

# Учет корреляционного ближнего порядка в первопринципных расчетах энергии основного состояния на примере монооксида титана $\text{TiO}_{1.0}$

М. Г. Костенко<sup>+</sup>, А. А. Ремпель<sup>+\*1)</sup>, С. В. Шарф<sup>×</sup>, А. В. Лукоянов<sup>°</sup>

<sup>+</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

<sup>\*</sup>Уральский федеральный университет им. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>×</sup>Институт математики и механики им. Красовского УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

<sup>°</sup>Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 10 апреля 2015 г.

После переработки 22 мая 2015 г.

Предложен и исследован вариант распределения структурных вакансий, при котором кристаллическая структура упорядочивающихся соединений характеризуется одновременно дальним порядком и корреляционным ближним порядком. Дальний порядок определяет долю вакансий в атомной и вакансионной подрешетках сверхструктуры, образующейся в результате упорядочения. Корреляционный ближний порядок учитывает энергетически выгодные корреляции в расположении вакансий, которые имеют место в неупорядоченных фазах и не определяются дальним порядком. Возможность реализации корреляционного ближнего порядка исследована первопринципными методами на примере упорядочения вакансий в монооксиде титана  $\text{TiO}_{1.0}$  по типу моноклинной сверхструктуры  $M_5X_{5\text{мон}}$ . Показано, что частично упорядоченные модификации, в которых присутствует корреляционный ближний порядок, энергетически выгодны по сравнению с модификациями без корреляционного ближнего порядка.

DOI: 10.7868/S0370274X15140040

Для многих оксидов, карбидов, нитридов и сульфидов переходных металлов ( $\text{FeO}$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CuS}$  и т.д.) характерна высокая концентрация таких дефектов кристаллической структуры, как структурные вакансии. В отличие от термических вакансий структурные вакансии присутствуют в соединениях при любой температуре, причем их концентрация от температуры практически не зависит. В ряде случаев, изменяя количество и способ размещения вакансий в кристаллической структуре, можно получить множество фаз и модификаций различного состава и с разными физическими свойствами [1, 2].

В зависимости от способа размещения структурных вакансий по узлам кристаллической структуры различают неупорядоченные и упорядоченные фазы. В неупорядоченных фазах вакансии располагаются по узлам базисной кристаллической структуры без дальнего порядка и не нарушают ее симметрию. При упорядочении происходит перераспределение вакансий по узлам подрешеток. В результате чего симмет-

рия исходной кристаллической структуры понижается и образуются так называемые сверхструктуры. Известно около сотни сверхструктур, возникающих вследствие упорядочения вакансий. Их особенности подробно описаны в работах [1–3].

Одной из проблем при исследовании структурных вакансий и их влияния на физические свойства соединений является вопрос о ближнем порядке как в неупорядоченных, так и в упорядоченных фазах. Структура неупорядоченных фаз, как правило, описывается моделью статистического распределения вакансий, не учитывающей корреляции в их расположении. Подобная модель не согласуется с экспериментальными данными [4–8], а также дает неверные результаты, например, при попытке применить ее в термодинамических расчетах [9]. В работах [10, 11] показано, что учет ближнего порядка при расчете энергии основного состояния некоторых неупорядоченных фаз дает существенный энергетический выигрыш по сравнению с моделью статистического распределения вакансий.

Что касается упорядоченных фаз, то проблема учета ближнего порядка возникает, когда степень

<sup>1)</sup>e-mail: rempel@ihim.uran.ru

дальнего порядка в соединении отлична от максимально возможной, т.е. часть вакансий, которые должны находиться в подрешетке вакансий, образующейся в результате упорядочения сверхструктуры, остается в подрешетке атомов. Тогда возможны два варианта: либо вакансии размещаются в узлах подрешеток сверхструктуры независимо друг от друга, т.е. статистически, либо, так же как и в неупорядоченных фазах, имеют место корреляции в их расположении, снижающие энергию дефектной структуры. В первом случае ближний порядок определяется исключительно дальним порядком. Тот ближний порядок, который возникает вследствие дальнего порядка при отсутствии каких-либо дополнительных условий на корреляции между упорядочивающимися точечными дефектами, предложено называть сверхструктурным ближним порядком [1, 2, 12–14]. Параметры сверхструктурного ближнего порядка можно вычислить аналитически по известным значениям параметров дальнего порядка [15, 16]. Термин “корреляционный ближний порядок” предложен для тех гипотетических ситуаций, когда в структуре могут возникнуть корреляции в расположении вакансий, не определяемые дальним порядком [1, 2, 12–14]. Существование корреляционного ближнего порядка означало бы, что при одних и тех же типе упорядочения и степени дальнего порядка в зависимости от типа корреляции могут реализоваться различные структурные модификации: с разными значениями полной энергии, особенностями электронной структуры, а следовательно, и с разными свойствами.

