

## ДВУХПОДРЕШЕТОЧНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В МОНООКСИДЕ ТИТАНА

А.А.Валеева, А.А.Ремпель, А.И.Гусев<sup>1)</sup>

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН  
620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 27 апреля 2000 г.

Изучена структура неупорядоченного и упорядоченного нестехиометрического монооксида титана  $Ti_xO_z \equiv TiO_y$  (где  $y = z/x$ ), содержащего структурные вакансии одновременно в неметаллической и металлической подрешетках. Установлено, что в монооксиде  $TiO_y$  при температуре ниже 1300 К в интервале составов от  $TiO_{0.9}$  до  $TiO_{1.1}$  образуется моноклинная (пр. гр.  $C2/m$  ( $A12m/1$ )) упорядоченная фаза типа  $Ti_5O_5$ . Канал фазового перехода беспорядок-порядок  $TiO_y - Ti_5O_5$  включает лучи лифшицевской звезды  $\{k_{10}\}$  и нелифшицевских звезд  $\{k_4\}$  и  $\{k_1\}$ . Упорядочение происходит как фазовый переход первого рода и сопровождается уменьшением объема базисной кубической решетки. Рассчитаны функции распределения атомов титана и кислорода в металлической и неметаллической подрешетках монооксида титана. Определена область допустимых значений параметров дальнего порядка.

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn, 64.80.Eb

Нестехиометрический монооксид титана  $TiO_y$  с базисной структурой  $B1$  принадлежит к группе сильно нестехиометрических соединений внедрения [1, 2] и обладает широкой областью гомогенности от  $TiO_{0.80}$  до  $TiO_{1.25}$ . Даже среди сильно нестехиометрических соединений монооксид  $TiO_y$  уникален, так как содержит большое число структурных вакансий (незанятых атомами узлов кристаллической решетки) одновременно в неметаллической и в металлической подрешетках. Для правильного отражения реальной структуры монооксида титана его состав следует записывать с учетом содержания структурных вакансий в каждой подрешетке, то есть в виде  $Ti_xO_z \equiv TiO_y$  или  $Ti_x \blacksquare_{1-z} O_z \square_{1-z} \equiv TiO_y$ , где  $y = z/x$ ,  $\square$  и  $\blacksquare$  – структурные вакансии неметаллической (кислородной) и металлической (титановой) подрешеток, соответственно. Например, монооксид титана, который формально имеет стехиометрический состав  $TiO_{1.0}$ , содержит  $\sim 15 - 16$  ат. % вакансий в подрешетках титана и кислорода, поэтому его реальный состав  $\sim Ti_{0.84-0.85}O_{0.84-0.85}$  [3]. В неупорядоченном состоянии атомы и структурные вакансии распределены по узлам соответствующих подрешеток случайным образом, однако кубическая симметрия каждой подрешетки сохраняется, поскольку вероятность обнаружения атома на всех узлах своей подрешетки одинакова и совпадает с относительным содержанием занятых узлов подрешетки, то есть равна  $x$  для подрешетки титана и  $z$  для подрешетки кислорода.

Известно, что наличие структурных вакансий в сильно нестехиометрических соединениях внедрения при определенных условиях приводит к упорядочению [4].

В зависимости от содержания кислорода и условий термообработки распределение атомов и вакансий в кристаллической решетке монооксида  $TiO_y$  тоже может быть неупорядоченным или упорядоченным. Неупорядоченное состояние монооксида титана термодинамически стабильно при  $T > 1600$  К, а при температуре ниже

<sup>1)</sup> e-mail: gusev@ihim.uran.ru и/или valeeva@ihim.uran.ru

1500 К в разных концентрационных и температурных интервалах образуются несколько упорядоченных фаз разного типа с различной симметрией [1, 4]. Однако неупорядоченное состояние монооксида  $\text{TiO}_y$  легко сохраняется в результате закалки от  $T > 1600$  К и может существовать при комнатной температуре сколь угодно долго как метастабильно устойчивое состояние.

