

СООТНОШЕНИЕ БЛИЖНЕГО И ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКОВ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ МОНООКСИДЕ ТИТАНА TiO_y

М. Г. Костенко, А. А. Валеева, А. А. Ремпель*

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

*Уральский государственный технический университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 4 мая 2010 г.

Впервые проведен анализ соотношения ближнего и дальнего порядков в различных фазах нестехиометрического монооксида титана TiO_y . Описаны типы ближайшего окружения узлов в подрешетках в сверхструктурах Ti_5O_5 , Ti_3O_2 , Ti_2O_3 и Ti_4O_5 . Установлено, что в фазах, где упорядочение происходит сразу в обеих подрешетках, все параметры сверхструктурного ближнего порядка, определяющие положение атомов и вакансий в трех координационных сферах, однозначно выражаются через параметры дальнего порядка. Если упорядочение происходит только в одной подрешетке, то пять из шести параметров ближнего порядка равны нулю. Показано, что данные о максимальных по абсолютной величине шести параметрах ближнего порядка и долях атомных позиций в подрешетках титана и кислорода дают возможность предсказать тип образующейся упорядоченной фазы в нестехиометрическом монооксиде титана TiO_y .

1. ВВЕДЕНИЕ

Наиболее интересным для изучения фазовых переходов беспорядок–порядок соединением системы титан–кислород является монооксид титана TiO_y . Он обладает базисной структурой типа $B1$ и принадлежит группе сильно нестехиометрических соединений [1]. Область гомогенности этого соединения лежит в пределах от $y = 0.75$ до $y = 1.25$ [2]. Нестехиометрия монооксида титана реализуется за счет различного содержания структурных вакансий (узлов кристаллической решетки $B1$, не занятых атомами) в подрешетке титана и в подрешетке кислорода. Для того чтобы показать существование вакансий в обеих подрешетках монооксида титана, его состав можно записать в виде Ti_xO_z или $\text{Ti}_x \blacksquare_{1-x} \text{O}_z \square_{1-z}$, где x и z — доли атомных позиций соответственно в подрешетках титана и кислорода, \blacksquare и \square — структурные вакансии в этих подрешетках [3]. Состав y , который указывают в формуле TiO_y , равен $y = z/x$.

Структурные вакансии могут располагаться в кристаллической решетке как случайным образом, так и упорядоченно [3]. В настоящее время наиболее

полно описаны четыре упорядоченные фазы монооксида титана: моноклинная фаза Ti_5O_5 , ромбические фазы Ti_3O_2 и Ti_2O_3 , тетрагональная фаза Ti_4O_5 [3–6]. Как известно, области существования фаз на фазовой диаграмме определяются составом и температурным интервалом.

Структуру каждой фазы можно описать с помощью функций распределения атомов титана и кислорода, которые представлены в работах [3, 4]:

$$n_{\text{Ti}}(x_I, y_I, z_I) = f(x, x_I, y_I, z_I, \eta^{\text{Ti}}), \quad (1)$$

$$n_{\text{O}}(x_I, y_I, z_I) = f(z, x_I, y_I, z_I, \eta^{\text{O}}). \quad (2)$$

Здесь n_{Ti} и n_{O} — вероятности обнаружения атома титана и кислорода в узле базовой структуры $B1$ с координатами (x_I, y_I, z_I) , x и z — доли атомных позиций в подрешетках, η^{Ti} и η^{O} — параметры дальнего порядка для подрешеток титана и кислорода, которые могут принимать значения от нуля до η_{max} , причем $\eta_{\text{max}} \leq 1$. Величины η_{max} определяются нормировкой функций (1) и (2) на состав соединения, т. е. при заданном составе y значения функции распределения, по определению вероятности, не должны быть меньше нуля или больше единицы.

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

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

$$n_{Ti}(\eta^{Ti} = 0) = x, \tag{3}$$

$$n_O(\eta^O = 0) = z. \tag{4}$$

В этом случае имеем полностью неупорядоченную подрешетку. При упорядочении структурных вакансий происходит перераспределение атомов и вакансий по узлам базовой структуры $B1$. При этом вероятности заполнения позиций атомами для одной и той же подрешетки становятся различными, некоторые узлы решетки перестают быть кристаллографически эквивалентными, и симметрия кристалла изменяется. Если параметры дальнего порядка отличны от нуля, то базовая структура $B1$ разбивается на четыре подрешетки: атомов титана, вакансий титана, атомов кислорода и вакансий кислорода. При этом упорядочение в титановой подрешетке может происходить идентично упорядочению в кислородной подрешетке (Ti_5O_5), или же упорядочение происходит только в одной подрешетке (Ti_3O_2 , Ti_2O_3 , Ti_4O_5) [4]. В случае последних трех упорядоченных фаз функция распределения принимает только три различных значения.

Понятие сверхструктурного ближнего порядка в фазах внедрения со структурными вакансиями введено в работе [7]. Он представляет собой ту часть ближнего порядка, которая целиком определяется дальним порядком и рассчитывается по выражению

$$\alpha_{V-A}^{cs} = 1 - \frac{P_{V-A}^{cs}}{C_V C_A}, \tag{5}$$

где V и A — соответственно тип вакансии и сорт атома, C_V и C_A — их концентрации в упорядочиваемом кристалле, P_{V-A}^{cs} — вероятность образования пары $V-A$ (вакансия–атом) в рассматриваемой координационной сфере при известных значениях параметров дальнего порядка для рассматриваемой фазы. В случае полностью разупорядоченного 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 $\alpha_{V-A}^{cs} = 0$.