Возможность существования в реальных упорядоченных системах дополнительных корреляций, не определяемых дальним порядком, а также необходимость их исследования неоднократно отмечались [1, 2, 13, 14]. Однако ни методик учета корреляций, ни конкретных структурных моделей распределения дефектов предложено не было. В данной работе предпринята попытка учесть корреляционный ближний порядок при моделировании упорядочения вакансий в подрешетках металла и неметалла структуры типа  $B1$  (хлорида натрия), а также доказать его энергетическую выгоду посредством первопринципных квантовохимических расчетов энергии основного состояния.

В качестве объекта исследования рассмотрим моноксид титана  $TiO_{1.0}$ . Индекс “1.0” указывает на стехиометрический состав соединения, т.е. количество вакансий в титановой подрешетке равно количеству вакансий в кислородной подрешетке. Упорядочение вакансий в этом случае может приводить к образованию моноклинной фазы со сверхструк-

турой  $M_5X_{5mon}$  (пространственная группа  $C2/m$ ) [17–21] или кубической фазы [22] со сверхструктурой  $M_5X_{5kub}$  (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) [23–25]. Ограничимся моноклинной сверхструктурой, особенности которой изучены более подробно [15, 16, 20, 21, 26–28].

Распределение вакансий по узлам базисной кристаллической структуры  $B1$  при упорядочении по моноклинному типу  $M_5X_{5mon}$  описывается функциями распределения вида [20, 21]

$$n_{Ti}(x_I, y_I, z_I) = x - \frac{\eta_{10}^{Ti}}{6} \cos 2\pi z_I - \frac{\eta_4^{Ti}}{3} \cos \left[ \frac{4\pi(x_I + z_I)}{3} \right] - \frac{\eta_1^{Ti}}{3} \cos \left[ \frac{2\pi(2x_I - z_I)}{3} \right], \quad (1)$$

$$n_O(x_I, y_I, z_I) = z + \frac{\eta_{10}^O}{6} \cos 2\pi z_I - \frac{\eta_4^O}{3} \cos \left[ \frac{4\pi(x_I + z_I)}{3} \right] + \frac{\eta_1^O}{3} \cos \left[ \frac{2\pi(2x_I - z_I)}{3} \right], \quad (2)$$

где  $n_{Ti}$  и  $n_O$  – вероятности обнаружить атом в узле с координатами  $(x_I, y_I, z_I)$  подрешетки титана (для  $n_{Ti}$ ) или кислорода (для  $n_O$ ) базисной структуры  $B1$ ,  $x$  и  $z$  – концентрации атомов в подрешетках титана и кислорода соответственно,  $\eta_{10}^{Ti}$ ,  $\eta_4^{Ti}$ ,  $\eta_1^{Ti}$  и  $\eta_{10}^O$ ,  $\eta_4^O$ ,  $\eta_1^O$  – параметры дальнего порядка. Переменные  $\eta_{10}^{Ti}$ ,  $\eta_4^{Ti}$ ,  $\eta_1^{Ti}$  и  $\eta_{10}^O$ ,  $\eta_4^O$ ,  $\eta_1^O$  принимают значения от 0 до 1. Если все параметры дальнего порядка равны нулю, то структура полностью неупорядочена, т.е.  $n_{Ti} = x$  и  $n_O = z$ . Равенство всех параметров дальнего порядка единице соответствует идеально упорядоченной моноклинной сверхструктуре  $M_5X_{5mon}$ . Ее элементарная ячейка, а также особенности распределения вакансий в первых трех координационных сферах показаны на рис. 1. В общем случае, когда значения параметров дальнего порядка различны, при упорядочении по типу  $M_5X_{5mon}$  каждая подрешетка базисной структуры  $B1$  разбивается на четыре неэквивалентные подрешетки, характеризующиеся четырьмя разными значениями функции (1) или (2). Для простоты можно принять, что значения параметров дальнего порядка равны друг другу:

$$\eta_{10}^{Ti} = \eta_4^{Ti} = \eta_1^{Ti} = \eta^{Ti}, \quad (3)$$

$$\eta_{10}^O = \eta_4^O = \eta_1^O = \eta^O. \quad (4)$$

Тогда каждая из подрешеток исходной неупорядоченной фазы разбивается только на две подрешетки: атомов и вакансий. Если допустить, что упорядочение в каждой из подрешеток происходит одинаково, то степень упорядоченности структуры будет

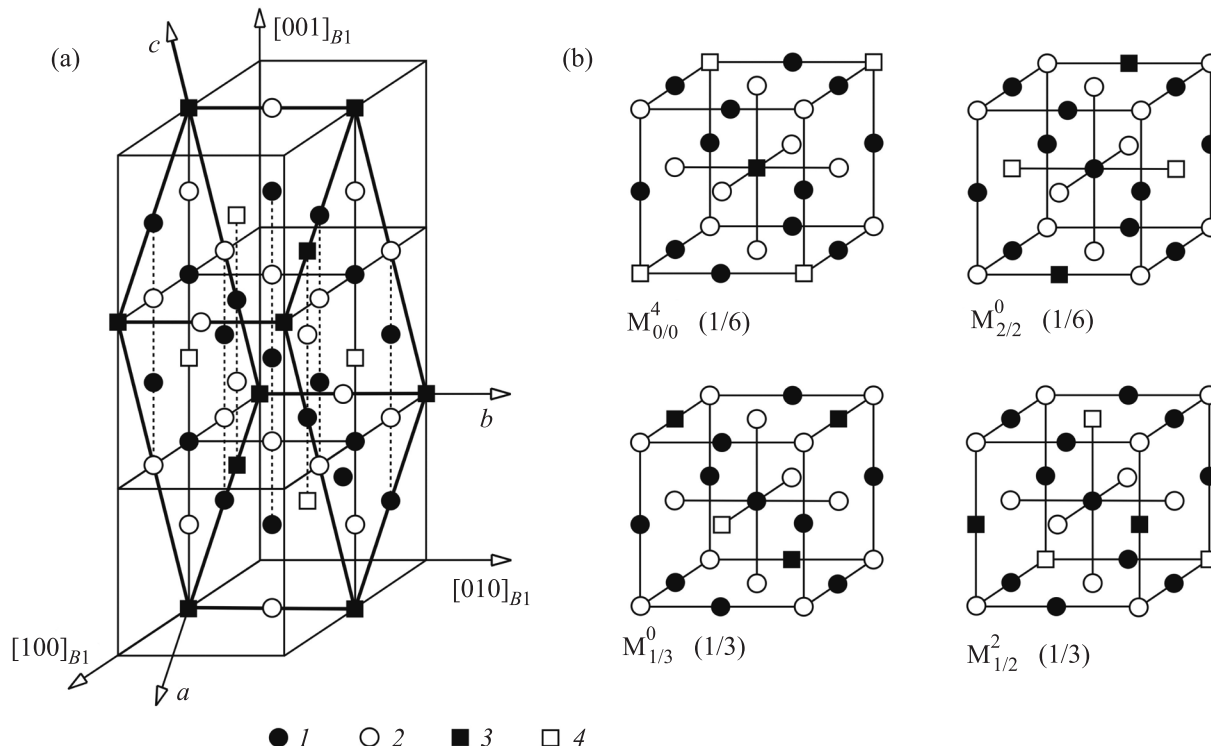


Рис. 1. Положение элементарной ячейки моноклинной сверхструктуры  $M_5X_{5\text{мон}}$  в базисной кристаллической структуре  $B1$  (а) и типы ближайшего окружения узлов металлической подрешетки  $M$  (б): 1 – атом металла, 2 – атом неметалла, 3 – вакансия металлической подрешетки, 4 – вакансия неметаллической подрешетки. В обозначении типа окружения  $M_{a/b}^c$  числа  $a$ ,  $b$  и  $c$  – количество вакансий в первой, второй и третьей координационных сферах соответственно. Для каждого типа указана его вероятность в идеально упорядоченной сверхструктуре. Типы окружения узлов неметаллической  $X$ -подрешетки аналогичны. Они получаются заменой узлов металлической подрешетки на узлы неметаллической, а узлов неметаллической подрешетки – на узлы металлической

