

Вероятность кластеров в упорядоченном монооксиде титана TiO_y в зависимости от параметров дальнего порядка

А. А. Валеева¹⁾, А. А. Ремпель

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 19 июня 2008 г.

Разрабатывается термодинамический метод расчета фазовой диаграммы титан – кислород в области существования нестехиометрического монооксида титана TiO_y с вакансиями в металлической и неметаллической подрешетках. Для разработки адекватной термодинамической модели методом рентгеновской дифракции проведены подробные исследования упорядочения в TiO_y . Исследование показало, что низкотемпературное состояние монооксида титана характеризуется близким к идеальному упорядочению атомов, как в металлической, так и в кислородной подрешетках. Анализ структуры упорядоченной фазы Ti_5O_5 (пр. гр. $C2/m$) в монооксиде титана показал необходимость использования многокластерного приближения для моделирования функции свободной энергии нестехиометрического монооксида.

PACS: 61.50.Ah, 61.50.Nw, 61.72.jd

Монооксид титана с кубической кристаллической решеткой типа NaCl относится к классу сильно нестехиометрических соединений и имеет широкую область гомогенности. При понижении температуры область гомогенности кубической фазы сильно сужается. Однако состав, при котором область гомогенности сужается до нуля, не соответствует стехиометрическому составу монооксида $TiO_{1.00}$, а лежит в области сверхстехиометрического состава [1]. Из этого факта путем моделирования фазовых равновесий в системе титан – кислород можно получить информацию о межатомных взаимодействиях в TiO_y .

Ранее разработанный метод построения фазовых диаграмм для соединений с вакансиями в одной из подрешеток пригоден только для описания фазовых равновесий в карбидах переходных металлов [2]. В связи с этим, в данной работе, после подробного рентгенографического анализа дефектов в монооксиде TiO_y , предлагается термодинамический подход для описания фазовых равновесий в системах с вакансиями в двух подрешетках. В основу термодинамической модели положен метод вариации кластеров, который позволяет учесть многочастичные корреляции в расположении ближайших атомов и атомов, следующих за ближайшими соседями.

Для расчета фазовой диаграммы для каждого значения температуры T необходимо решить систему уравнений

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

$$\begin{aligned} F_{\text{dis}}(y, T) - y \frac{\partial F(y, T)}{\partial y} = \\ = F_{\text{ord}}(y, T) - y \frac{\partial F_{\text{ord}}(y, T)}{\partial y}, \end{aligned}$$

где y является независимой переменной в неупорядоченной (dis) и упорядоченной (ord) фазах, соответственно. Свободная энергия F каждой из фаз определяется их энтальпией H и энтропией S :

$$F = H - TS.$$

Для построения линий равновесия упорядоченных и неупорядоченных фаз в функциях энтальпии и энтропии достаточно учесть конфигурационные вклады, которые зависят от взаимного расположения атомов и вакансий. Вклады, которые не зависят от перераспределения атомов и вакансий по решетке, на фазовую диаграмму не влияют. Хорошее приближение для записи конфигурационной части свободной энергии сплавов и твердых растворов замещения предложено в методе вариации кластеров [3–6]. В рамках этого метода показано, что свободная энергия твердого раствора замещения, состоящего из N атомов, с произвольной степенью упорядоченности можно записать в виде

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

Число фигур перекрытия $(n - 1)$, параметры переопределения $o^{(s)}$, мультиплетности $\lambda_i^{(s)}$ и энергии кластеров $\varepsilon_i^{(s)}$ являются константами в методе вариации