Известно, что если ближний порядок в первых координационных сферах однозначно определяет дальний порядок, то причина фазового перехода может заключаться в короткодействующих взаимодействиях, распространяющихся на радиус этих первых

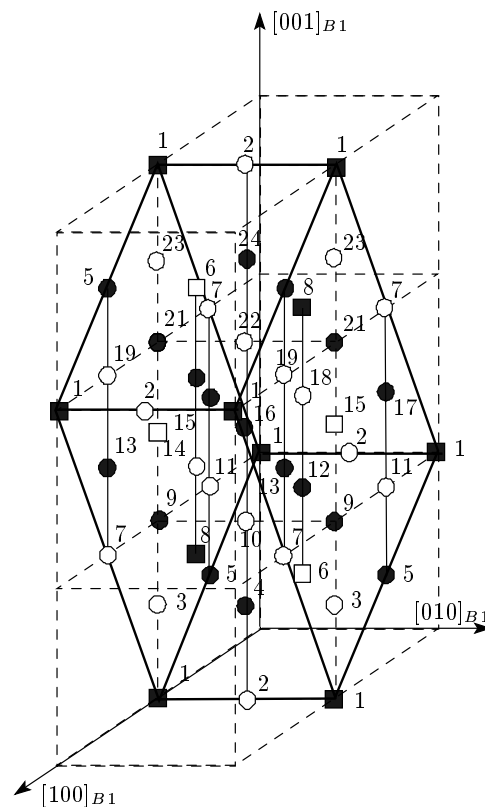


Рис. 1. Нумерация узлов (1, 2, 3, . . . , 24) сверхструктуры Ti_5O_5 в пределах элементарной ячейки. Здесь и на других рисунках черные кружки — атомы титана, белые — атомы кислорода; черные квадраты — вакансии в титановой подрешетке, белые — вакансии в кислородной подрешетке

координационных сфер. Если ближний порядок может иметь место в фазе без дальнего порядка, то фазовый переход должен быть обусловлен действующими взаимодействиями. В первом случае атомное упорядочение происходит по механизму фазового перехода второго рода [8, 9]. Во втором случае, когда ближний и дальний порядки являются следствием разных взаимодействий, атомное упорядочение, как правило, является фазовым переходом первого рода [8, 9].

До настоящего времени исследование упорядоченных фаз в нестехиометрическом монооксиде титана ограничивалось изучением распределения атомов в ячейке и определением параметров ближнего и дальнего порядков в первых трех координационных сферах для сверхструктуры Ti_5O_5 . Между тем, данные о соотношении ближнего и дальнего порядков в упорядоченных фазах позволяют получить детальную информацию о механизме и причинах фа-

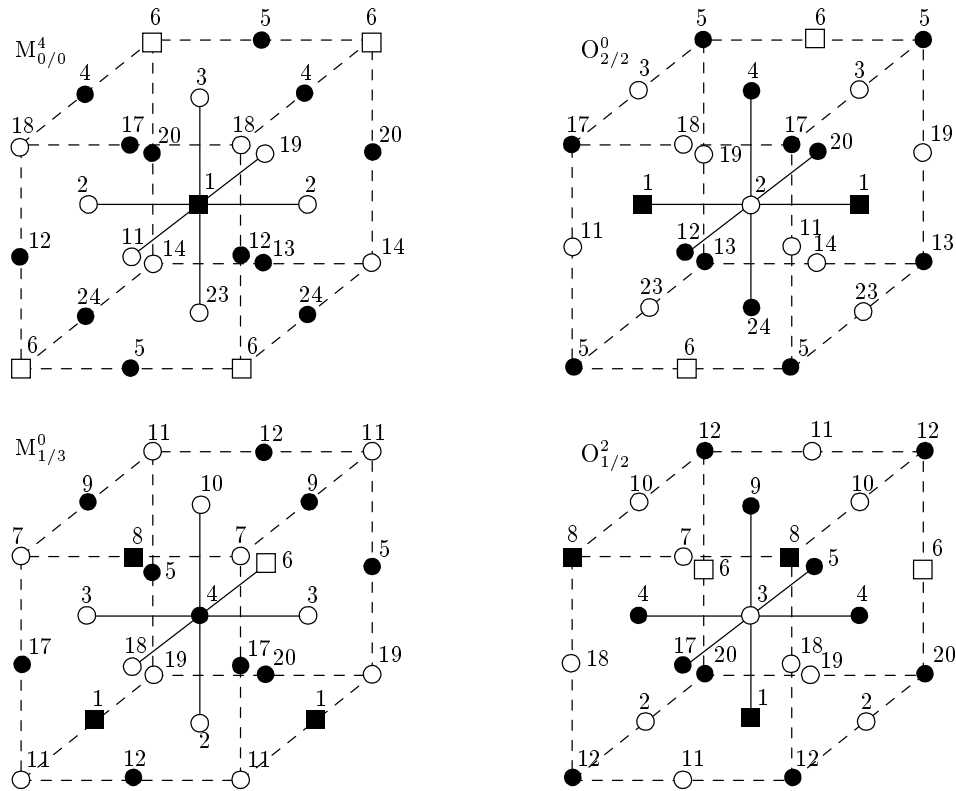


Рис. 2. Примеры типов ближайшего окружения узлов сверхструктуры Ti_5O_5

зового перехода беспорядок–порядок и межатомных взаимодействиях в кристалле, приводящих к упорядочению. В связи с этим в настоящей работе изучено образование сверхструктур Ti_5O_5 , Ti_3O_2 , Ti_2O_3 и Ti_4O_5 в монооксиде титана, содержащих структурные вакансии либо в обеих подрешетках, либо только в одной подрешетке, и определено соотношение ближнего и дальнего порядков для данных сверхструктур.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