характеризоваться одним-единственным параметром дальнего порядка  $\eta = \eta^{\text{Ti}} = \eta^{\text{O}}$ . Поскольку концентрации вакансий  $x$  и  $z$  в подрешетках равны  $5/6$  [20, 21], каждая из функций распределения (1) и (2) принимает только два значения:

$$5/6 + \eta/6 \text{ (для подрешетки атомов) и} \quad (5)$$

$$5/6 - 5\eta/6 \text{ (для подрешетки вакансий)}. \quad (6)$$

Формально величину  $\eta$  можно использовать в качестве численного показателя степени упорядоченности и в тех случаях, когда равенства (3) и (4) не выполняются, поскольку всегда можно усреднить различные значения функции распределения по кристаллографическим позициям сверхструктуры (рис. 1b), а затем из выражения (5) вычислить соответствующие значения параметра  $\eta$ .

В идеально упорядоченной моноклинной сверхструктуре ( $\eta = 1.0$ ) минимальное расстояние между вакансией металлической подрешетки и вакансией неметаллической подрешетки равно радиусу третьей, но не первой координационной сферы (рис. 1).

В работе [10] показано, что если эту особенность сверхструктуры взять за основу при моделировании ближнего порядка в неупорядоченной фазе, то энергия получившейся неупорядоченной структуры будет существенно ниже энергии структуры с независимым (статистическим) распределением вакансий, которая предполагает, что часть вакансий находится на расстоянии первой координационной сферы друг от друга. Если известна специфическая особенность расположения вакансий, характерная и для полностью упорядоченного ( $\eta = 1.0$ ), и для неупорядоченного ( $\eta = 0$ ) состояний, то логично предположить, что эта же особенность сохранится и для структурных модификаций с промежуточной степенью порядка ( $0 < \eta < 1.0$ ). В этом случае структура уже не может быть исчерпывающе охарактеризована в рамках статистического приближения среднего поля [29], т.е. только степенью дальнего порядка, а предполагает существование одновременно дальнего и корреляционного ближнего порядков.

Для доказательства того, что описанное выше условие на размещение вакансий может выполняться при промежуточных значениях параметра дальнего порядка  $\eta$ , было проведено следующее компьютерное моделирование атомной структуры. Сначала в кристалле кубической формы размером  $200 \times 200 \times 200$  (8 млн) узлов структуры  $B1$  размещались вакансии по типу моноклинной сверхструктуры  $M_5X_{5\text{мон}}$  в соответствии с функциями распределения (1) и (2) при условии равенства всех параметров дальнего порядка единице. Затем в зависимости от желаемого значения параметра дальнего порядка  $\eta < 1.0$  определялось количество вакансий, которое необходимо переместить из подрешеток вакансий в подрешетки атомов. Сначала перемещалась одна вакансия из подрешетки атомов титана в то положение, где для нее не находилось соседней вакансии в кислородной подрешетке либо же находилась только одна еще не перемещенная кислородная вакансия. Затем, если на расстоянии первой координационной сферы от перемещенной вакансии не оказывалось кислородной вакансии, то перемещалась случайно выбранная вакансия из подрешетки вакансий кислорода по тому же правилу, что и ранее перемещенная вакансия из подрешетки атомов титана. Если же титановая вакансия попадала в узел, смежный с кислородной вакансией, то перемещалась именно эта соседняя кислородная вакансия.

В соответствии с предложенным алгоритмом титановая вакансия поначалу могла быть перемещена только в узлы с окружением  $M_{1/3}^0$  или  $M_{1/2}^2$  подрешетки титана (рис. 1b), имеющие одну вакансию в радиусе первой координационной сферы, а кислородная вакансия – в один из узлов кислородной подрешетки с окружением  $X_{1/3}^0$  или  $X_{1/2}^2$ , также граничащий только с одной вакансией. Узлы с окружением  $M_{2/2}^0$  и  $X_{2/2}^0$  имеют по две соседние вакансии в первой координационной сфере, но по мере перемещения вакансий из позиций  $M_{0/0}^4$  и  $X_{0/0}^4$  часть узлов с исходными позициями  $M_{2/2}^0$  и  $X_{2/2}^0$  теряет одну или две вакансии в первой координационной сфере и тоже может принимать перемещаемые вакансии.