¹⁾e-mail: valeeva@ihim.uran.ru

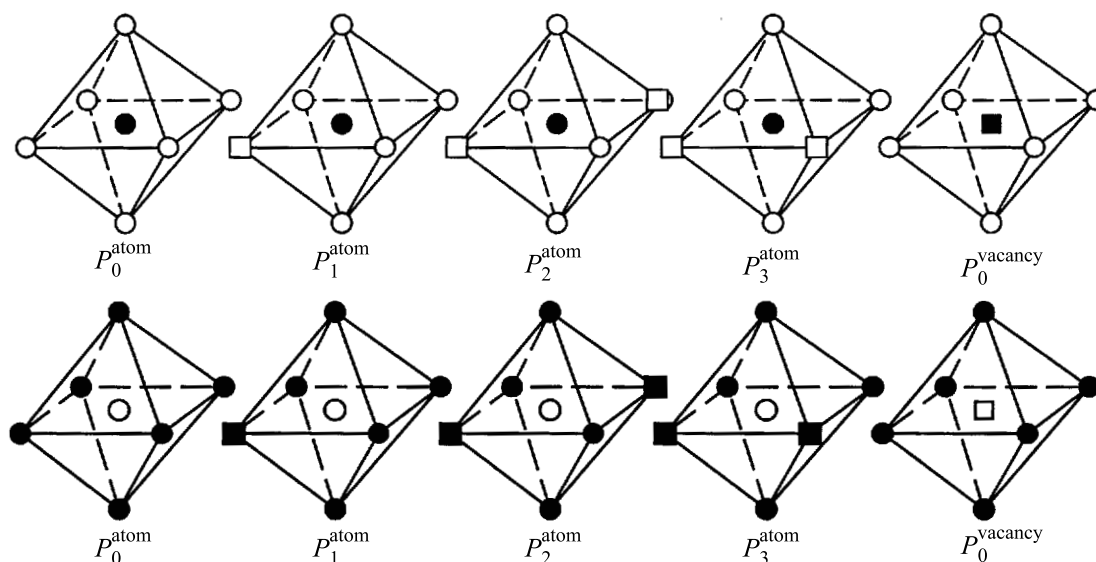


Рис.1. Основные конфигурации базисных кластеров в монооксиде титана. Показаны конфигурации кластеров P_0 , P_1 , P_2 , P_3 (атом) в случае, когда в центре кластера находится атом титана (в верхнем ряду) и кислорода (в нижнем ряду), а также P_0 (вакансия) для кластера с вакансией титана или кислорода в центре

кластеров и определяются выбором базисного кластера. Поэтому свободная энергия вещества при заданной температуре зависит только от вероятностей кластеров $P_i^{(s)}$. Минимизация свободной энергии по вероятностям определяет степень упорядоченности твердого раствора при заданной температуре.

Таким образом, одним из основных требований при разработке термодинамической модели монооксидов является выбор базисного кластера.

Монооксиды титана с составами в пределах области гомогенности кубической фазы были синтезированы методом высокотемпературного (1600°C) вакуумного (0.001 Па) спекания из титана и диоксида титана. Для упорядочения, характеризующего термодинамически равновесное состояние монооксида при низких температурах, образцы были медленно (со скоростью 10°C в час) охлаждены в вакууме от температуры синтеза до комнатной температуры. Для сохранения состояния, характеризующего равновесное состояние монооксида при высоких температурах, образцы были закалены (со скоростью 200°C в секунду) от высокой температуры до комнатной.

Рентгено-дифракционное исследование показало, что низкотемпературное состояние монооксидов титана характеризуется близким к идеальному упорядочением вакансий как в металлических, так и кислородных подрешетках. Согласно положению и интенсивности сверхструктурных рефлексов, в монооксиде титана образуется фаза Ti_5O_5 (пр. гр. $C2/m$). На рентгенограммах закаленных образцов TiO_y при-

сутствуют только структурные рефлексы [7]. В целом анализ структуры упорядоченной фазы в монооксиде титана показал необходимость использования многокластерного приближения для моделирования функции свободной энергии нестехиометрического монооксида. Основной причиной этого является то, что дефектами в монооксиде титана TiO_y [8, 9] являются структурные вакансии как в металлической, так и в неметаллической подрешетках. При понижении температуры равновесное состояние монооксида стремится к упорядоченному состоянию. Структурные вакансии в каждой из подрешеток стремятся отдалиться друг от друга как можно дальше. Сегрегации или кластерообразования вакансий не происходит, вакансии равномерно распределяются в матрице основной решетки. Изменение концентрации структурных вакансий при понижении температуры и упорядочении в этих монооксидах практически не происходит. Исходя из анализа структуры упорядоченных и неупорядоченных фаз, а также структуры атомно-вакансионных дефектов, можно сделать вывод, что для адекватного описания произвольного термодинамического состояния необходимо использовать многокластерное приближение, аналогично тому, которое было предложено в [10]. Одного базисного кластера, который использовался, например, для карбидов, недостаточно.