В кристаллической структуре рассматриваемой фазы выделяются все возможные варианты окружений выбранного узла i остальными узлами кристалла. Если всего можно выделить N таких неэквивалентных узлов структуры, то любому узлу ставится в соответствие номер от 1 до N , показывающий тип его окружения. Далее все N номеров группируются по подрешеткам в зависимости от того, какие значения принимают функции распределения (1) и (2) для узла с данным номером.

Поскольку исследование ограничивается определением параметров ближнего порядка в первых трех

координационных сферах, число N неэквивалентных позиций можно разделить на M типов взаимного окружения в этих координационных сферах. Тип окружения в этом случае обозначается $M_{\nu_1/\nu_2}^{\nu_3}$ или $O_{\nu_1/\nu_2}^{\nu_3}$, числа ν_1 , ν_2 и ν_3 показывают количество вакансий соответственно в первой, второй и третьей координационных сферах, буква «M» означает, что рассматривается окружение узла металлической подрешетки, буква «O» — узел подрешетки кислорода.

Вероятность образования пары вакансия–атом в j -й координационной сфере базовой структуры $B1$ выражается через значения функций распределения центрального узла, n_f , окружающих его узлов подрешетки вакансий, n_j^V , и подрешетки атомов, n_j^A :

$$P_{V-A}^{cs} = \sum_{f=1}^M \frac{1}{g_f} \left\{ \frac{\nu_j}{z_j} n_f(\mathbf{r}_f) [1 - n_j^V(\mathbf{r}_j)] + \frac{1 - \nu_j}{z_j} n_f(\mathbf{r}_f) [1 - n_j^A(\mathbf{r}_j)] \right\}, \quad (6)$$

где $\mathbf{r}_{j,f} = (x_I, y_I, z_I)_{j,f}$ — координаты узлов j и f , z_j — число узлов в j -й координационной сфере, g_f — кратность позиции с номером f . Задача сводится к

Таблица 1. Значения функции распределения атомов и вакансий в подрешетках титана и кислорода монооксида титана Ti_xO_z для сверхструктур Ti_5O_5 [3], Ti_3O_2 , Ti_2O_3 и Ti_4O_5 [4]

Сорт атома или вакансии	Значение функции распределения для сверхструктур в Ti_xO_z			
	Ti_5O_5	Ti_3O_2	Ti_2O_3	Ti_4O_5
Ti	$n_{Ti} = x + \eta^{Ti}/6$	$n_{Ti} = x$	$n_{Ti} = x + \eta^O/3$	$n_{Ti} = x + \eta^O/5$
V_{Ti}	$n_{Ti} = x - 5\eta^{Ti}/6$	–	$n_{Ti} = x - 2\eta^O/3$	$n_{Ti} = x - 4\eta^O/5$
O	$n_O = z + \eta^O/6$	$n_O = z + \eta^O/3$	$n_O = z$	$n_O = z$
V_O	$n_O = z - 5\eta^O/6$	$n_O = z - 2\eta^O/3$	–	–

Таблица 2. Параметры ближнего порядка в сверхструктурах Ti_5O_5 , Ti_3O_2 , Ti_2O_3 и Ti_4O_5 для первых трех (I, II, III) координационных сфер

Параметр ближнего порядка	Значение параметра ближнего порядка для сверхструктур Ti_xO_z			
	Ti_5O_5	Ti_3O_2	Ti_2O_3	Ti_4O_5
$\alpha_{Ti-V_O}^I$	$-\frac{\eta^{Ti}\eta^O}{36x(1-z)}$	0	0	0
$\alpha_{O-V_{Ti}}^I$	$-\frac{\eta^O\eta^{Ti}}{36z(1-x)}$	0	0	0
$\alpha_{Ti-V_{Ti}}^{II}$	$-\frac{(\eta^{Ti})^2}{36x(1-x)}$	0	$-\frac{(\eta^{Ti})^2}{18x(1-x)}$	$-\frac{(\eta^{Ti})^2}{25x(1-x)}$
$\alpha_{O-V_O}^{II}$	$-\frac{(\eta^O)^2}{36x(1-x)}$	$-\frac{(\eta^O)^2}{18z(1-z)}$	0	0
$\alpha_{Ti-V_O}^{III}$	$\frac{\eta^{Ti}\eta^O}{18x(1-z)}$	0	0	0
$\alpha_{O-V_{Ti}}^{III}$	$\frac{\eta^O\eta^{Ti}}{18z(1-x)}$	0	0	0

выражению величины (6), а затем и (5) через параметры дальнего порядка, которые входят в функции распределения, путем анализа типов позиций $M_{\nu_1/\nu_2}^{\nu_3}$ и $O_{\nu_1/\nu_2}^{\nu_3}$.

