость 1 соответствует случаю, когда не установлено ограничений на ближайшее окружение вакансий, входящих в пару, линия 2 — зависимость, построенная для изолированных дивакансий, линии 3 и 4 представляют соответствующие зависимости для корреляций во второй координационной сфере.

При $N_c = 1.00$ разница между теоретической и фактической концентрацией равна 0.98%, т.е. максимально достижимая концентрация вакансий для данной модели равна 24.02%. Значения предельных концентраций для рассмотренных в работе структурных моделей представлены в табл. 1. В действительности концентрация вакансий в соединениях, имеющих эквиатомный состав, не превышает 16.7% [1–3], что формально позволяет рассматривать описанную выше модель как одну из возможных моделей ближнего порядка. Но, по-видимому, она не является энергетически выгодной. Так, во всех известных сверхструктурах ближайшее расстояние между металлической и неметаллической вакансией равно радиусу третьей координационной сферы.

Спектры рентгеновского рассеяния, рассчитанные для рассматриваемой модели при различных концентрациях вакансий, представлены на рис. 5, а. О существовании ближнего порядка свидетельствуют вариации диффузного фона, которые увеличиваются с ростом концентрации вакансий. Даже при максимально возможной концентрации в спектре не обнаружено сверхструктурных

Таблица 1. Предельные концентрации вакансий для рассмотренных структурных моделей

Особенности модели	Концентрация металлических вакансий ($1-x$)	Концентрация неметаллических вакансий ($1-z$)
Изолированные пары вакансий металл–неметалл, расстояние в паре равно радиусу первой координационной сферы	0.2402	0.2402
Изолированные пары вакансий металл–неметалл, расстояние между вакансиями в паре равно радиусу третьей координационной сферы	0.1117	0.1117
Изолированные пары вакансий неметалл–неметалл, расстояние между вакансиями в паре равно радиусу второй координационной сферы	0	0.1474
Изолированные пары вакансий неметалл–неметалл, расстояние между вакансиями в паре равно радиусу четвертой координационной сферы	0	0.1124
Неизолированные пары вакансий металл–неметалл, расстояние между вакансиями в паре равно радиусу первой координационной сферы	0.2500	0.2500
Неизолированные пары вакансий металл–неметалл, расстояние между вакансиями в паре равно радиусу третьей координационной сферы	0.2312	0.2312
Неизолированные пары вакансий неметалл–неметалл, расстояние между вакансиями в паре равно радиусу второй координационной сферы	0	0.5000
Неизолированные пары вакансий неметалл–неметалл, расстояние между вакансиями в паре равно радиусу четвертой координационной сферы	0	0.1582

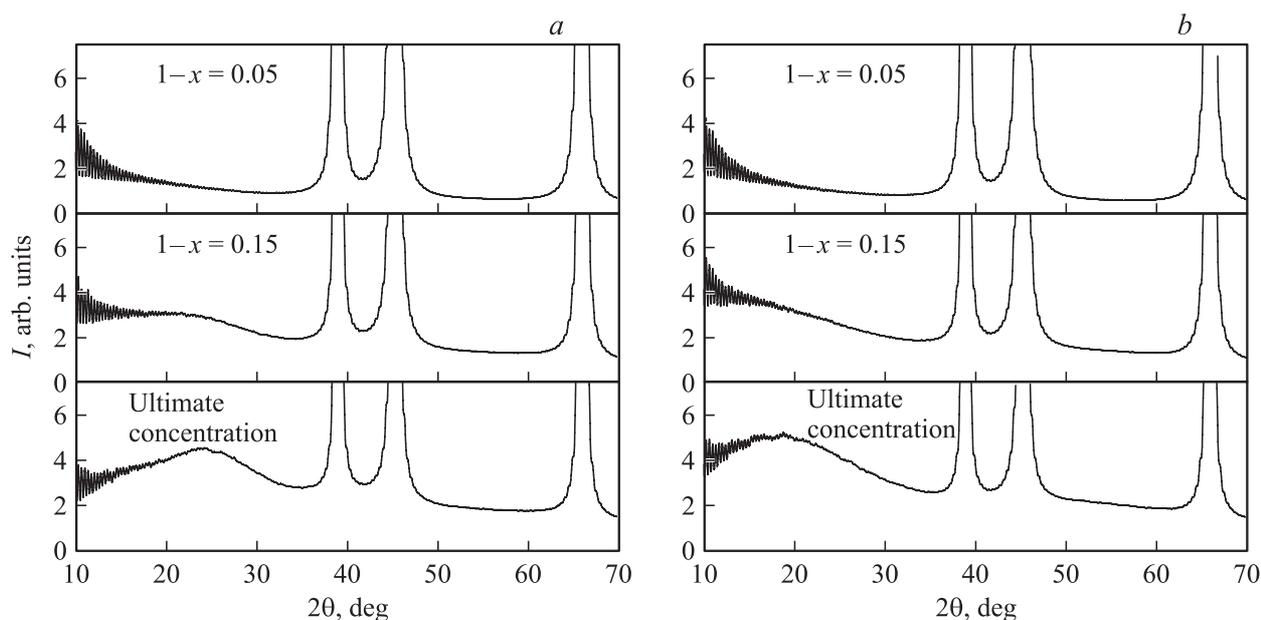


Рис. 5. Рентгенограммы, рассчитанные по формуле Дебая для структуры, моделируемой из дивакансий, расстояние между вакансиями в которых равно радиусу первой координационной сферы. Спектры на части *a* рассчитаны для случая, когда каждая вакансия имеет ровно одну соседнюю вакансию в первой координационной сфере (изолированные пары). Спектры на части *b* соответствуют ситуации, когда не установлено ограничений на число ближайших соседей в первой координационной сфере. Расчеты проведены при различных концентрациях $1-x = 1-z$.