Для описания термодинамического состояния монооксидов титана можно воспользоваться двухкластерным приближением. В качестве базисных клас-

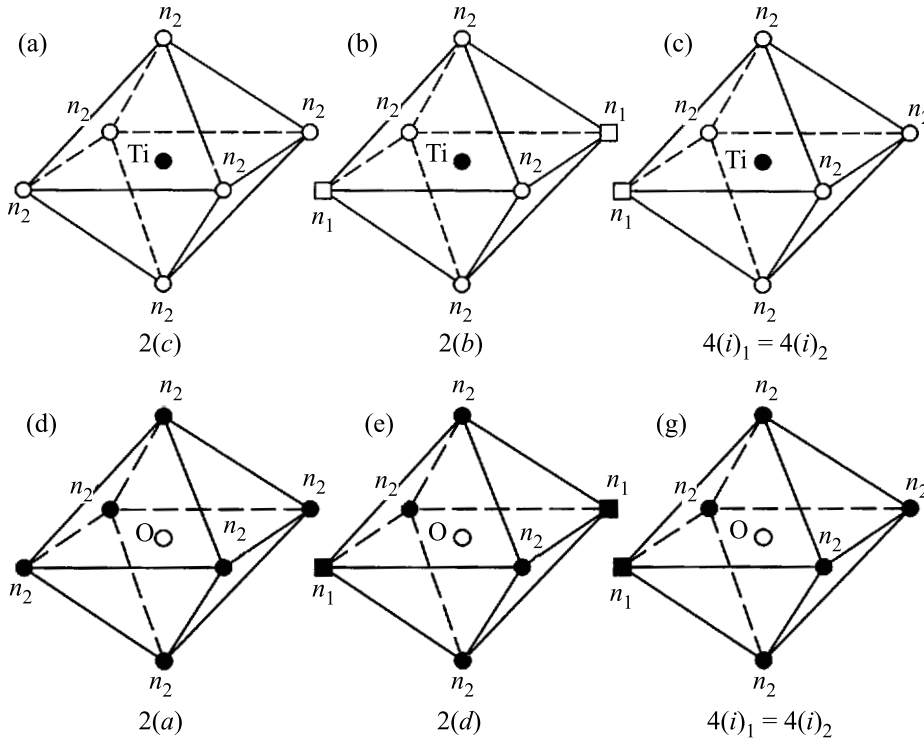


Рис.2. Типы позиций узлов кислородной (верхний ряд) и титановой (нижний ряд) подрешеток в упорядоченном монооксиде титана: ● – атом титана, ○ – атом кислорода, ■ – структурная вакансия титана, □ – структурная вакансия кислорода

теров можно выбрать октаэдры (рис.1). Центр одного базисного октаэдра должен совпадать с узлом неметаллической подрешетки (верхний ряд кластеров на рис.1), а центр другого – с узлом кислородной подрешетки (нижний ряд кластеров на рис.1). Узлы октаэдра в первом базисном кластере совпадают с ближайшими узлами кислородной подрешетки. Узлы октаэдра во втором базисном кластере совпадают с ближайшими узлами металлической подрешетки.

Для более эффективной процедуры минимизации свободной энергии F вероятности кластеров удобно представить через параметры дальнего порядка η упорядоченной фазы [11]. Такое представление вероятностей описывает как полный порядок — все параметры дальнего порядка равны единице, так и полный беспорядок — все параметры дальнего порядка равны нулю.

Для соединения MO_y , в котором образуется сверхструктура $M_{2t}O_{2t-1}$, одномерная область допустимых значений параметра η_s [2] имеет вид $0 \leq \eta_s \leq m^*$, где

$$m^* = \begin{cases} 2t(1-y), & \text{если } y \geq (2t-1)/2t \\ 2ty/(2t-1), & \text{если } y < (2t-1)/2t \end{cases}$$

В монооксиде титана $TiO_{0.9}-TiO_{1.1}$ образуется сверхструктура типа $Ti_5 \blacksquare_5 O_5 \square_1$, для которой $t = 3$ [7]. С учетом этого, для монооксида с составом $TiO_{0.962}$ ($Ti_{0.888}O_{0.854}$) при $x > 0.833$ имеем:

$$m_{Ti} = 6(1-x) = 0.672,$$

$$m_O = 6(1-z) = 0.876.$$

Таким образом, максимальное значение параметров дальнего порядка в подрешетках титана и кислорода в $TiO_{0.962}$ равно 0.672 и 0.876.