До настоящего времени изучение упорядоченных фаз монооксида титана  $\text{TiO}_y$  ограничивалось определением кристаллической структуры [5–9]. Между тем анализ изменения симметрии при упорядочении позволяет получить разнообразную и детальную информацию о превращении беспорядок–порядок и описывающих его параметрах дальнего порядка. В связи с этим в настоящей работе изучено упорядочение в неметаллической и металлической подрешетках кубического монооксида титана и выполнен симметричный анализ образующейся моноклинной сверхструктуры.

Образцы нестехиометрического кубического монооксида титана  $\text{TiO}_y$  с разным содержанием кислорода были синтезированы твердофазным спеканием порошковых смесей металлического титана и диоксида титана  $\text{TiO}_2$  в вакууме 0.0013 Па при температуре 1770 К в течение 70 ч. Цвет поверхности синтезированных образцов менялся от серебристого с легким желтым оттенком для оксидов  $\text{TiO}_{0.7-0.8}$  до золотисто-желтого с темным оттенком для оксидов  $\text{TiO}_{1.2-1.3}$ . Монооксид титана  $\text{TiO}_{1.03-1.08}$ , по составу близкий к эквивалентному, имел характерный золотисто-желтый цвет. Синтезированные образцы были подвергнуты отжигу и последующей закалке в вакуумированных кварцевых ампулах. Увеличение содержания кислорода в закаленном неупорядоченном монооксиде  $\text{TiO}_y$  приводит к уменьшению периода  $a_{B1}$ , что согласуется с экспериментальными результатами [3, 10].

Для определения содержания вакансий в металлической и неметаллической подрешетках монооксида  $\text{TiO}_y$  методом пикнометрии была измерена истинная плотность  $\rho$  закаленных образцов. Степень заполнения атомами титана узлов металлической подрешетки определяли согласно [1] по формуле

$$x = \rho_{exp} V c_{\text{Ti}} / N A_{\text{Ti}} g, \quad (1)$$

где  $\rho_{exp}$  – измеренная пикнометрическая плотность;  $V = a_{B1}^3$  – объем элементарной ячейки;  $c_{\text{Ti}}$  – массовая доля титана в образце;  $N = 4$  – число формульных единиц монооксида  $\text{TiO}_y$  в элементарной ячейке;  $g = 1.66 \cdot 10^{-27}$  кг – единица атомной массы. Относительное содержание вакансий в подрешетке титана равно  $c_{\blacksquare} = 1 - x$ . Степень заполнения узлов неметаллической подрешетки атомами кислорода равна  $z = xy$ , а относительное содержание структурных вакансий в подрешетке кислорода составляет  $c_{\square} = 1 - z$ .

Для достижения упорядоченного состояния закаленные образцы неупорядоченного монооксида титана отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 3 ч при температуре 1330 К и затем медленно охлаждали от 1330 до 300 К со скоростью  $10 \text{ К} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Все дифракционные исследования выполнены в  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении на автодифрактометре Siemens D-500 с геометрией съемки по Брэггу – Brentano. Рентгеновские измерения проводили в режиме пошагового сканирования с  $\Delta(2\theta) = 0.025^\circ$  в интервале углов  $2\theta$  от 10 до  $160^\circ$ ; время экспозиции в каждой точке составляло 13 с.

Детальное рентгеновское исследование отожженного монооксида  $\text{TiO}_{1.087}$  обнаружило наряду с отражениями, соответствующими базисной кубической фазе со структурой  $B1$ , набор дополнительных рефлексов, интенсивность которых составляла менее 5% от интенсивности структурных отражений. На рис.1 показана дифрак-

тограмма отожженного упорядоченного монооксида  $\text{TiO}_{1.087}$ , типичная для других образцов. Появление рефлексов с малой интенсивностью свидетельствует о формировании сверхструктуры в отожженном нестехиометрическом монооксиде титана.