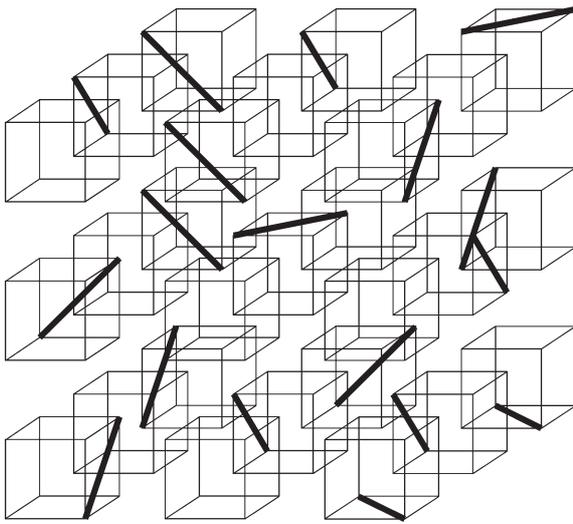


Рис. 6. Предлагаемое распределение пар вакансий в базисной структуре $B1$ в случае, когда каждая вакансия имеет только одну соседнюю вакансию во второй координационной сфере. Пары вакансий неметалл–неметалл обозначены жирными линиями.

рефлексов, т.е. во всех случаях дальний порядок, обусловленный возможным упорядочением в ориентациях дивакансий, отсутствовал. Тем не менее при $N_c = 1.00$ обнаружены локальные неоднородности фона, которые могут быть объяснены неоднородным распределением пар вакансий в отдельных областях кристалла или неоднородным распределением ориентаций пар вакан-

сий в кластерах. Отметим также, что условие наличия дивакансий только в кластерах, а не между ними, предполагает дальний порядок, так как сами кластеры распределены в структуре упорядоченно. Но ввиду специфического размера кластеров (в целое число раз меньше элементарной ячейки базисной структуры) и способов их расположения этот дальний порядок связан исключительно с симметрией базисной структуры $B1$ и может сказаться только на интенсивности структурных рефлексов. Новые диффузные отражения в спектре не появляются.

На рис. 5, *b* показаны рассчитанные рентгенограммы для случая, когда каждая вакансия может иметь более одной вакансии на расстоянии первой координационной сферы, т.е. дивакансии не обязательно являются изолированными. Форма вариации диффузного фона при этом изменилась: максимум интенсивности в случае предельной концентрации сместился с 23.6 до 17.7 deg. Обратим внимание, что форма спектра существенно зависит и от концентрации вакансий. Максимум диффузного фона начинает проявляться лишь при сравнительно высоких концентрациях.

4. Вторая координационная сфера

Вторая координационная сфера соответствует диагонали грани кластера. В простейшем случае дивакансии следует располагать по аналогии с описанной выше моделью: в каждом кластере размещать только одну пару вакансий и ввести запрет на существование двух и более соседних вакансий на расстоянии второй координаци-

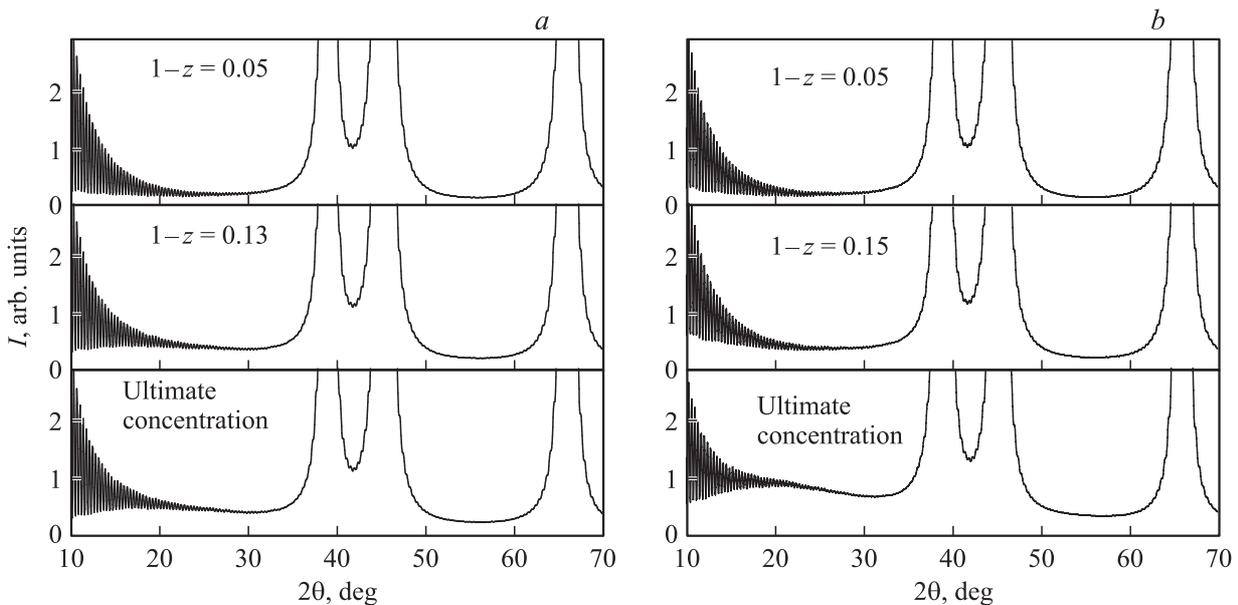


Рис. 7. Рентгенограммы, рассчитанные по формуле Дебая для структуры, моделируемой из дивакансий, расстояние между вакансиями в которых равно радиусу второй координационной сферы. Спектры на части *a* рассчитаны для случая, когда каждая вакансия имеет ровно одну соседнюю вакансию во второй координационной сфере (изолированные пары). Спектры на части *b* соответствуют ситуации, когда не установлено ограничений на число ближайших соседей во второй координационной сфере. Расчеты проведены при различных концентрациях $1-z$.