На элементарную ячейку монооксида титана приходится по 12 узлов титановой и кислородной подрешеток. Для титановой подрешетки кратность и тип позиции равны 2(a), 2(d), 4(i)₁, 4(i)₂ и, соответственно, для кислородной подрешетки – 2(c), 2(b), 4(i)₁ и 4(i)₂. Типы позиций узлов кислородной и титановой подрешеток в упорядоченном монооксиде титана показаны на рис.2. Значения функции распределения атомов титана, выраженные через степень заполнения титановой подрешетки x и параметры дальнего порядка η_{10}^{Ti} , η_4^{Ti} и η_1^{Ti} , для состава $TiO_{0.962}$ ($Ti_{0.888}O_{0.854}$) равны

$$n_1^{Ti} = x - \eta_{10}^{Ti}/6 - \eta_4^{Ti}/3 - \eta_1^{Ti}/3 = 0.888 - 5/6 \cdot 0.672 = 0.328,$$

$$n_2^{\text{Ti}} = x + \eta_{10}^{\text{Ti}}/6 - \eta_4^{\text{Ti}}/3 + \eta_1^{\text{Ti}}/3 = 0.888 + 1/6 \cdot 0.672 = 1,$$

$$n_3^{\text{Ti}} = x - \eta_{10}^{\text{Ti}}/6 + \eta_4^{\text{Ti}}/6 + \eta_1^{\text{Ti}}/6 = 0.888 + 1/6 \cdot 0.672 = 1,$$

$$n_4^{\text{Ti}} = x + \eta_{10}^{\text{Ti}}/6 + \eta_4^{\text{Ti}}/6 - \eta_1^{\text{Ti}}/6 = 0.888 + 1/6 \cdot 0.672 = 1.$$

Степень заполнения кислородной подрешетки равна z , а параметры дальнего порядка $-\eta_{10}^{\text{O}}, \eta_4^{\text{mO}}$ и η_1^{O} тогда значения функции распределения атомов кислорода равны:

$$n_1^{\text{O}} = z - \eta_{10}^{\text{O}}/6 - \eta_4^{\text{O}}/3 - \eta_1^{\text{O}}/3 = 0.854 - 5/6 \cdot 0.876 = 0.124,$$

$$n_2^{\text{O}} = z + \eta_{10}^{\text{O}}/6 - \eta_4^{\text{O}}/3 + \eta_1^{\text{O}}/3 = 0.854 + 1/6 \cdot 0.876 = 1,$$

$$n_3^{\text{O}} = z - \eta_{10}^{\text{O}}/6 + \eta_4^{\text{O}}/6 + \eta_1^{\text{O}}/6 = 0.854 + 1/6 \cdot 0.876 = 1,$$

$$n_4^{\text{O}} = z + \eta_{10}^{\text{O}}/6 + \eta_4^{\text{O}}/6 - \eta_1^{\text{O}}/6 = 0.854 + 1/6 \cdot 0.876 = 1.$$

В случае, если все параметры дальнего порядка для каждой из подрешеток равны между собой, то есть $\eta_{10}^{\text{Ti}} = \eta_4^{\text{Ti}} = \eta_1^{\text{Ti}} = \eta^{\text{Ti}}$ и $\eta_{10}^{\text{O}} = \eta_4^{\text{O}} = \eta_1^{\text{O}} = \eta^{\text{O}}$, вероятности кластеров, конфигурации которых представлены на рис.1, записываются лишь через два значения функции распределения атомов титана n_1 и n_2 , поскольку значения n_3 и n_4 вырождаются. Поэтому при дальнейших расчетах принимаем, что $n_2^{\text{Ti}} = n_3^{\text{Ti}} = n_4^{\text{Ti}}$, заменяя все значения на n_2^{Ti} . Аналогично, при расчетах принимаем $n_2^{\text{O}} = n_3^{\text{O}} = n_4^{\text{O}}$ равными n_2^{O} .