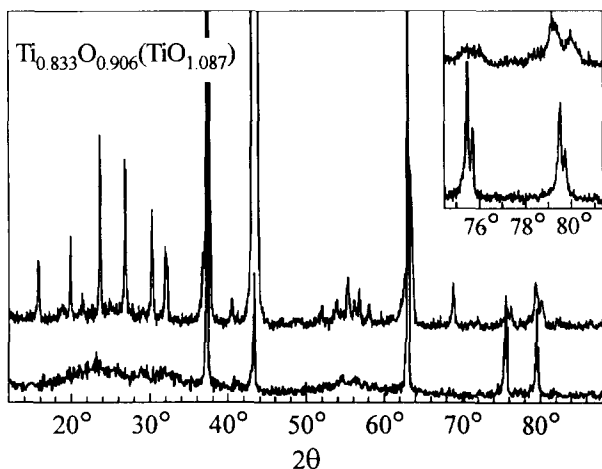


Рис.1. Рентгенограммы закаленного неупорядоченного и отожженного упорядоченного монооксида титана  $\text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.906}$  ( $\text{TiO}_{1.087}$ ). Расщепление дифракционных отражений на дублеты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , наблюдающееся уже для линий  $(311)_{B1}$ ,  $(222)_{B1}$  и последующих отражений базисной структуры  $B1$  (вставка), свидетельствует о высокой степени однородности закаленного неупорядоченного монооксида  $\text{TiO}_{1.087}$

Литературные данные об упорядочении монооксида  $\text{TiO}_y$  неполны и противоречивы. Известно, что в монооксиде  $\text{TiO}_{1.0}$  ( $\text{Ti}_{0.84}\text{O}_{0.84}$  или  $\text{Ti}_{0.83}\text{O}_{0.83}$ ) при температуре ниже 1200 – 1250 К образуется моноклинная сверхструктура [5–7], а в интервале температур от 1250 до 1500 К может существовать кубическая упорядоченная фаза [7]. Однако по данным [11] в отожженном до низких температур монооксиде титана с содержанием кислорода от 36 до 50 ат. % ( $\text{TiO}_{0.56}$  –  $\text{TiO}_{1.00}$ ) присутствует только одна упорядоченная фаза с моноклинной (пр. гр.  $C2/m$  или  $A2/m$ ) структурой. В монооксиде  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1.2$  после отжига при температуре ниже 1090 К обнаруживали орторомбическую и тетрагональную упорядоченные фазы [7].

Анализ дифракционной картины отожженного оксида  $\text{TiO}_{1.087}$  по положению сверхструктурных отражений (рис.1) показал, что в первой зоне Бриллюэна ГЦК решетки находятся пять неэквивалентных векторов, образующих канал структурного перехода беспорядок – порядок (рис.2): один луч  $\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2 = (0 \ 0 \ 1)$  лифшицевской звезды  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ , два луча  $\mathbf{k}_4^{(5)} = \mu_4(\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = (2/3 \ 0 \ 2/3)$  и  $\mathbf{k}_4^{(6)} = -\mathbf{k}_4^{(5)}$  нелифшицевской звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$  с текущим параметром  $\mu_4 = 1/3$  и два луча  $\mathbf{k}_1^{(7)} = \mu_1^{(1)}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) - \mu_1^{(2)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = (2/3 \ 0 \ -1/3)$  и  $\mathbf{k}_1^{(8)} = -\mathbf{k}_1^{(7)}$  нелифшицевской звезды  $\{\mathbf{k}_1\}$  с текущими параметрами  $\mu_1^{(1)} = 1/3$  и  $\mu_1^{(2)} = 1/6$  (нумерация звезд  $\{\mathbf{k}_s\}$  волновых векторов, входящих в первую зону Бриллюэна ГЦК кристалла, и лучей  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  этих звезд дана в соответствии с [4, 12]).

Распределение атомов сорта  $\nu$  в упорядочивающемся кристалле описывается функцией распределения  $n_\nu(\mathbf{r})$ , которая обладает симметрией упорядоченной решетки. Функция распределения  $n_\nu(\mathbf{r})$  является вероятностью обнаружения атома данного сорта  $\nu$  на узле  $\mathbf{r}$  кристаллической решетки. В неупорядоченном монооксиде  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  вероятности  $n_{\text{Ti}}(\mathbf{r})$  и  $n_{\text{O}}(\mathbf{r})$  совпадают с долей узлов соответствующей подрешетки, занятой атомами титана или кислорода, то есть  $n_{\text{Ti}}(\mathbf{r}) = x$  и  $n_{\text{O}}(\mathbf{r}) = z$ .