онной сферы от любой выбранной вакансии. Структура, соответствующая данным правилам, изображена на рис. 6. В отличие от предыдущей модели в пару входят вакансии только одного сорта, поэтому формула (2) преобразуется к виду

$$N_c = (1 - x) 2. \quad (3)$$

Зависимости теоретически возможной (при отсутствии описанных выше ограничений) и фактически достижимой (с учетом ограничений) концентрации вакансий от желаемой концентрации кластеров с вакансиями N_c представлены на рис. 4 линиями 3 и 4 соответственно. Неравенство концентраций возникает уже при $N_c = 0.06$, т.е. при гораздо меньших значениях параметра N_c , чем в рассмотренной ранее модели. Это объясняется большим количеством запретов, возникающих в подрешетке при рассмотрении второй координационной сферы. Максимально возможная концентрация вакансий составляет 14.74%, т.е. рассматриваемая модель непригодна для описания структур неупорядоченных фаз нестехиометрических соединений с составом $y > 0.8526$. Предельная концентрация становится равной 50%, если устранить запреты на существование более одной соседней вакансии на расстоянии второй координационной сферы от любой другой вакансии. В обоих случаях модель соответствует притяжению вакансий, т.е. в структуре все вакансии одной подрешетки имеют хотя бы одну смежную вакансию.

Рассчитанные спектры рентгеновского рассеяния в случае изолированных и неизолированных пар вакансий

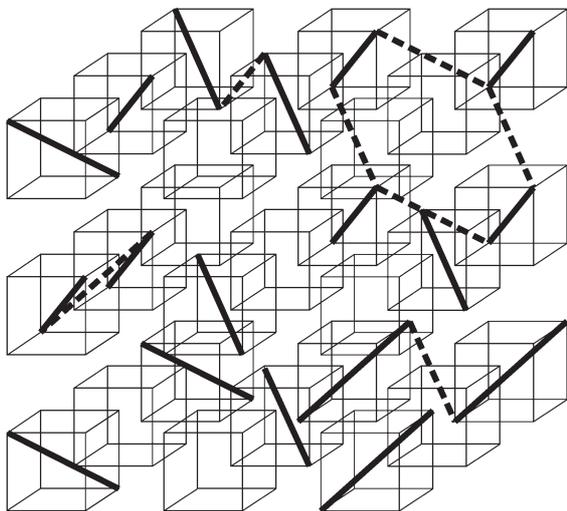


Рис. 8. Моделирование неупорядоченной структуры из дивакансий металл–неметалл, расстояние между вакансиями в которых равно радиусу третьей координационной сферы. Каждая вакансия не имеет ни одной соседней вакансии в первой координационной сфере, но может иметь более одной соседней вакансии в третьей координационной сфере. Количество вакансий во второй координационной сфере не регламентируется. Сплошными линиями обозначены дивакансии, размещаемые в кластерах, штриховыми — дивакансии, образующиеся между кластерами.

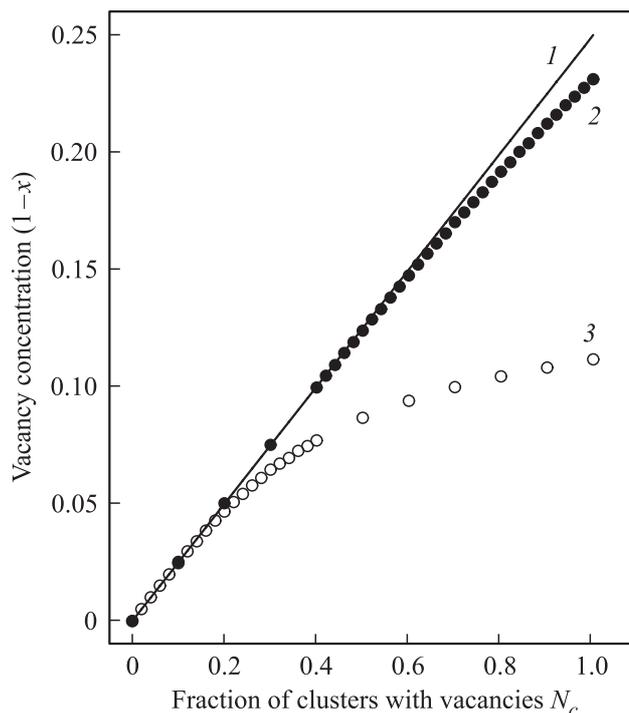


Рис. 9. Зависимость фактической концентрации металлических вакансий (и равной ей концентрации неметаллических вакансий) в структуре B1 от желаемой доли кластеров с вакансиями N_c . Расчеты выполнены для структур, моделируемых из дивакансий металл–неметалл, расстояние между вакансиями в которых равно радиусу третьей координационной сферы. Линия 1 соответствует теоретической зависимости, описываемой формулой (2). Данные 2 учитывают запрет на присутствие соседних вакансий в первой координационной сфере, а данные 3 — дополнительный запрет для вакансий иметь более одной соседней вакансии в третьей координационной сфере.

представлены на рис. 7, а и b соответственно. Величина диффузного фона, а также его вариаций в обоих случаях меньше, чем в рассмотренном ранее случае. Это объясняется тем, что вакансии присутствуют только в одной из подрешеток структуры B1.