Рассмотрим структурные и энергетические особенности полученных в результате компьютерного моделирования структурных модификаций с  $\eta < 1.0$ . В качестве количественной характеристики ближнего порядка в расположении вакансий удобно использовать параметры ближнего порядка замещения, определяемые выражением [12]

$$\alpha_{V-A}^{cs} = 1 - \frac{P_{V-A}^{cs}}{C_V \cdot C_A}, \quad (7)$$

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  $cs$ . На рис. 2 приведены зависимости параметров  $\alpha_{Ti-V_O}^I$ ,  $\alpha_{Ti-V_{Ti}}^{II}$ ,

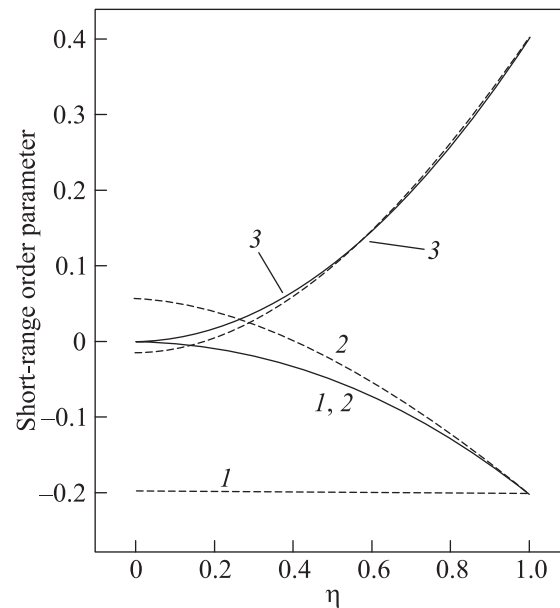


Рис. 2. Зависимости параметров ближнего порядка  $\alpha_{Ti-V_O}^I$  (1),  $\alpha_{Ti-V_{Ti}}^{II}$  (2) и  $\alpha_{Ti-V_O}^{III}$  (3) от параметра дальнего порядка, рассчитанные для модификаций без корреляционного ближнего порядка (сплошная линия) [16] и модификаций, в которых одновременно присутствуют дальний и корреляционный ближний порядок (штриховая линия). В первом случае значения параметров  $\alpha_{Ti-V_O}^I$  и  $\alpha_{Ti-V_{Ti}}^{II}$  совпадают

$\alpha_{Ti-V_O}^{III}$  от параметра дальнего порядка  $\eta$  для модификаций, полученных в результате компьютерного моделирования, а также аналогичные зависимости, вычисленные аналитически [16] для модификаций без корреляционного ближнего порядка. Графики наглядно демонстрируют тот факт, что при  $\eta < 1.0$  структуры различны, а параметры ближнего порядка могут принимать разные значения при одном и том же значении параметра дальнего порядка. Наибольшие отклонения в значениях параметров ближнего порядка наблюдаются для параметра  $\alpha_{Ti-V_O}^I$ , характеризующего корреляции в первой координационной сфере. С увеличением номера координационной сферы различия затухают.

Другим наглядным индикатором различия структурного состояния дефектов при равных значениях параметра дальнего порядка могут служить расчетные рентгенограммы. На рис. 3 показаны рентгенограммы, рассчитанные по формуле Дебая