Приведем выражения вероятностей для всех возможных конфигураций кластеров, в центре которых находится узел титана:

$$P_0^{\text{Ti}} = \frac{1}{12} \{ 2n_1^{\text{Ti}} [(n_2^{\text{O}})^6] + 2n_2^{\text{Ti}} [(n_1^{\text{O}})^2 \cdot (n_2^{\text{O}})^4] + 8n_2^{\text{Ti}} [(n_1^{\text{O}}) \cdot (n_2^{\text{O}})^5] \},$$

$$P_1^{\text{Ti}} = \frac{1}{12} \left\{ 2n_1^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{6} \cdot 6(1 - n_2^{\text{O}}) \cdot (n_2^{\text{O}})^5 \right] + 2n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{6} ((2 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})(n_1^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^4 + 4(1 - n_2^{\text{O}})(n_1^{\text{O}})^2(n_2^{\text{O}})^3)) \right] + 8n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{6} (1 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^5 + 5(1 - n_2^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^4(n_1^{\text{O}})) \right] \right\},$$

$$P_2^{\text{Ti}} = \frac{1}{12} \left\{ 2n_1^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{3} \cdot 3(1 - n_2^{\text{O}})^2 \cdot (n_2^{\text{O}})^4 \right] + 2n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{3} ((1 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})^2(n_2^{\text{O}})^4 + 2(1 - n_2^{\text{O}})^2(n_1^{\text{O}})^2(n_2^{\text{O}})^2)) \right] + 8n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{3} ((1 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})(1 - n_2^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^4 + 2(1 - n_2^{\text{O}})^2(n_1^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^3)) \right] \right\},$$

$$P_3^{\text{Ti}} = \frac{1}{12} \left\{ 2n_1^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{12} (12 \cdot (1 - n_2^{\text{O}})^2(n_2^{\text{O}})^4) \right] + 2n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{12} (8 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})(1 - n_2^{\text{O}})(n_1^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^3 + 4(1 - n_2^{\text{O}})^2(n_1^{\text{O}})^2(n_2^{\text{O}})^2) \right] + 8n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{12} (4 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})(1 - n_2^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^4 + 8(1 - n_2^{\text{O}})^2(n_1^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^3) \right] \right\},$$

$$P_4^{\text{Ti}} = \frac{1}{12} \left\{ 2n_1^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{8} (8 \cdot (1 - n_2^{\text{O}})^3 \cdot (n_2^{\text{O}})^3) \right] + 2n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{8} (8 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})(1 - n_2^{\text{O}})^2(n_1^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^2) \right] + 8n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{8} ((4 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})(1 - n_2^{\text{O}})^2(n_2^{\text{O}})^3 + 4(1 - n_2^{\text{O}})^3(n_1^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^2)) \right] \right\},$$

$$P_5^{\text{Ti}} = \frac{1}{12} \left\{ 2n_1^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{12} (12 \cdot (1 - n_2^{\text{O}})^3(n_2^{\text{O}})^3) \right] + 2n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{12} (8 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})^2(1 - n_2^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^3 + 4(1 - n_2^{\text{O}})^3(n_1^{\text{O}})^2(n_2^{\text{O}})) \right] + 8n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{12} (6 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})(1 - n_2^{\text{O}})^2(n_2^{\text{O}})^3 + 6(1 - n_2^{\text{O}})^3(n_1^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^2) \right] \right\},$$

$$P_6^{\text{Ti}} = \frac{1}{12} \left\{ 2n_1^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{12} (12 \cdot (1 - n_2^{\text{O}})^4(n_2^{\text{O}})^2) \right] + 2n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{12} (8 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})(1 - n_2^{\text{O}})^3(n_1^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})) + 4(1 - n_1^{\text{O}})^2(1 - n_2^{\text{O}})^2(n_2^{\text{O}})^2 \right] + 8n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{12} (8 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})(1 - n_2^{\text{O}})^3(n_2^{\text{O}})^2 + 4(1 - n_2^{\text{O}})^4(n_1^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})) \right] \right\},$$