5. Третья координационная сфера

Третья координационная сфера соответствует диагонали кластера. Модель неупорядоченной структуры, в которой пары вакансий размещаются по диагоналям, изображена на рис. 8. Если установить запрет для каждой вакансии иметь более одной соседней вакансии на расстоянии третьей координационной сферы, то предельная концентрация, которую удастся получить, равна 11.17% (рис. 9). Поэтому такая модель не может реализоваться в неупорядоченных фазах монооксидов ванадия и титана, концентрация вакансий в которых достигает 15–16%. Если устранить запреты, то предельная концентрация возрастает до 23.12%, и модель становится приемлемой. Рентгенограммы для обоих случаев при различной кон-

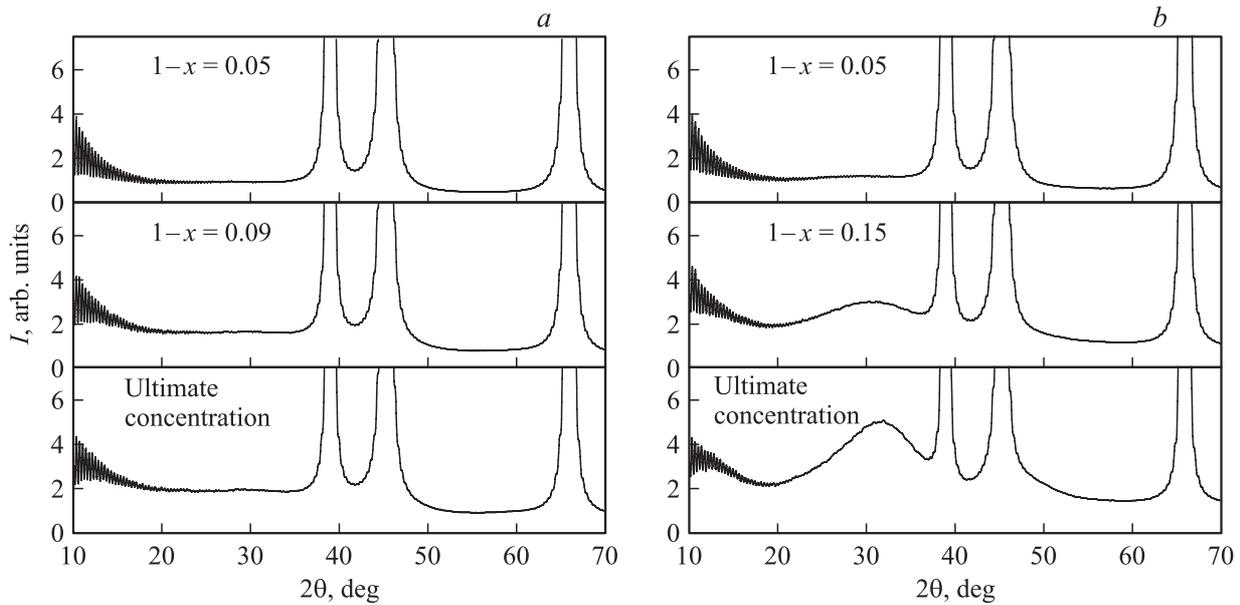


Рис. 10. Рентгенограммы, рассчитанные по формуле Дебая для структуры, моделируемой из дивакансий, расстояние между вакансиями в которых равно радиусу третьей координационной сферы. Рентгенограммы на части *a* рассчитаны для случая, когда каждая вакансия имеет ровно одну соседнюю вакансию в третьей координационной сфере (изолированные пары). Рентгенограммы на части *b* соответствуют ситуации, когда не установлено ограничений на число ближайших соседей в третьей координационной сфере. Расчеты проведены для различных концентраций при условии $1-x = 1-z$.

центрации вакансий представлены на рис. 10, *a* и *b*. Для спектра, соответствующего модели, в которой устранены запреты (рис. 10, *b*), характерно наличие максимума и минимума диффузного фона. В спектре, относящемся к модели с запретами (рис. 10, *a*), отсутствуют максимумы и минимумы. Отметим, что по характерным особенностям формы спектров легко удастся отличить модели с парными корреляциями в третьей координационной сфере от моделей с парными корреляциями в первой координационной сфере, так как в последнем случае спектры имеют только максимум диффузного фона.

6. Четвертая координационная сфера

Радиус четвертой координационной сферы равен удвоенной длине ребра кластера, т.е. превышает его размеры. Однако формально можно оставить привязку каждой пары вакансий к своему кластеру и применить те же правила построения структуры, что и в описанных выше моделях. Как и при рассмотрении второй координационной сферы, в дивакансию будут входить только вакансии неметаллической подрешетки. Предельно достижимая концентрация вакансий для модели с изолированными парами равна 11.24%, для модели, в которой устранено ограничение на количество соседних вакансий в четвертой координационной сфере, она составляет 15.82%. Рассчитанные рентгенограммы для обоих случаев представлены на рис. 11. Спектры различаются положением и величиной максимума диффузного фона.

Модель с парными корреляциями в четвертой координационной сфере является альтернативой модели

со смежными вакансиями во второй координационной сфере. Формально можно считать, что она соответствует случаю отталкивания вакансий. В то же время нет оснований полагать, что в реальных структурах „отталкивающиеся“ вакансии объединяются в пары с длиной, равной радиусу четвертой координационной сферы. В упорядо-

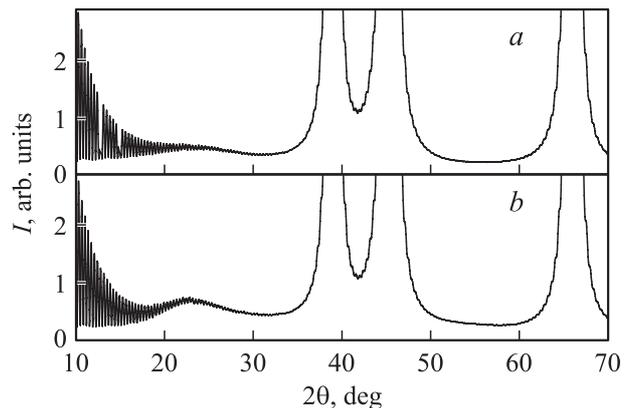


Рис. 11. Рентгенограммы, рассчитанные по формуле Дебая для структуры, моделируемой из дивакансий, расстояние между вакансиями в которых равно радиусу четвертой координационной сферы. Спектр на части *a* рассчитан для случая, когда каждая вакансия имеет ровно одну соседнюю вакансию в четвертой координационной сфере (изолированные пары). Спектр на части *b* соответствует ситуации, когда не установлено ограничений на число ближайших соседей в четвертой координационной сфере. Оба спектра рассчитаны для максимально возможной концентрации вакансий (табл. 1).