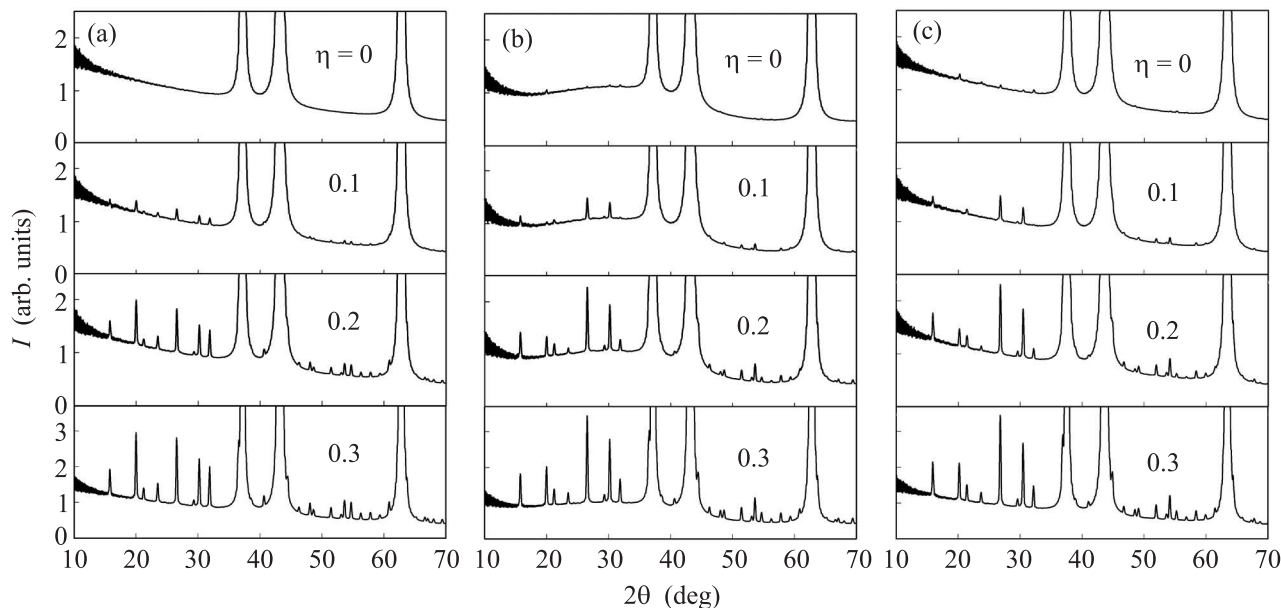


Рис. 3. Рентгенограммы, рассчитанные при различных значениях параметра дальнего порядка  $\eta$  без учета (а) и с учетом (б) корреляционного ближнего порядка. Рентгенограммы на панели с рассчитаны без учета корреляционного ближнего порядка, но для тех же значений параметров  $\eta_{10}^{\text{Ti}}, \eta_4^{\text{Ti}}, \eta_1^{\text{Ti}}$  и  $\eta_{10}^{\text{O}}, \eta_4^{\text{O}}, \eta_1^{\text{O}}$ , не равных  $\eta$ , что и полученные при моделировании ближнего порядка в случае б. Рентгенограммы на панели а рассчитаны при условии  $\eta_{10}^{\text{Ti}} = \eta_4^{\text{Ti}} = \eta_1^{\text{Ti}} = \eta_{10}^{\text{O}} = \eta_4^{\text{O}} = \eta_1^{\text{O}} = \eta$ . Кристаллы, для которых проводились расчеты, имели форму шара и содержали около 4 млн узлов структуры *B1*. Длина волны рентгеновского излучения  $\lambda = 154$  пм. Период решетки базисной структуры во всех случаях принят равным 418.2 пм

[30] при различных значениях параметра дальнего порядка  $\eta$  для структуры с корреляционным ближним порядком (а), а также для структуры без корреляционного ближнего порядка (б). На всех рентгенограммах присутствуют структурные рефлексы от базисной кристаллической структуры *B1*. При  $\eta > 0$  дополнительно возникают сверхструктурные рефлексы, по которым можно судить о степени дальнего порядка. Учет корреляций между вакансиями в подрешетке титана и вакансиями в подрешетке кислорода приводит к изменению формы диффузного фона (аморфное гало) [30], а также к изменению соотношения между интенсивностями сверхструктурных рефлексов. Вариации формы диффузного фона свидетельствуют о присутствии в структуре корреляционного ближнего порядка, а изменение соотношения интенсивностей сверхструктурных рефлексов – следствие невозможности выполнения равенств (3) и (4) при данном типе корреляционного ближнего порядка. Для сравнения на рис. 3с приведены рентгенограммы, рассчитанные для структуры без учета корреляционного ближнего порядка, но с теми же значениями параметров  $\eta_{10}^{\text{Ti}}, \eta_4^{\text{Ti}}, \eta_1^{\text{Ti}}$  и  $\eta_{10}^{\text{O}}, \eta_4^{\text{O}}, \eta_1^{\text{O}}$ , что и полученные при моделировании корреляций (рис. 3б). В этом случае

соотношение интенсивностей сверхструктурных рефлексов такое же, как на рис. 3б, но вариации диффузного фона отсутствуют.