$$P_7^{\text{Ti}} = \frac{1}{12} \left\{ 2n_1^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{3} (3 \cdot (1 - n_2^{\text{O}})^4(n_2^{\text{O}})^2) \right] + 2n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{3} (2 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})^2(1 - n_2^{\text{O}})^2(n_2^{\text{O}})^2 + 1(1 - n_2^{\text{O}})^4(n_1^{\text{O}})^2) \right] + 8n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{3} (2 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})(1 - n_2^{\text{O}})^3(n_2^{\text{O}})^2 + 1(1 - n_2^{\text{O}})^4(n_1^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})) \right] \right\},$$

$$P_8^{\text{Ti}} = \frac{1}{12} \left\{ 2n_1^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{6} (6 \cdot (1 - n_2^{\text{O}})^5(n_2^{\text{O}})) \right] + 2n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{6} (4 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})^2(1 - n_2^{\text{O}})^3(n_2^{\text{O}}) + 2(1 - n_1^{\text{O}})(1 - n_2^{\text{O}})^4(n_1^{\text{O}})) \right] + 8n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{6} (5 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})(1 - n_2^{\text{O}})^4(n_2^{\text{O}}) + 1(1 - n_2^{\text{O}})^5(n_1^{\text{O}})) \right] \right\},$$

$$P_9^{\text{Ti}} = \frac{1}{12} \{ 2n_1^{\text{Ti}} [1(1 - n_2^{\text{O}})^6] + 2n_2^{\text{Ti}} [(1 - n_1^{\text{O}})^2(1 - n_2^{\text{O}})^4] + 8n_2^{\text{Ti}} [(1 - n_1^{\text{O}})(1 - n_2^{\text{O}})^5] \}.$$

$$+ 8n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{8} ((4 \cdot (1 - n_1^{\text{O}})(1 - n_2^{\text{O}})^2(n_2^{\text{O}})^3 + 4(1 - n_2^{\text{O}})^3(n_1^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^2)) \right] \},$$

Для расчета вероятностей кластеров, когда в центре находится вакансия титана, в формулы вместо значения функции распределения для атома титана n_1^{Ti} подставляется значение для вакансии $(1 - n_1^{\text{Ti}})$, например:

$$P_0^{\text{Ti}} = \frac{1}{12} \{ 2(1 - n_1^{\text{Ti}}) [(n_2^{\text{O}})^6] + 2(1 - n_2^{\text{Ti}}) [(n_1^{\text{O}})^2 \cdot (n_2^{\text{O}})^4] + 8(1 - n_2^{\text{Ti}}) [(n_1^{\text{O}}) \cdot (n_2^{\text{O}})^5] \}.$$

Вероятности кластеров P_0, P_1 и P_3 для упорядоченного монооксида титана $\text{Ti}_{0.888}\text{O}_{0.854}$ в случае, когда в центре находится узел титана или вакансия титана, приведены в таблице. На рис.1 показаны наиболее вероятные конфигурации кластеров P_0, P_1, P_2, P_3 в случае, когда в центре кластера находится вакансия или атом титана (верхний ряд).

На рис.1 (нижний ряд) показаны наиболее вероятные конфигурации кластеров, в которых в центре кластеров находятся либо атомы кислорода P_0, P_1, P_2, P_3 , либо кислородные вакансии P_0 . Благодаря идентичности упорядочения в титановой и кислородной подрешетках, вероятности таких кластеров можно записать, заменив в предыдущих формулах индексы "Ti" на индексы "O", а индексы "O" на индексы

Вероятности кластеров в упорядоченном и неупорядоченном монооксиде титана $TiO_{0.962}$ ($Ti_{0.888}O_{0.854}$)

| Позиция в центре кластера | Состояние монооксида | $P_0^{\text{атом}}$ | $P_1^{\text{атом}}$ | $P_2^{\text{атом}}$ | $P_3^{\text{атом}}$ | $P_0^{\text{вакансия}}$ | $\sum P_i$ |
|---------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|------------|
| Титановая | упорядоченный | 0.14 | 0.62 | 0.13 | 0 | 0.11 | 1.0 |
| | неупорядоченный | 0.34 | 0.35 | 0.03 | 0.12 | 0.04 | 0.88 |
| Кислородная | упорядоченный | 0.26 | 0.52 | 0.07 | 0 | 0.15 | 1.0 |
| | неупорядоченный | 0.42 | 0.31 | 0.02 | 0.08 | 0.07 | 0.90 |