ченных сверхструктурах типа M_6X_5 , соответствующих составу $MX_{0.83}$ и характерных для карбидов переходных металлов V группы, таких пар нет [1–3]. Исследование ближнего порядка в неупорядоченном карбиде ниобия методом ядерного магнитного резонанса [33] показало, что рассматриваемые пары могут присутствовать, но их количество ограничено. Более важной закономерностью, свойственной карбидам металлов V группы, является отсутствие смежных вакансий, поэтому ближний порядок в первом приближении целесообразно моделировать, учитывая только запрет на вакансии во второй координационной сфере, без объединения вакансий в пары в более далеких координационных сферах. Предельная концентрация вакансий в этом случае составит 15.56%, т.е. близка к таковой для состава $MX_{0.83}$. Что касается карбидов металлов IV группы, то для них возможно упорядочение по типам сверхструктур M_3X_2 (состав $MX_{0.67}$) и M_2X (состав $MX_{0.50}$) [1–3]. Такие сверхструктуры могут быть построены из дивакансий, в которых расстояние между вакансиями равно радиусу второй координационной сферы. Поэтому объединение вакансий в пары в этом случае оправдано. Кроме того, карбидам металлов IV группы свойственна более широкая область гомогенности по сравнению с карбидами V группы, что также свидетельствует в пользу модели притяжения вакансий. Для нитридов подобная закономерность неочевидна. Согласно расчетам [34], в нитриде титана TiN_y упорядочение вакансий может происходить как по типам сверхструктур M_2X и M_3X_2 , так и по типу сверхструктуры M_6X_5 , поэтому выбор корреляций при моделировании неупорядоченных фаз должен определяться составом соединения. Однако ситуация осложняется тем, что экспериментально получена только одна упорядоченная фаза Ti_2N (пространственная группа $I4_1/amd$) с узкой областью гомогенности [35]. Для нитрида ванадия VN_y известна тетрагональная упорядоченная фаза $V_{32}N_{26}$ (пространственная группа $P4_2/nmc$), которая предполагает существование смежных вакансий азотной подрешетки [36,37]. Упорядочение в нитриде ниобия NbN_y происходит по типу тетрагональной сверхструктуры Nb_4N_3 [1–3,38], для которой характерно отсутствие смежных вакансий во второй координационной сфере. По сведениям [1–3] в нитриде ниобия вблизи стехиометрического состава помимо вакансий в подрешетке азота могут существовать вакансии в металлической подрешетке, поэтому при моделировании неупорядоченной структуры следует учитывать первую и третью координационные сферы. Упорядочение вакансий в других нитридах не обнаружено.

7. Вакансионные кластеры

Представление базисной структуры $B1$ в виде элементарных кубических кластеров (рис. 1) позволяет рассматривать не только парные, но и многочастичные корреляции между вакансиями, т.е. моделировать структуру не с помощью дивакансий, а посредством

размещения в структуре вакансионных кластеров, в которые могут входить вакансии как одного, так и двух сортов. Если располагать вакансии только в элементарных кубических кластерах, то в расположении кластеров будет наблюдаться дальний порядок, обусловленный симметрией базисной структуры, который может оказать влияние лишь на интенсивности структурных рефлексов на рентгенограммах. При отсутствии ограничений на взаимное расположение вакансионных кластеров относительно друг друга ближний порядок будет обусловлен только тем фактом, что каждая из вакансий в структуре обязательно входит в состав какого-либо вакансионного кластера. Хотя вариант устойчивых многочастичных корреляций заслуживает внимания, но структуру большинства неупорядоченных фаз целесообразно моделировать, учитывая только парные корреляции, так как сверхструктуры упорядоченных фаз затруднительно описать с помощью вакансионных кластеров. Примером сверхструктуры, построенной из вакансионных кластеров, является кристаллическая структура упорядоченной фазы $V_{52}O_{64}$ монооксида ванадия [39] с вакансиями в металлической подрешетке, но группировка вакансий в кластеры в этом случае сопровождается перемещением некоторых атомов ванадия в тетраэдрические междоузлия базисной структуры.

8. Параметры ближнего порядка

Для характеристики структуры часто используют параметры ближнего порядка замещения, определяемые выражением [1–3]

$$\alpha_{V-A}^{cs} = 1 - \frac{P_{V-A}^{cs}}{C_V C_A}, \quad (4)$$

где V, A — тип вакансии и сорт атома, C_V и C_A — их концентрации в кристалле, P_{V-A}^{cs} — вероятность образования пары $V-A$ (вакансия–атом) в рассматриваемой координационной сфере с номером cs . В случае неупорядоченного состояния кристалла, т.е. когда все параметры дальнего порядка и корреляции в расположении атомов равны нулю, произведение $C_V C_A$ равно вероятности P_{V-A}^{cs} образования пары $V-A$, а значит, параметр ближнего порядка равен нулю: $\alpha_{V-A}^{cs} = 0$. Если $\alpha_{V-A}^{cs} < 0$, в структуре имеется избыток пар по сравнению с неупорядоченной структурой, а если $\alpha_{V-A}^{cs} > 0$ — недостаток.