Для доказательства энергетической выгоды корреляционного ближнего порядка были проведены первопринципные квантовохимические расчеты энергии основного состояния, по данным которых была вычислена зависимость энтальпии образования от параметра дальнего порядка (рис. 4). Расчеты выполнялись в рамках теории функционала плотности [31, 32] с учетом обменно-корреляционного потенциала в приближении градиента электронной плотности (GGA) версии PBE [33]. Для вычислений использовался код PWSCF пакета Quantum-ESPRESSO [34]. Была проведена релаксация положений атомов.

Моделирование дальнего и ближнего порядков выполнялось методом сверхъячейки [36]. (Методы, основанные на приближении когерентного потенциала [37], специально разработанные для исследования электронной структуры твердых тел с точечными дефектами, в данном случае непригодны: они не позволяют учесть ближний порядок.) Сверхъячейка получается путем двукратной трансляции элементарной ячейки упорядоченной фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  вдоль кристаллографических направлений *a* и *b*. Она содер-

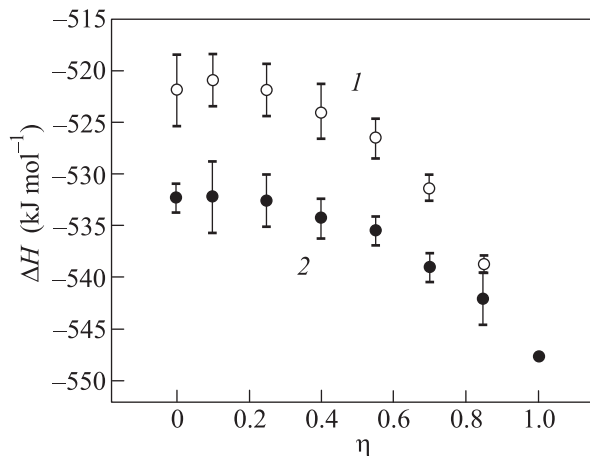


Рис. 4. Зависимости энтальпии образования  $\Delta H$  от параметра дальнего порядка  $\eta$ , рассчитанные для структурных модификаций без корреляционного ближнего порядка (1) [35] и модификаций, в которых присутствует корреляционный ближний порядок (2). Отмечены величины среднего квадратичного отклонения  $\pm\sigma$  энтальпии для 10 разных сверхъячеек

жит 96 узлов базисной структуры. При этом 8 узлов подрешетки титана и 8 узлов подрешетки кислорода заняты вакансиями. Если  $m$  атомов переходит в подрешетку вакансий, параметр дальнего порядка  $\eta = 6(5/6 - m/8)/5$ . Доля атомов в подрешетке вакансий не может превышать их долю в полностью неупорядоченном соединении, т.е.  $5/6$ . Тогда  $m$  не может превышать 6. Последовательно перемещая от 1 до 6 атомов из подрешетки атомов в подрешетку вакансий, можно построить структуру с параметрами дальнего порядка  $17/20$ ,  $7/10$ ,  $11/20$ ,  $2/5$ ,  $1/4$  и  $1/10$ . Корреляционный ближний порядок задается условием, согласно которому при любом параметре  $\eta$  ближайшее расстояние между вакансией в подрешетке титана и вакансией в подрешетке кислорода больше радиуса первой координационной сферы. Чтобы учесть случайный характер распределения перемещенных атомов и вакансий, для каждого значения параметра порядка было построено 10 сверхъячеек с различным расположением перемещенных атомов в подрешетке вакансий и перемещенных вакансий в подрешетке атомов. Результаты вычислений для 10 сверхъячеек усреднялись.

Энтальпия образования  $\Delta H$  рассчитывалась по формуле

$$\Delta H = k \left( E_{\text{TiO}} - N_{\text{Ti}} E_{\text{Ti}} - \frac{1}{2} N_{\text{O}} E_{\text{O}_2} \right) / N_{\text{TiO}}, \quad (8)$$

где  $k$  – коэффициент для перевода в кДж/моль,  $E_{\text{TiO}}$  – полная энергия монооксида титана, приходя-

щаяся на одну сверхъячейку,  $N_{\text{Ti}}$ ,  $N_{\text{O}}$  – количество атомов титана и кислорода в сверхъячейке,  $E_{\text{Ti}}$  – полная энергия металлического титана, рассчитанная на один атом,  $E_{\text{O}_2}$  – полная энергия молекулы кислорода с учетом эффекта спин-поляризации,  $N_{\text{TiO}}$  – количество структурных единиц (пар атомов титан–кислород) в сверхъячейке.