При переходе беспорядок – порядок однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки неупорядоченного соединения испытывает

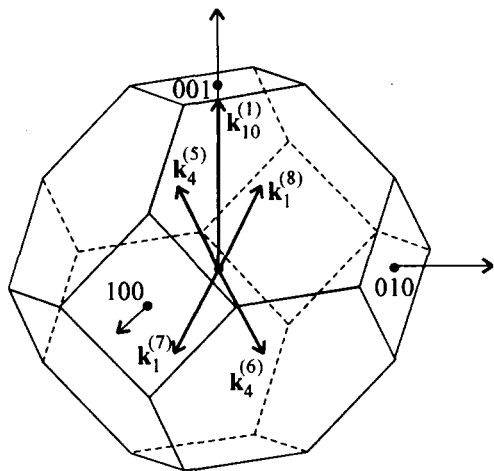


Рис.2. Канал структурного фазового перехода беспорядок – порядок  $\text{TiO}_y$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) –  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ): положение неэквивалентных сверхструктурных векторов в первой зоне Бриллюэна ГЦК решетки неупорядоченного кристалла

пространственно-периодическую модуляцию, то есть вероятность  $n_\nu(\mathbf{r})$  отклоняется от ее значения, соответствующего неупорядоченному распределению. Эту модуляцию можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн, волновыми векторами которых являются сверхструктурные векторы, образующие канал фазового перехода беспорядок-порядок [13, 14]. Каждой звезде волнового вектора  $\{\mathbf{k}_s\}$  соответствует параметр дальнего порядка  $\eta_s$ . Таким образом, зная канал перехода, можно найти функции распределения атомов, описывающие любую сверхструктуру.

Выполненный расчет показал, что функция распределения атомов титана в наблюдаемой сверхструктуре монооксида титана  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  имеет вид

$$n_{\text{Ti}}(x_1, y_1, z_1) = x - (\eta_{10}^{\text{Ti}}/6) \cos 2\pi z_1 - (\eta_4^{\text{Ti}}/3) \cos[4\pi(x_1 + z_1)/3] - (\eta_1^{\text{Ti}}/3) \cos[2\pi(2x_1 - z_1)/3], \quad (2)$$

а распределение атомов кислорода в этой же сверхструктуре описывается функцией

$$n_{\text{O}}(x_1, y_1, z_1) = z + (\eta_{10}^{\text{O}}/6) \cos 2\pi z_1 - (\eta_4^{\text{O}}/3) \cos[4\pi(x_1 + z_1)/3] + (\eta_1^{\text{O}}/3) \cos[2\pi(2x_1 - z_1)/3], \quad (3)$$

где  $x_1, y_1, z_1$  – координаты узлов  $\mathbf{r}$  упорядочивающейся подрешетки;  $\eta_{10}, \eta_4, \eta_1$  – параметры дальнего порядка.

Полностью упорядоченное состояние монооксида титана достигается, когда все параметры дальнего порядка каждой подрешетки равны единице, то есть  $\eta_{10} = \eta_4 = \eta_1 = 1$ . Как следует из функций распределения (2) и (3), в этом случае в металлической подрешетке относительная концентрация атомов титана  $x = 5/6$  и в неметаллической подрешетке относительная концентрация атомов кислорода  $z = 5/6$ . Таким образом, стехиометрический состав идеальной сверхструктуры можно представить как  $\text{Ti}_{5/6}\text{O}_{5/6}$  ( $\text{Ti}_{0.83}\text{O}_{0.83}$ ) или  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  ( $\text{Ti}_5\blacksquare_1\text{O}_5\blacksquare_1$ ).