“Ti”. Например, вероятность кластера, в центре которого находится кислородная вакансия, записывается следующим образом:

$$P_0^O = \frac{1}{12} \{ 2(1 - n_1^O)[(n_2^{Ti})^6] + 2(1 - n_2^O)[(n_1^{Ti})^2 \cdot (n_2^{Ti})^4] + 8(1 - n_2^O)[(n_1^{Ti}) \cdot (n_2^{Ti})^5] \}.$$

Некоторые значения вероятности кластеров для упорядоченного монооксида титана $Ti_{0.888}O_{0.854}$ в случае, когда узел и вакансия кислорода находятся в центре, приведены в таблице.

При расчете вероятности кластеров для неупорядоченного монооксида титана в формулы для определения вероятностей от P_0 до P_9 следует подставить значение функции распределения атомов, когда параметр дальнего порядка η равен нулю. Значение функции распределения атомов титана в неупорядоченном монооксиде будет равно x , а значение функции распределения атомов кислорода в неупорядоченном монооксиде равно z . Рассчитанные вероятности кластеров для неупорядоченного монооксида титана $Ti_{0.888}O_{0.854}$ приведены в таблице. Из таблицы видно, что наибольшей вероятностью обнаружения обладает кластер P_1 , где атом окружен одной вакансией. Такая вероятность наблюдается как для титановой, так и кислородной подрешеток. Расчеты показали, что при упорядочении вакансий распределяются таким образом, что в первой координационной сфере максимальное количество вакансий, которое может быть обнаружено, равно двум. Эти две вакансии могут располагаться только смежно, а вероятность обнаружения кластера P_3 , когда две вакансии являются соседними атомами, равна нулю. Расчеты показали, что в неупорядоченном монооксиде вероятно обнаружение всей совокупности кластеров от P_0 до P_9 , а наиболее вероятными кластерами являются P_0 и P_1 .

Таким образом, на основании анализа дефектной структуры монооксида титана предложена термодинамическая модель для расчета фазовых диаграмм

соединений со структурными вакансиями в нескольких подрешетках. Суть этой модели заключается в использовании многокластерного приближения и подхода, аналогичного методу вариации кластеров. Для монооксидов титана предложено двухкластерное приближение и базисные октаэдрические кластеры, в центре которых также находятся узлы кристаллической решетки. При использовании адекватных энергетических параметров модели возможен конкретный расчет фазовых диаграмм соединений с двойной дефектностью. Рассчитанные фазовые диаграммы должны быть сравнены с экспериментальными данными по фазовым равновесиям в этих системах.

Работа частично финансировалась за счет средств совместного немецко-русского проекта ДФГ-РАН (DFG-RAS) 436 RUS 113/780/0-1.

1. T. B. Massalski, P. S. Subramanian, H. Okamoto et al., *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second edition, Amer. Soc. Met., Metals Park, Ohio (1990).
2. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer, Berlin-Heidelberg-N.Y.-London, 2001.
3. R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81**, 988 (1951).
4. M. Kurata, R. Kikuchi, and T. Watari, *J. Chem. Phys.* **21**, 434 (1953).
5. J. Hijmans and J. de Boer, *Physica* **21**, 471 (1955).
6. R. Kikuchi and S. G. Brush, *J. Chem. Phys.* **47**, 195 (1967).
7. A. A. Валеева, A. A. Ремпель, А. И. Гусев, *Неорган. материалы* **37**, 716 (2001).
8. A. A. Valeeva, A. A. Rempel, W. Sprengel, and H.-E. Schaefer, *Phys. Rev. B* **75**, 094107-1 (2007).
9. A. A. Валеева, A. A. Ремпель, *Изв. Акад. наук, Серия физическая* **68**, 607 (2004).
10. J. M. Sanchez and D. de Fontaine, *Phys. Rev. B* **17**, 2926 (1978).
11. A. A. Ремпель, А. И. Гусев, *Ж. физической химии* **60**, 1353 (1986).