Рассчитанные значения параметров ближнего порядка для первых трех координационных сфер в структурных моделях, основанных на парных корреляциях между разнотипными вакансиями, представлены в табл. 2, а в табл. 3 приведены значения параметров ближнего порядка для случая, когда вакансии имеются только в неметаллической подрешетке. Параметры ближнего порядка существенно зависят как от концентрации вакансий, так и от вида парной корреляции, использованной для построения модели. Наиболее существенное

Таблица 2. Параметры ближнего порядка для различных моделей структуры неупорядоченных фаз с равным количеством вакансий в металлической и неметаллической подрешетках базисной структуры $B1$

Концентрация вакансий ($1 - x = 1 - z$)	Параметр ближнего порядка	Модель для первой координационной сферы		Модель для третьей координационной сферы	
		Изолированные пары вакансий металл-неметалл	Возможность объединения пар вакансий металл-неметалл	Изолированные пары вакансий металл-неметалл	Возможность объединения пар вакансий металл-неметалл
0.05	$\alpha_{M-V_X}^I$	0.1226	0.1487	-0.0539	-0.0528
	$\alpha_{X-V_M}^I$	0.1226	0.1488	-0.0529	-0.0529
	$\alpha_{M-V_M}^{II}$	-0.0197	-0.0134	0.0113	-0.0031
	$\alpha_{X-V_X}^{II}$	-0.0201	-0.0137	0.0091	-0.0029
	$\alpha_{M-V_X}^{III}$	-0.0011	-0.0073	0.0772	0.1314
	$\alpha_{X-V_M}^{III}$	-0.0012	-0.0069	0.0794	0.1313
0.15	$\alpha_{M-V_X}^I$	0.0209	0.1074	-	-0.1727
	$\alpha_{X-V_M}^I$	0.0209	0.1075	-	-0.1731
	$\alpha_{M-V_M}^{II}$	-0.0504	-0.0437	-	-0.0044
	$\alpha_{X-V_X}^{II}$	-0.0500	-0.0440	-	-0.0041
	$\alpha_{M-V_X}^{III}$	0.0084	-0.0219	-	0.1383
	$\alpha_{X-V_M}^{III}$	0.0079	-0.0214	-	0.1379
Предельная	$\alpha_{M-V_X}^I$	-0.0969	0.0554	-0.1260	-0.3009
	$\alpha_{X-V_M}^I$	-0.0969	0.0554	-0.1260	-0.3002
	$\alpha_{M-V_M}^{II}$	-0.0647	-0.0830	0.0182	0.0074
	$\alpha_{X-V_X}^{II}$	-0.0644	-0.0830	0.0181	0.0067
	$\alpha_{M-V_X}^{III}$	0.0260	-0.0416	0.0153	0.1385
	$\alpha_{X-V_M}^{III}$	0.0261	-0.0415	0.0147	0.1392

Таблица 3. Параметры ближнего порядка для различных моделей структуры неупорядоченных фаз с вакансиями в неметаллической подрешетке базисной структуры $B1$

Концентрация вакансий ($1 - z$)	Параметр ближнего порядка	Модель для второй координационной сферы		Модель для четвертой координационной сферы	
		Изолированные пары вакансий неметалл-неметалл	Возможность объединения пар вакансий неметалл-неметалл	Изолированные пары вакансий неметалл-неметалл	Возможность объединения пар вакансий неметалл-неметалл
0.05	$\alpha_{M-V_X}^I$	-0.0001	0.0000	-0.0001	-0.0007
	$\alpha_{X-V_M}^I$	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
	$\alpha_{M-V_M}^{II}$	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
	$\alpha_{X-V_X}^{II}$	0.0339	0.0737	-0.0533	-0.0558
	$\alpha_{M-V_X}^{III}$	-0.0001	0.0000	-0.0002	-0.0021
	$\alpha_{X-V_M}^{III}$	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
0.15	$\alpha_{M-V_X}^I$	-	0.0002	-	-0.0018
	$\alpha_{X-V_M}^I$	-	1.0000	-	1.0000
	$\alpha_{M-V_M}^{II}$	-	1.0000	-	1.0000
	$\alpha_{X-V_X}^{II}$	-	0.0547	-	-0.1812
	$\alpha_{M-V_X}^{III}$	-	0.0006	-	-0.0052
	$\alpha_{X-V_M}^{III}$	-	1.0000	-	1.0000
Предельная	$\alpha_{M-V_X}^I$	-0.0001	0.0001	-0.0001	-0.0017
	$\alpha_{X-V_M}^I$	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
	$\alpha_{M-V_M}^{II}$	1.0000	1.0000	1.0001	1.0000
	$\alpha_{X-V_X}^{II}$	-0.0750	-0.0828	-0.1271	-0.1919
	$\alpha_{M-V_X}^{III}$	0.0002	0.0003	-0.0007	-0.0051
	$\alpha_{X-V_M}^{III}$	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

Таблица 4. Полная энергия соединений, рассчитанная для различных структурных моделей

Соединение	Структурная модель	Полная энергия в расчете на одну формульную единицу, eV
TiO _{1.0}	Статистическое размещение вакансий	-2023.25 ± 0.04
	Изолированные пары вакансий металл-неметалл, расстояние между вакансиями в паре равно радиусу первой координационной сферы	-2023.21 ± 0.03
	Неизолированные пары вакансий металл-неметалл, расстояние между вакансиями в паре равно радиусу третьей координационной сферы	-2023.35 ± 0.02
VO _{1.0}	Статистическое размещение вакансий	-2390.26 ± 0.05
	Изолированные пары вакансий металл-неметалл, расстояние между вакансиями в паре равно радиусу первой координационной сферы	-2390.16 ± 0.06
	Неизолированные пары вакансий металл-неметалл, расстояние между вакансиями в паре равно радиусу третьей координационной сферы	-2390.43 ± 0.05
TiC _{2/3}	Статистическое размещение вакансий	-1696.11 ± 0.01
	Неизолированные пары вакансий неметалл-неметалл, расстояние между вакансиями в паре равно радиусу второй координационной сферы	-1696.13 ± 0.01
NbC _{5/6}	Статистическое размещение вакансий	-1740.43 ± 0.01
	Неизолированные пары вакансий неметалл-неметалл, расстояние между вакансиями в паре равно радиусу второй координационной сферы	-1740.42 ± 0.01
	Неизолированные пары вакансий неметалл-неметалл, расстояние между вакансиями в паре равно радиусу четвертой координационной сферы	-1740.41 ± 0.01

расхождение между значениями параметров для моделей с вакансиями в двух подрешетках наблюдается для первой и третьей координационных сфер. В случае моделей, предложенных для описания размещения вакансий в неметаллической подрешетке, напротив, наибольшее расхождение наблюдается для второй координационной сферы. При этом, так как металлические вакансии отсутствуют, значения параметров $\alpha_{X-V_M}^I$, $\alpha_{M-V_M}^{II}$ и $\alpha_{X-V_M}^{III}$ всегда равны единице.