3. МОНОКЛИННАЯ СВЕРХСТРУКТУРА Ti_5O_5

Идеальная сверхструктура Ti_5O_5 соответствует стехиометрическому составу $TiO_{1.0}$. Нумерация неэквивалентных узлов представлена

на рис. 1. В работе [7] узлы пронумерованы парами титан-кислород. Такой подход удобен, если процессы упорядочения в титановой и кислородной подрешетках проходят идентично. Если же это условие не выполняется, необходимо использовать нумерацию, предлагаемую в настоящей работе.

В структуре Ti_5O_5 можно выделить 24 неэквивалентных узла, 4 типа окружения узлов титановой подрешетки ($M_{0/0}^4, M_{2/2}^0, M_{1/3}^0, M_{1/2}^2$) и 4 типа окружения узлов кислородной подрешетки. При этом все типы окружения узлов инвариантны относительно

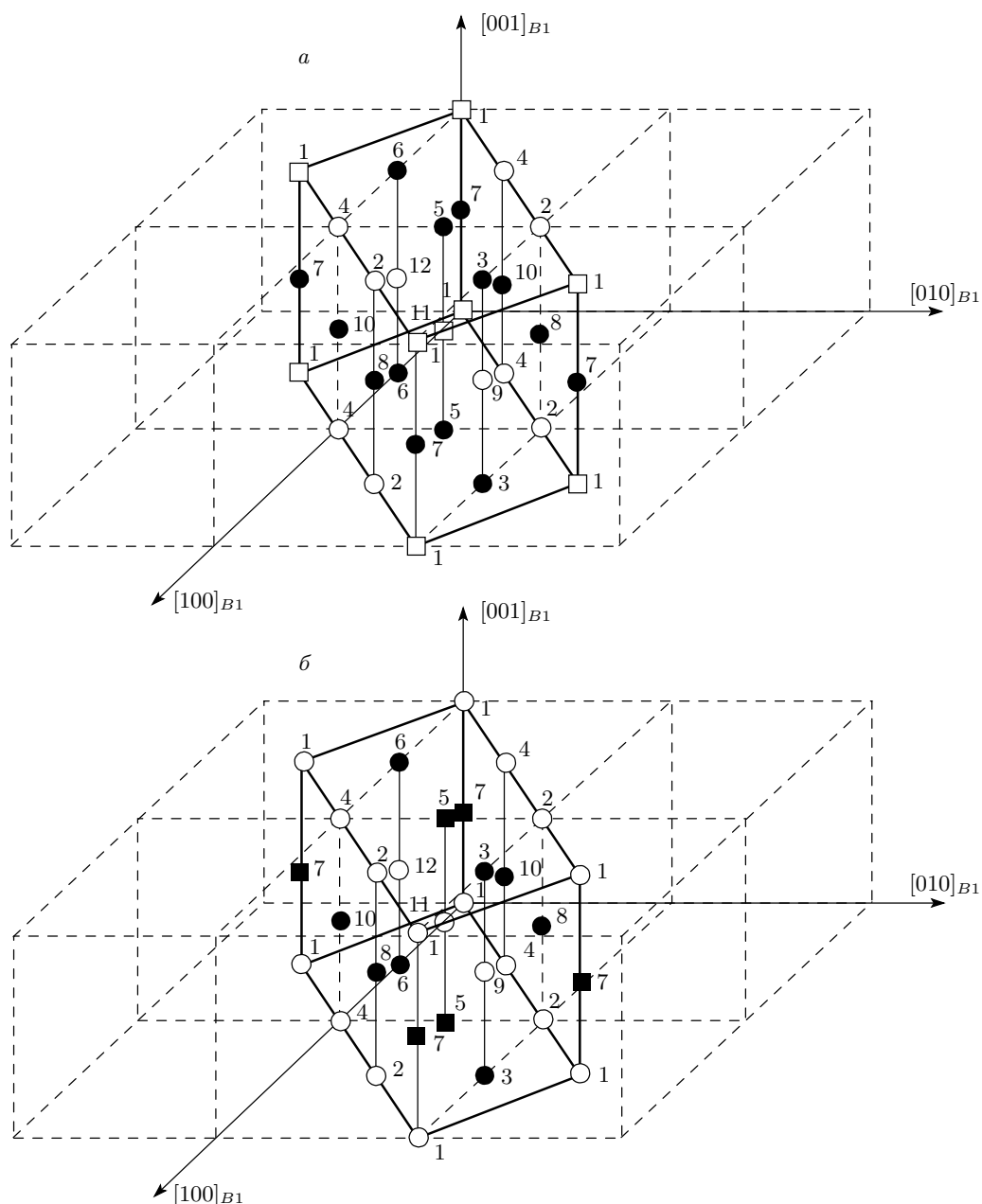


Рис. 3. Нумерация узлов (1, 2, 3, ..., 12) сверхструктур Ti_3O_2 (а) и Ti_2O_3 (б) в пределах элементарной ячейки

замены центрального узла металлической подрешетки на узел подрешетки кислорода. Примеры каждого типа показаны на рис. 2. Значения функции распределения атомов и вакансий в подрешетках титана и кислорода в монооксиде титана Ti_xO_z для сверхструктуры Ti_5O_5 приведены в табл. 1.

В соответствии с формулой (6) и данными табл. 1 получены выражения для вероятностей образования пар вакансия–атом. Они имеют громоздкий вид и вынесены в Приложение.