Наличие функций распределения  $n_{\text{Ti}}(\mathbf{r})$  и  $n_{\text{O}}(\mathbf{r})$  и векторов трансляции обратной решетки позволяет построить соответствующую им элементарную ячейку идеального упорядоченного монооксида титана  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  (рис.3). Векторы трансляции элементарной ячейки этой сверхструктуры в координатах базисной структуры  $B1$  равны  $\mathbf{a}_m = \{1\ 0\ -1\}_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_m = \{0\ 1\ 0\}_{B1}$  и  $\mathbf{c}_m = \{1\ 0\ 2\}_{B1}$ . Элементарная ячейка является моноклинной, принадлежит к пространственной группе  $C2/m$  и содержит две фор-

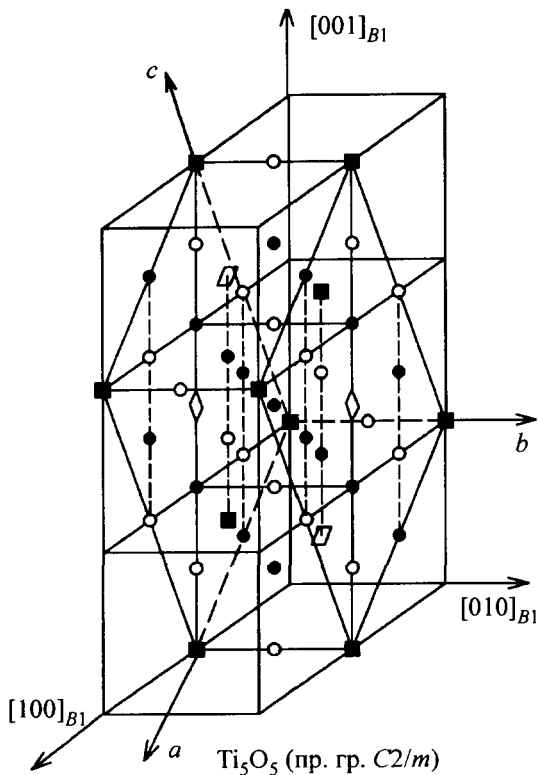


Рис.3. Положение идеальной моноклинной (пр. гр.  $C2/m$  ( $A12/m1$ )) элементарной ячейки упорядоченной фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  в решетке со структурой  $B1$ : ● - атом Ti; ○ - атом O; ■ - структурная вакансия подрешетки титана; □ - структурная вакансия подрешетки кислорода. Для неупорядоченного монооксида  $\text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.833}$  ( $\text{TiO}_{1.0}$ ) с периодом базисной решетки  $a_{B1} = 0.4174$  нм параметры идеальной неискаженной элементарной ячейки моноклинной сверхструктуры равны  $a_m = 0.59029$  нм,  $b_m = 0.4174$  нм,  $c_m = 0.9333$  нм,  $\beta = 108.43(5)^\circ$

мульные единицы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ , то есть десять атомов титана, десять атомов кислорода, две вакансии в подрешетке титана и две кислородные вакансии. Таким образом, в идеальной моноклинной сверхструктуре  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  содержится по  $\sim 16.7$  ат.% вакансий в металлической и неметаллической подрешетках. Это означает, что в неупорядоченном монооксиде титана  $\text{TiO}_{1.0}$  содержание вакансий в подрешетках титана и кислорода также составляет 16.7 ат.%, а не 15–16 ат.%, как полагали авторы [3, 6].

Изученный монооксид титана  $\text{TiO}_{1.087}$  ( $\text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.906}$ ) по составу отличается от эквиатомного монооксида титана  $\text{TiO}_{1.0}$  ( $\text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.833}$ ) и потому соотношение интенсивностей отражений на дифракционной картине упорядоченного монооксида  $\text{TiO}_{1.087}$  несколько иное, чем на дифрактограмме идеальной моноклинной сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ .

Как показано в [4], зависимость максимальной величины параметра дальнего порядка от состава нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  (или твердого раствора  $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$ ) при образовании в нем сверхструктуры типа  $\text{M}_{2t}\text{X}_{2t-1}$  ( $\text{A}_{2t-1}\text{B}$ ) имеет вид

$$\eta^{\max}(y) = \begin{cases} 2t(1-y), & \text{если } y \geq (2t-1)/2t, \\ 2ty/(2t-1), & \text{если } y < (2t-1)/2t. \end{cases} \quad (4)$$

В монооксиде титана  $\text{TiO}_{0.9} - \text{TiO}_{1.1}$  образуется сверхструктура типа  $\text{Ti}_5\blacksquare_1\text{O}_5\blacksquare_1$ , для которой  $t = 3$ . С учетом этого для монооксида  $\text{TiO}_{1.087}$  ( $\text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.906}$ ) максимальное значение параметров дальнего порядка в подрешетках титана и кислорода равно 1.00 и 0.56, соответственно.