9. Влияние ближнего порядка на энергию неупорядоченных фаз

В неупорядоченных фазах должна реализоваться только та модель ближнего порядка, при которой свободная энергия соединения минимальна. Свободная энергия F определяется выражением

$$F = E - TS, \quad (5)$$

где E — внутренняя энергия, T — температура, S — энтропия. Энергия E упорядоченных фаз меньше энергии неупорядоченных фаз, поэтому при достаточно низких

температурах, когда вклад слагаемого TS в свободную энергию мал, энергетически выгодными являются упорядоченные фазы. При температурах выше температуры фазового перехода порядок-беспорядок энергетически выгодными становятся неупорядоченные фазы вследствие вклада конфигурационной энтропии, обусловленной неупорядоченным расположением вакансий. Очевидно, что конфигурационная энтропия неупорядоченной фазы с ближним порядком меньше конфигурационной энтропии в случае статистического расположения вакансий. Поэтому для оценки приемлемости модели следует ограничиться расчетом энергии E .

В работе проведены *ab initio* квантово-механические расчеты полной энергии методом сверхъядерки [25]. Сверхъядерка получена путем двукратных трансляций элементарной ячейки упорядоченной моноклинной фазы Ti₂O₅ вдоль кристаллографических направлений a и b [27] и содержит 96 узлов базисной структуры $B1$. Такая же сверхъядерка использована в работах [13,24,40–42] для учета нестехиометрии и дальнего порядка при расчетах полной энергии различных модификаций монооксида титана. В данном случае вакансии в сверхъядерке следует располагать так, чтобы учесть

требования, приводящие к появлению ближнего порядка. Подробности квантово-механических расчетов описаны в [13,24,40–42].

В табл. 4 представлены результаты расчета полной энергии, приходящейся на одну формульную единицу MX_y , для монооксидов титана $TiO_{1.0}$ и ванадия $VO_{1.0}$ с вакансиями в металлической и неметаллической подрешетках, а также для монокарбидов титана $TiC_{2/3}$ и ниобия $NbC_{5/6}$ с вакансиями в неметаллической подрешетке. Для монооксидов ванадия и титана рассмотрена структурная модель статистического распределения вакансий, а также модели ближнего порядка, реализованные за счет парных корреляций в первой и третьей координационных сферах. Для $TiC_{2/3}$ проведены расчеты в случае статистического размещения вакансий и ближнего порядка, реализованного за счет парных корреляций во второй координационной сфере. Для $NbC_{5/6}$ был дополнительно рассмотрен случай парных корреляций в четвертой координационной сфере. Расчеты показали очевидную энергетическую выгоду ближнего порядка, реализуемого за счет парных корреляций в третьей координационной сфере структур монооксидов ванадия и титана. Модель, предложенная для первой координационной сферы, напротив, как и предполагалось, оказалась невыгодной по сравнению с моделью статистического размещения вакансий. Отметим, что понижение энергии при появлении ближнего порядка довольно существенное. Например, для монооксида титана энергия неупорядоченной фазы без учета ближнего порядка составляет -2023.25 ± 0.04 eV на одну формульную единицу, а для энергетически выгодной модели ближнего порядка -2023.35 ± 0.02 eV. При этом энергия наиболее энергетически выгодной упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 равна -2023.52 eV, т.е. вклад ближнего порядка в стабилизацию дефектной структуры составляет 37% от вклада дальнего порядка.

Расчеты, проведенные для карбида титана, показывают, что модель ближнего порядка, реализуемая за счет парных корреляций во второй координационной сфере, энергетически выгодна по сравнению с моделью статистического размещения вакансий для рассмотренной концентрации вакансий, равной 0.33. Однако в отличие от монооксидов ванадия и титана разница между энергиями двух структурных моделей крайне мала. Для карбида ниобия $NbC_{5/6}$ рассмотренные простейшие модели ближнего порядка не дают энергетической выгоды по сравнению с моделью статистического размещения вакансий. Тем не менее данные работы [33] свидетельствуют о том, что в этом соединении ближний порядок присутствует, но для его описания необходимо усложнение структурной модели.

10. Заключение

В работе предложен способ описания структур неупорядоченных фаз с учетом ближнего порядка в расположении структурных вакансий. Ближний порядок

учитывается путем объединения вакансий в дивакансии или вакансионные кластеры, расстановки запретов и ограничений на узлы базисной структуры, находящиеся вблизи вакансий, а также условием гомогенного размещения вакансий по узлам базисной структуры. Способ объединения вакансий, а также ограничения следует выбирать в зависимости от особенностей энергетически выгодных сверхструктур упорядоченных фаз. Структура неупорядоченных фаз таким образом сохранит некоторые особенности локального окружения вакансий, имеющих в упорядоченных фазах. Структурные модели, учитывающие ближний порядок, существенно реалистичнее по сравнению с наиболее часто используемой моделью статистического размещения вакансий.