Далее по формуле (5) рассчитываются параметры сверхструктурного ближнего порядка с учетом того, что величина C_A принимает значение x , а C_V — значение $1 - x$, если рассматривается узел подрешетки титана. Если рассматривается узел подрешетки кислорода, то $C_A = z$, а $C_V = 1 - z$. Рассчитанные зависимости параметров ближнего порядка от параметров дальнего порядка η^{Ti} и η^O для трех координационных сфер сверхструктуры Ti_5O_5 представлены в табл. 2.

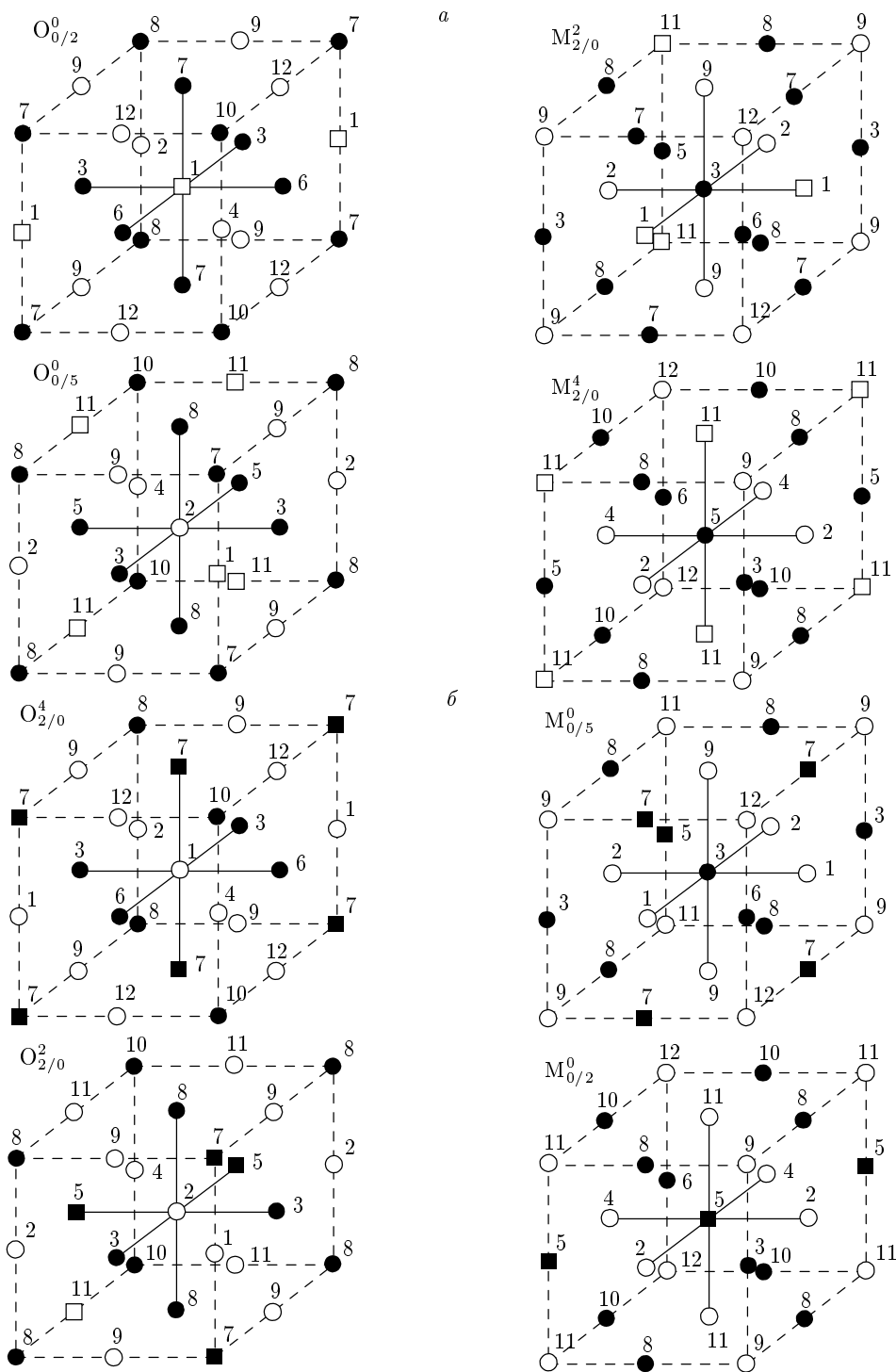


Рис. 4. Примеры типов ближайшего окружения узлов сверхструктур Ti_3O_2 (а) и Ti_2O_3 (б)

4. РОМБИЧЕСКИЕ СВЕРХСТРУКТУРЫ Ti_3O_2 и Ti_2O_3

Сверхструктуры $Ti_3O_2\blacksquare$ и $Ti_2\blacksquare O_3$, соответствующие стехиометрическим составам Ti_3O_2 и Ti_2O_3 ,

описаны в работе [4]. Как в структуре $Ti_3O_2\blacksquare$, так и в структуре $Ti_2\blacksquare O_3$ можно выделить 12 неэквивалентных узлов. Нумерация узлов представлена на рис. 3. Значения функций распределения для различных подрешеток даны в табл. 1. Из таблицы