Расчет дифракционного спектра упорядоченного монооксида титана  $\text{TiO}_{1.087}$  показал, что наиболее близкое совпадение с экспериментальной рентгенограммой наблюдается, когда параметры дальнего порядка подрешетки титана равны  $\eta_{10}^{\text{Ti}} = \eta_4^{\text{Ti}} = \eta_1^{\text{Ti}} = 1.00$ , а для подрешетки кислорода параметры дальнего порядка составляют  $\eta_{10}^{\text{O}} = \eta_4^{\text{O}} = \eta_1^{\text{O}} = 0.56$ . Сохраняющееся различие экспериментального и теоретического дифракционных спектров обусловлено наличием в отожженном монооксиде  $\text{TiO}_{1.087}$  не только упорядоченной, но и неупорядоченной фаз.

Функция распределения  $n(\mathbf{r})$  по физическому смыслу является вероятностью и в общем случае может принимать значения от 0 до 1. Выполненный расчет функций распределения атомов титана и кислорода (2) и (3) показал, что их значения зависят от состава монооксида  $\text{TiO}_y$  и от того, какой подрешетке упорядоченной структуры принадлежит узел  $\mathbf{r}$ . В простейшем случае, когда сверхструктура описывается одним параметром дальнего порядка, область его допустимых значений ограничена минимальным значением, равным нулю, и максимальным значением, которое определяется уравнением (4). Однако в случае нескольких параметров дальнего порядка на функцию распределения накладываются дополнительные ограничения. Выполненный расчет значений, принимаемых функциями распределения  $n_{\text{Ti}}(\mathbf{r})$  (2) и  $n_{\text{O}}(\mathbf{r})$  (3) на узлах подрешеток титана и кислорода, позволил найти условия, ограничивающие пределы изменения параметров дальнего порядка.

Область допустимых значений параметров порядка в любой подрешетке моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  ( $\text{Ti}_{2t-1}\blacksquare_1\text{O}_{2t-1}\square_1$ , где  $t = 3$ ), которая образуется в монооксиде титана  $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z$ , показана на рис.3 и определяется системой неравенств

$$\begin{aligned} -2m^{*(\text{Ti},\text{O})} &\leq \eta_{10}^{(\text{Ti},\text{O})} - 2\eta_4^{(\text{Ti},\text{O})} + 2\eta_1^{(\text{Ti},\text{O})} \leq m^{*(\text{Ti},\text{O})}, \\ -m^{*(\text{Ti},\text{O})}/2 &\leq \eta_{10}^{(\text{Ti},\text{O})} + \eta_4^{(\text{Ti},\text{O})} - \eta_1^{(\text{Ti},\text{O})} \leq m^{*(\text{Ti},\text{O})}, \\ -m^{*(\text{Ti},\text{O})} &\leq \eta_{10}^{(\text{Ti},\text{O})} + \eta_4^{(\text{Ti},\text{O})} + \eta_1^{(\text{Ti},\text{O})} \leq m^{*(\text{Ti},\text{O})}. \end{aligned} \quad (5)$$

В (5)  $m^{*(\text{Ti})} = 6(1-x)$ , если  $x \geq 5/6$ ,  $m^{*(\text{Ti})} = 6x/5$ , если  $x < 5/6$ ,  $m^{*(\text{O})} = 6(1-z)$ , если  $z \geq 5/6$  и  $m^{*(\text{O})} = 6z/5$ , если  $z < 5/6$ . По форме область допустимых значений параметров порядка для моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  (рис.4) совпадает с многогранником, найденным ранее [13, 15] для моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) и тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) сверхструктур типа  $\text{M}_6\text{X}_5$ .