Способ группировки вакансий, а также вводимые ограничения определяют предельно возможную концентрацию вакансий в модельной неупорядоченной структуре. Расчеты предельной концентрации вакансий, анализ особенностей расположения вакансий, имеющих в упорядоченных сверхструктурах, а также *ab initio* квантово-механические расчеты полной энергии показали, что ближний порядок в карбидах переходных металлов IV группы может реализоваться за счет тенденции к образованию дивакансий, расстояние между вакансиями в которых равно радиусу второй координационной сферы. Для карбидов переходных металлов V группы характерно отталкивание неметаллических вакансий, которое можно учесть, увеличив минимально возможное расстояние между вакансиями до радиуса четвертой координационной сферы. Структуру неупорядоченных монооксидов с вакансиями в обеих подрешетках предпочтительно моделировать, располагая вакансии металла и неметалла на расстоянии третьей координационной сферы друг от друга.

Предложенные структурные модели могут быть использованы при расчете внутренней энергии, электронной структуры и свойств неупорядоченных фаз с учетом ближнего порядка в расположении вакансий, при моделировании функции свободной энергии, вычислении термодинамических параметров фазовых переходов порядок–беспорядок и построении равновесных фазовых диаграмм с учетом атомно-вакансионного упорядочения.

Список литературы

- [1] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds. Transition metal carbides, nitrides and oxides. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y.–Barcelona–Hong Kong–London–Milan–Paris–Singapore–Tokyo (2001). 607 p.
- [2] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. УрО РАН, Екатеринбург (2001). 580 с.
- [3] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [4] S. Westman, C. Nordmark. Acta Chem. Scand. **14**, 465 (1960).
- [5] M.D. Banus, T.B. Reed, A.J. Strauss. Phys. Rev. B **5**, 2775 (1972).

- [6] G. Brauer. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **248**, 1 (1941).
- [7] Соединения переменного состава и их твердые растворы / Под ред. Г.В. Базуева. УНЦ АН СССР, Свердловск (1984). 294 с.
- [8] В.Н. Липатников, А. Коттар, Л.В. Зуева, А.И. Гусев. *ФТТ* **40**, 1332 (1998).
- [9] H. Goretzki. *Phys. Status Solidi* **20**, K141 (1967).
- [10] И. Каримов, В.Т. Эм, И. Хидиров, И.С. Латергаус. *Изв. АН УзССР. Сер. Физ.-мат. наук.* **4**, 81 (1979).
- [11] В.Н. Липатников, А.И. Гусев, Упорядочение в карбидах титана и ванадия. УрО РАН, Екатеринбург (2000). 267 с.
- [12] J. Graciani, A. Marquez, J.F. Sang. *Phys. Rev. B* **72**, 054 117-1 (2005).
- [13] M.G. Kostenko, A.V. Lukoyanov, V.P. Zhukov, A.A. Rempel. *J. Solid State Chem.* **204**, 146 (2013).
- [14] А.И. Гусев. *УФН* **176**, 7, 717 (2006).
- [15] Y. Murata, N. Yukawa. *J. Less-Comm. Met.* **141**, 235 (1988).
- [16] P. Li, J.M. Howe. *Acta Mater.* **51**, 1261 (2003).
- [17] E.V. Shalaeva, B.V. Mitrofanov, G.P. Shveikin. *Phys. Status Solidi A* **154**, 505 (1996).
- [18] P.S. Bell, M.H. Lewis. *Phys. Status Solidi A* **7**, 431 (1971).
- [19] J.R. Castles, J.M. Cowley, A.E.C. Spargo. *Acta Cryst. A* **27**, 376 (1971).
- [20] D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, J.R. Castles. In: *The chemistry of extended defects in non-metallic solids* / Eds by L. Eyring, M. O'Keefe. North-Holland, Amsterdam (1970). P. 238.
- [21] D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostsons, A.S. Marlin. *Acta Cryst.* **23**, 307 (1967).
- [22] H. Terauchi, J.B. Cohen. *Acta Cryst. A* **35**, 646 (1979).
- [23] R. de Ridder, D. van Dyck, G. van Tendeloo, S. Amelinckx. *Phys. Status Solidi A* **40**, 669 (1977).
- [24] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель, А.В. Лукоянов. *ЖЭТФ* **143**, 1097 (2013).
- [25] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [26] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *Письма в ЖЭТФ* **71**, 675 (2000).
- [27] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *Неорган. материалы* **37**, 716 (2001).
- [28] А.И. Гусев, А.А. Валеева. *Письма в ЖЭТФ* **96**, 400 (2012).
- [29] A.I. Gusev. *J. Solid State Chem.* **199**, 181 (2013).
- [30] А.И. Гусев. *ЖЭТФ* **144**, 340 (2013).
- [31] A. Guinier. *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*. W.H. Freeman and Company, San Francisco-London (1963). 378 p.
- [32] *International tables for X-ray crystallography. V. 4* / Eds by J.A. Ibers, W.C. Hamilton. Kynoch Press, Birmingham (1973). P. 71.
- [33] A.A. Rempel, A.I. Gusev, M.Yu. Belyaev. *J. Phys. C* **20**, 5655 (1987).
- [34] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. *Докл. РАН* **332**, 717 (1993).
- [35] B. Holmberg. *Acta Chem. Scand.* **16**, 1255 (1962).
- [36] T. Onozuka. *J. Appl. Cryst.* **11**, 132 (1978).
- [37] T. Onozuka. *Trans. Jpn. Inst. Met.* **23**, 315 (1982).
- [38] N. Terao. *Jpn. J. Appl. Phys.* **4**, 353 (1965).
- [39] A.I. Gusev, D.A. Davydov, A.A. Valeeva. *J. Alloys. Comp.* **509**, 1364 (2011).
- [40] М.Г. Костенко, А.В. Лукоянов, В.П. Жуков, А.А. Ремпель. *Письма в ЖЭТФ* **95**, 728 (2012).
- [41] М.Г. Костенко, А.В. Лукоянов, В.П. Жуков, А.А. Ремпель. *Письма в ЖЭТФ* **96**, 557 (2012).
- [42] М.Г. Костенко, А.В. Лукоянов, А.А. Ремпель. *ФТТ* **55**, 1993 (2013).