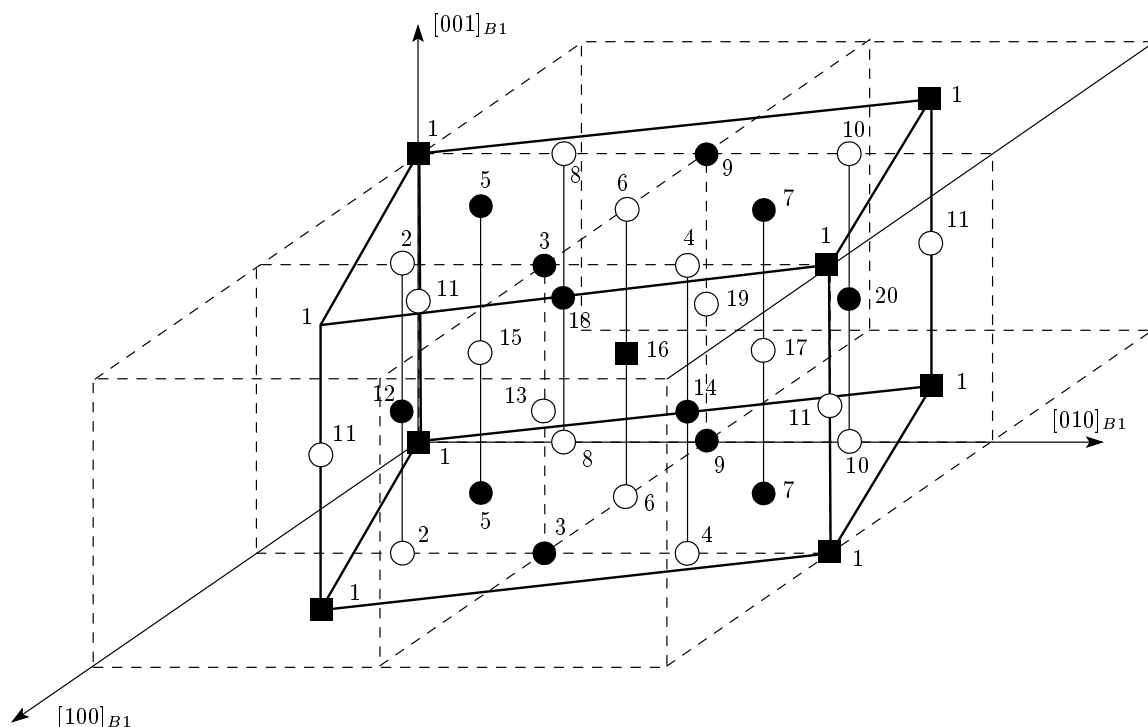


Рис. 5. Нумерация узлов (1, 2, 3, ..., 20) сверхструктуры Ti_4O_5 в пределах элементарной ячейки

видно, что функция распределения для титановой подрешетки этих сверхструктур не равна функции распределения для кислородной подрешетки, причем одна из функций не зависит от параметра дальнего порядка.

В обеих структурах выделено четыре позиции по типу ближайшего окружения. В отличие от структуры Ti_5O_5 , две позиции соответствуют только узлам титановой подрешетки базовой структуры $B1$, а две — только кислородной. В структуре Ti_3O_2 треть узлов титановой подрешетки базовой структуры находится в окружении $M_{2/0}^4$, две трети — в окружении $M_{2/0}^2$, треть узлов кислородной подрешетки имеют окружение $O_{0/2}^0$, две трети — окружение $O_{0/5}^0$ (рис. 4а). В структуре Ti_2O_3 можно выделить аналогичные типы позиций при условии, что позиции, характерные для титановой подрешетки Ti_3O_2 , становятся позициями кислородной подрешетки Ti_2O_3 и наоборот (рис. 4б).

Рассчитанные значения параметров сверхструктурного ближнего порядка представлены в табл. 2. Важной особенностью рассматриваемых структур является равенство нулю пяти из шести рассчитанных параметров ближнего порядка. Функцией параметров дальнего порядка являются только параметр $\alpha_{O-V_O}^{II}$ структуры Ti_3O_2 и параметр $\alpha_{Ti-V_{Ti}}^{II}$ струк-

туры Ti_2O_3 , в то время как в структуре Ti_5O_5 все параметры ближнего порядка являются функциями параметра дальнего порядка.

5. ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ СВЕРХСТРУКТУРА Ti_4O_5

Упорядоченную фазу Ti_4O_5 монооксида титана TiO_y наблюдали авторы работы [5]. Элементарная ячейка и нумерация узлов этой структуры представлены на рис. 5. Всего в структуре Ti_4O_5 20 неэквивалентных узлов. Как и в случае с Ti_2O_3 , атомы кислорода в сверхструктуре Ti_4O_5 распределены статистически по узлам кислородной подрешетки базовой структуры $B1$, т. е. их размещение не зависит от параметра дальнего порядка η^O . Значения функций распределения приведены в табл. 1.