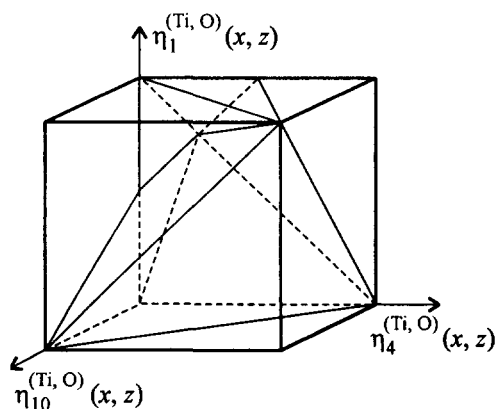


Рис.4. Трехмерная область допустимых значений параметров дальнего порядка для моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) упорядоченной структуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$

Наличие в канале перехода беспорядок – порядок  $\text{TiO}_y - \text{Ti}_5\text{O}_5$  векторов двух нелифшицевских звезд  $\{\mathbf{k}_4\}$  и  $\{\mathbf{k}_1\}$  означает, что критерий Ландау для фазовых переходов второго рода не выполняется и образование моноклинной сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  в монооксиде титана  $\text{TiO}_y$  является фазовым переходом первого рода. Экспериментальным подтверждением того, что упорядочение  $\text{TiO}_y$  происходит как переход первого рода, является наблюдаемое различие объемов  $a_{B1}^3$  базисной решетки неупорядоченного и упорядоченного монооксида  $\text{TiO}_y$  с одним и тем же составом. Так, неупорядоченный монооксид  $\text{TiO}_{1.087}$  имеет период  $a_{B1} = 0.4174$  нм и соответственно объем  $72.72 \cdot 10^{-3}$  нм<sup>3</sup>, а после упорядочения объем базисной решетки уменьшается до  $72.23 \cdot 10^{-3}$  нм<sup>3</sup>, что соответствует периоду  $a_{B1} = 0.4164$  нм.

В целом проведенные дифракционное исследование и симметричный анализ упорядочения в нестехиометрическом кубическом монооксиде титана  $\text{TiO}_y$  позволили определить канал и род структурного фазового перехода беспорядок – порядок  $\text{TiO}_y \rightarrow \text{Ti}_5\text{O}_5$  (пр. гр.  $C2/m (A12/m1)$ ), рассчитать функции распределения атомов титана и кислорода в кристаллической решетке моноклинной сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ . По-существу упорядочение в монооксиде титана является упорядочением в четырехкомпонентном соединении, поскольку атомы титана и кислорода, титановые и кислородные вакансии неэквивалентны с физической и кристаллографической точек зрения. Найденные функции распределения позволяют перейти к термодинамическому расчету упорядочения в кубическом монооксиде титана.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект #98-03-32856а).

- 
1. А.И.Гусев, *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений*, М.: Наука, 1991.
  2. А.И.Гусев, УФН **170**, 3 (2000).
  3. S.Andersson, B.Collen, U.Kuylenstierna, and A.Magneli, *Acta Chem. Scand.* **11**, 1641 (1957).
  4. А.И.Гусев, А.А.Ремпель, *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях*, М.: Наука, 1988.
  5. U.Kuylenstierna and A.Magneli, *Acta Chem. Scand.* **10**, 1195 (1956).
  6. D.Watanabe, J.R.Castles, A.Jostsons, and A.S.Malin, *Nature* **210**, 934 (1966).
  7. E.Hilti, *Naturwissenschaften* **55**, 130 (1968).
  8. E.Hilti and F.Laves, *Naturwissenschaften* **55**, 131 (1968).
  9. D.Watanabe, O.Terasaki, A.Jostsons, and J.R.Castles, In: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, Eds. L.Eyring and M.O.Keeffe, Amsterdam-London: North-Holland Publ., 1970, p.238.
  10. M.D.Banus, T.V.Reed, and A.J.Strauss, *Phys. Rev.* **B5**, 2775 (1972).
  11. Б.В.Хаенко, Э.Т.Качковская, *Порошковая металлургия* №6, 52 (1986).
  12. О.В.Ковалев, *Неприводимые представления пространственных групп*, Киев: Наукова думка, 1961.
  13. А.А.Ремпель, *Эффекты упорядочения в нестехиометрических фазах внедрения*, Екатеринбург: Наука, 1992.
  14. A.I.Gusev and A.A.Rempel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **135**, 15 (1993).
  15. A.I.Gusev and A.A.Rempel, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 5011 (1987).