Из зависимостей, приведенных на рис. 4, следует, что структурные модификации с корреляционным ближним порядком энергетически выгодны по сравнению с модификациями, которые характеризуются только дальним порядком без учета дополнительных корреляций. Существенная разница в энергиях, обусловленная корреляционным ближним порядком, в общем случае говорит о некорректности методов и подходов к исследованию упорядочивающихся систем, основанных на статистическом приближении среднего поля [29]. Отметим также, что представление о корреляционном ближнем порядке применимо не только к распределению структурных вакансий. По аналогии может быть рассмотрено упорядочение атомов в других системах, в частности образование сверхструктур в сплавах.

Исследование поддержано проектом РФФИ # 14-02-00636. Все вычисления проведены на суперкомпьютере “Уран” ИММ УрО РАН.

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides, and Oxides*, Springer, Berlin (2001), 607 p.
2. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, М. (2007), 856 с.
3. А. И. Гусев, УФН **184**(9), 905 (2014).
4. Y. Murata and N. Yukawa, *J. Less-Common. Met.* **141**, 235 (1988).
5. P. Li and J. M. Howe, *Acta Mater.* **51**, 1261 (2003).
6. E. V. Shalaeva, B. V. Mitrofanov, and G. P. Shveikin, *Phys. Stat. Sol. A* **154**, 505 (1996).
7. P. S. Bell and M. H. Lewis, *Phys. Stat. Sol. A* **7**, 431 (1971).
8. J. R. Castles, J. M. Cowley, and A. E. C. Spargo, *Acta Crystallogr. A* **27**, 376 (1971).
9. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, А. В. Лукоянов, ЖЭТФ **143**(6), 1097 (2013).
10. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, Письма в ЖЭТФ **97**(11), 712 (2013).
11. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, ФТТ **57**(4), 625 (2015).
12. А. А. Ремпель, *Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения*, УИФ “Наука”, Екатеринбург (1992), 232 с.

13. A. A. Rempel and A. I. Gusev, *Phys. Stat. Sol. (b)* **160**, 389 (1990).
14. А. А. Ремпель, А. А. Гусев, *ФТТ* **32**(1), 16 (1990).
15. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, *Изв. АН. Сер. физическая* **68**(5), 607 (2004).
16. М. Г. Костенко, А. А. Валеева, А. А. Ремпель, *ЖЭТФ* **138** (5), 892 (2010).
17. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Marlin, *Acta Cryst.* **23**, 307 (1967).
18. 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.
19. E. Hilti and F. Laves, *Naturwissenschaften* **55**, 131 (1968).
20. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **71**(11), 675 (2000).
21. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Неорган. мат.* **37**(6), 603 (2001).
22. E. Hilti, *Naturwissenschaften* **55**, 130 (1968).
23. А. И. Гусев, А. А. Валеева, *Письма в ЖЭТФ* **96**(6), 400 (2012).
24. A. I. Gusev, *J. Sol. State Chem.* **199**, 181 (2013).
25. А. И. Гусев, *ЖЭТФ* **144**(2), 340 (2013).
26. M. G. Kostenko, A. A. Valeeva, and A. A. Rempel, *Mendeleev Commun.* **22**, 245 (2012).
27. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, *ЖЭТФ* **142**(6), 1142 (2012).
28. M. G. Kostenko, A. V. Lukoyanov, V. P. Zhukov, and A. A. Rempel, *J. Sol. St. Chem.* **204**, 146 (2013).
29. W. L. Bragg and E. J. Williams, *Proc. Royal Soc. Lond.* **145**(855), 699 (1934).
30. A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, London (1963), 378 p.
31. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
32. R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
33. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
34. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazi, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, Ch. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Cond. Mat.* **21**, 395502 (2009).
35. М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, В. П. Жуков, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **96**(8), 557 (2012).
36. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
37. P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).