В структуре Ti_4O_5 1/5 узлов титановой подрешетки базовой структуры имеет окружение $M_{0/0}^0$, 4/5 узлов — окружение $M_{0/3}^0$. В кислородной подрешетке базовой структуры 1/5 узлов находится в окружении типа $O_{2/0}^0$, 4/5 узлов — в окружении типа $O_{1/0}^2$ (рис. 6). Рассчитанные значения параметров ближнего порядка представлены в табл. 2. Функцией параметра дальнего порядка η^{Ti} является только

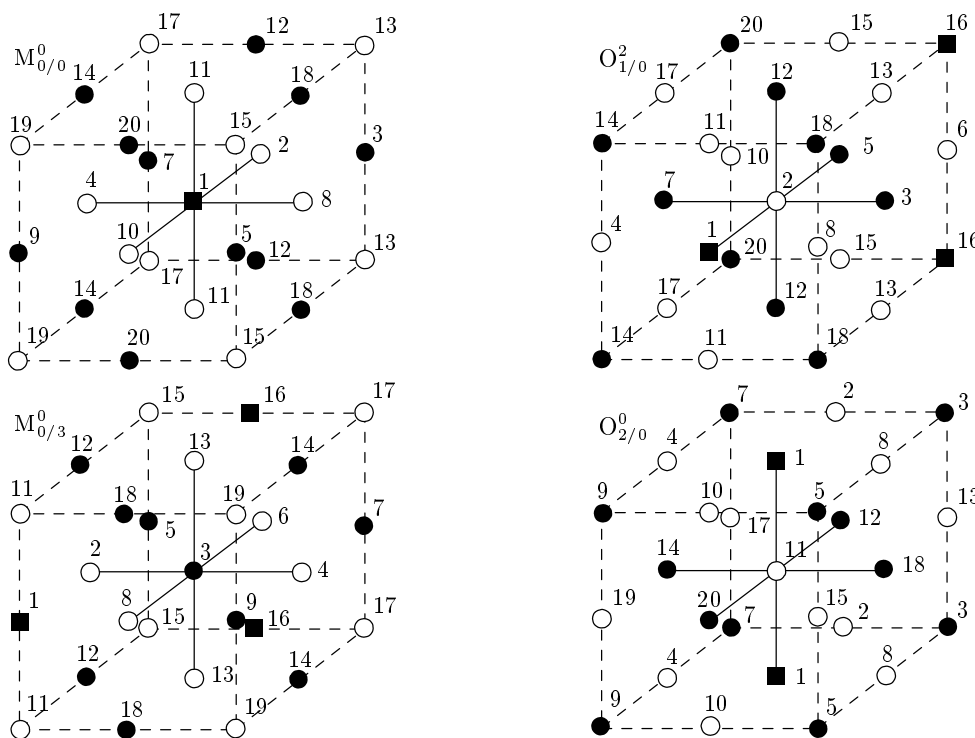


Рис. 6. Примеры типов ближайшего окружения узлов сверхструктуры Ti_4O_5

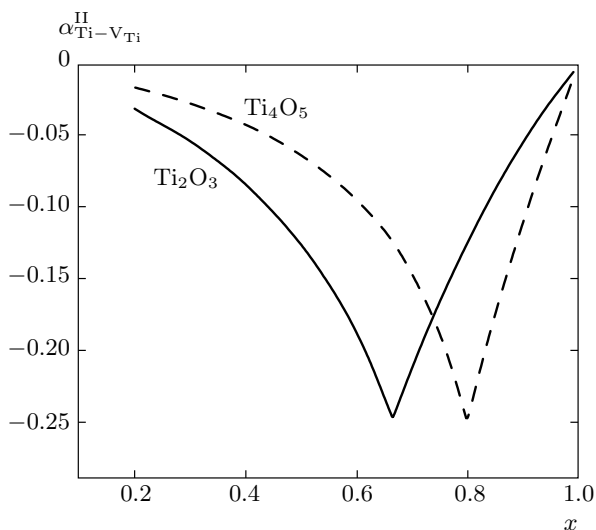


Рис. 7. Зависимости максимальных (по абсолютной величине) параметров ближнего порядка $\alpha_{Ti-V_{Ti}}^{II}$ от доли атомных позиций в титановой подрешетке

параметр $\alpha_{Ti-V_{Ti}}^{II}$, остальные параметры ближнего порядка равны нулю.

6. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ДАЛЬНИМ И БЛИЖНИМ ПОРЯДКАМИ

Если известны доли атомных позиций x и z в подрешетках титана и кислорода и параметры дальнего порядка, то, используя формулу (6), можно найти все шесть параметров сверхструктурного ближнего порядка для первых трех координационных сфер. Вызывает интерес вопрос, можно ли, зная параметры ближнего порядка и состав соединения определить, какая упорядоченная структура образуется. Это можно сделать, если установлено, что в соединении с известными значениями x и z реализована максимально возможная степень ближнего порядка для данного состава $y = z/x$, так как максимальные значения параметров дальнего порядка являются функцией состава.

В качестве примера на рис. 7 представлена зависимость максимальных (по абсолютной величине) параметров ближнего порядка $\alpha_{Ti-V_{Ti}}^{II}$ от доли атомных позиций в титановой подрешетке для структур $Ti_4 \blacksquare O_5$ и $Ti_2 \blacksquare O_3$. Графики пересекаются в одной точке, т. е., если имеем значение x , отличное от абсциссы точки пересечения, то, зная максимальное по абсолютной величине значение $\alpha_{Ti-V_{Ti}}^{II}$, можно сказать, какой структурой представлено соединение — $Ti_2 \blacksquare O_3$ или $Ti_4 \blacksquare O_5$.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ дефектной структуры монооксида титана показал, что в сверхструктуре Ti_5O_5 все шесть параметров сверхструктурного ближнего порядка зависят от значений параметров дальнего порядка. Установлено, что в структурах, где упорядочение структурных вакансий происходит только в одной подрешетке, пять из шести параметров ближнего порядка равны нулю. Кроме того, если известны доля вакансий в каждой подрешетке и максимальные по абсолютной величине значения всех шести параметров ближнего порядка в упорядоченном монооксиде титана TiO_y , то, используя выражения, полученные в данной работе, можно найти макси-

мальные значения параметров дальнего порядка и определить сверхструктуру, которая образуется при упорядочении монооксида титана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00035а), совместного проекта УРО РАН–СО РАН № 09-С-3-1014 и проекта УРО РАН № 09-М-23-2001.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приведем выражение для вероятностей образования пар вакансия–атом для сверхструктуры Ti_5O_5 :

$$P_{Ti-V_O}^I = \frac{1}{6} \left\{ \frac{0}{6} \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \right] + \frac{6}{6} \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \right] \right\} +$$

$$+ \frac{1}{6} \left\{ \frac{2}{6} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \right] + \frac{4}{6} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \right] \right\} +$$

$$+ \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{6} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \right] + \frac{5}{6} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \right] \right\} +$$

$$+ \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{6} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \right] + \frac{5}{6} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \right] \right\} = x(1-z) + \frac{\eta^O \eta^{Ti}}{36},$$

$$P_{O-V_{Ti}}^I = \frac{1}{6} \left\{ \frac{0}{6} \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \right] + \frac{6}{6} \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \right] \right\} +$$

$$+ \frac{1}{6} \left\{ \frac{2}{6} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \right] + \frac{4}{6} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \right] \right\} +$$

$$+ \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{6} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \right] + \frac{5}{6} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \right] \right\} +$$

$$+ \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{6} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \right] + \frac{5}{6} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \right] \right\} = z(1-x) + \frac{\eta^O \eta^{Ti}}{36},$$

$$P_{Ti-V_{Ti}}^{II} = \frac{1}{6} \left\{ \frac{0}{12} \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \right] + \frac{12}{12} \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \right] \right\} +$$

$$+ \frac{1}{6} \left\{ \frac{2}{12} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \right] + \frac{10}{12} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \right] \right\} +$$

$$+ \frac{1}{3} \left\{ \frac{3}{12} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \right] + \frac{9}{12} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \right] \right\} +$$

$$+ \frac{1}{3} \left\{ \frac{2}{12} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \right] + \frac{10}{12} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \right] \right\} = x(1-x) + \frac{(\eta^{Ti})^2}{36},$$

$$\begin{aligned}
P_{O-V_O}^{II} = & \frac{1}{6} \left\{ \frac{0}{6} \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x - \frac{5}{6} \eta^O \right) \right] + \frac{6}{6} \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \right] \right\} + \\
& + \frac{1}{6} \left\{ \frac{2}{12} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \right] + \frac{10}{12} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \right] \right\} + \\
& + \frac{1}{3} \left\{ \frac{3}{12} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \right] + \frac{9}{12} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \right] \right\} + \\
& + \frac{1}{3} \left\{ \frac{2}{12} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \right] + \frac{10}{12} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \right] \right\} = z(1-z) + \frac{(\eta^O)^2}{36},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P_{Ti-V_O}^{III} = & \frac{1}{6} \left\{ \frac{4}{8} \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \right] + \frac{4}{8} \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \right] \right\} + \\
& + \frac{1}{6} \left\{ \frac{0}{8} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \right] + \frac{8}{8} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \right] \right\} + \\
& + \frac{1}{3} \left\{ \frac{0}{8} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \right] + \frac{8}{8} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \right] \right\} + \\
& + \frac{1}{3} \left\{ \frac{2}{8} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \right] + \frac{6}{8} \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \left[1 - \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \right] \right\} = x(1-z) - \frac{\eta^O \eta^{Ti}}{18},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P_{O-V_{Ti}}^{III} = & \frac{1}{6} \left\{ \frac{4}{8} \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \right] + \frac{4}{8} \left(z - \frac{5}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \right] \right\} + \\
& + \frac{1}{6} \left\{ \frac{0}{8} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \right] + \frac{8}{8} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \right] \right\} + \\
& + \frac{1}{3} \left\{ \frac{0}{8} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \right] + \frac{8}{8} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \right] \right\} + \\
& + \frac{1}{3} \left\{ \frac{2}{8} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x - \frac{5}{6} \eta^{Ti} \right) \right] + \frac{6}{8} \left(z + \frac{1}{6} \eta^O \right) \left[1 - \left(x + \frac{1}{6} \eta^{Ti} \right) \right] \right\} = z(1-x) - \frac{\eta^O \eta^{Ti}}{18}.
\end{aligned}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Non-Stoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer, Berlin (2001).
2. S. Anderson, B. Collen, U. Kuylenstierna, and A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **11**, 1641 (1957).
3. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Неорганические материалы* **37**, 716 (2001).
4. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, Москва (2007).
5. 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'Keeffe, North Holland, Amsterdam (1970), p. 238.
6. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 675 (2000).
7. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, *Изв. АН, сер. физ.* **68**, 607 (2004).
8. А. А. Ремпель, *Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения*, Наука, Екатеринбург (1992).
9. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, УрО РАН, Екатеринбург (2001).