

01,11

Ближний порядок и нестехиометрия в монооксиде титана TiO_y по данным квантово-химических расчетов

© М.Г. Костенко, А.А. Ремпель[¶]

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

[¶] E-mail: rempel@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 18 июля 2016 г.)

Предложены структурные модели ближнего порядка в расположении структурных вакансий для стехиометрического и нестехиометрических составов монооксида титана TiO_y . Исследовано совместное влияние ближнего порядка и нестехиометрии на энергию основного состояния и электронную структуру соединения первопринципными методами. Энергетически выгодные модели ближнего порядка воспроизводят локальное распределение атомов и вакансий, свойственное сверхструктурам $Ti_5O_{5(mon)}$ и $Ti_5O_{5(cub)}$. При этом корреляции между вакансиями металлической подрешетки и вакансиями неметаллической подрешетки дают больший вклад в понижение энергии по сравнению с корреляциями между вакансиями только в одной из подрешеток.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 15-03-00453 и 14-02-00636.

Вычисления проведены на суперкомпьютере „Уран“ ИММ УрО РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44262.298

1. Введение

В кристаллической структуре многих соединений переходных металлов присутствуют структурные вакансии. Данный дефект представляет собой узел кристаллической решетки, не занятый атомом. В отличие от термических вакансий их концентрация практически не зависит от температуры. Со структурными вакансиями связаны разнообразие эффекты нестехиометрии, ближнего и дальнего порядка [1–3], позволяющие путем изменения количества вакансий в подрешетках, а также способа их размещения в структуре синтезировать множество фаз и модификаций с различными свойствами.

В этом смысле наиболее примечательным соединением является нестехиометрический монооксид титана TiO_y . Он обладает базисной кристаллической структурой $B1$ и в отличие от большинства других представителей группы сильно нестехиометрических соединений [1–3] содержит вакансии как в металлической, так и в неметаллической подрешетках. При нестехиометрическом составе вакантными являются около 15% узлов металлической и неметаллической подрешеток [4–7]. Нестехиометрия реализуется за счет уменьшения концентрации вакансий в одной из подрешеток и роста их концентрации в другой. Область гомогенности зависит от температуры, ее нижняя граница лежит ниже $y = 0.8$, верхняя — выше $y = 1.25$. При этом на границах области гомогенности содержание вакансий в одной из подрешеток достигает 25%, в другой — стремится к нулю [8].

В зависимости от способа размещения вакансий по узлам базисной кристаллической структуры в монооксиде титана образуется неупорядоченная фаза или упорядоченные фазы со сверхструктурами $Ti_5O_{5(mon)}$ (про-

странственная группа $C2/m (A2/m)$) [4–7] и $Ti_5O_{5(cub)}$ (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) [9–11]. В неупорядоченной фазе вакансии располагаются по узлам подрешеток без дальнего порядка и не нарушают симметрию базисной кристаллической структуры. При упорядочении вакансии перераспределяются по узлам подрешеток, в структуре возникает дальний порядок, и ее симметрия понижается [4–11].

Влияние структурных вакансий, а также их упорядочения на электронную структуру и стабильность монооксида титана стало темой множества теоретических работ [12–28]. Наиболее достоверные данные получены для фазы без структурных вакансий и фаз с идеально упорядоченными сверхструктурами. Исследования неупорядоченно расположенных вакансий выполнялись менее точными методами, что не позволяло корректно сравнить энергии и особенности электронной структуры неупорядоченного и упорядоченного состояний. Применение высокопроизводительных вычислений и метода сверхъядчейки [29] в последующих работах [30–37] позволило провести анализ эффектов дальнего порядка и нестехиометрии в рамках наиболее точных и унифицированных подходов [38–41]. В частности показано, что упорядочение по типу моноклинной сверхструктуры $Ti_5O_{5(mon)}$ дает наибольшее понижение энергии дефектной структуры. Менее выгодно упорядочение по типу кубической сверхструктуры $Ti_5O_{5(cub)}$. При изучении ближнего порядка в неупорядоченной фазе стехиометрического состава $TiO_{1.0}$ [36,42–44] показано, что его влияние сопоставимо с влиянием дальнего порядка и не должно игнорироваться. В то же время исследования электронной структуры нестехиометрических составов [25,30] не учитывали ближний порядок, что делает их не вполне корректными. Изучение совместного влияния нестехио-

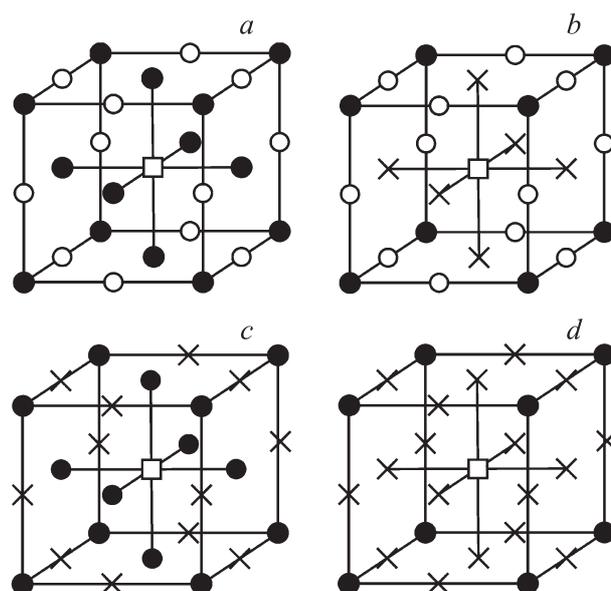
метрии и ближнего порядка представляет интерес ввиду возможного перехода металл–полупроводник и других эффектов, связанных с изменением состава и степени порядка [45,46].

В связи с необходимостью учета ближнего порядка в квантово-химических и термодинамических расчетах в настоящей работе предложены простейшие структурные модели ближнего порядка для нестехиометрических составов и проведено исследование совместного влияния ближнего порядка и нестехиометрии на электронную структуру и энергетические характеристики монооксида титана TiO_y в области составов $0.75 \leq y \leq 1.33$.

2. Структурные модели ближнего порядка

В работах [36,42,43] ближний порядок в расположении вакансий в структуре $B1$ предложено моделировать путем разбиения структуры на элементарные кубические кластеры и размещения в них энергетически выгодных группировок вакансий. Этот подход удобен и позволяет графически изобразить особенности структуры неупорядоченных фаз с ближним порядком, а также учесть ближнее атомно-вакансионное упорядочение при расчете дифракционных спектров и электронной структуры. Однако тот факт, что элементарные кластеры расположены упорядоченно, не позволяет полностью устранить дальний порядок. Рассмотрим более реалистичные модели, которые учитывают энергетически выгодные корреляции, но не предполагают скрытого дальнего порядка в размещении атомно-вакансионных группировок.

В энергетически выгодных сверхструктурах, соответствующих стехиометрическому составу, минимальное расстояние между вакансиями одной подрешетки равно радиусу четвертой координационной сферы, а между вакансиями разных подрешеток — радиусу третьей координационной сферы [4–7,9–11]. Нарушение этого условия происходит только при понижении степени дальнего порядка в структурных моделях, не учитывающих локальные корреляции [47–49]. Поэтому в простейшем приближении ближний порядок можно моделировать путем запрета на размещение вакансий на расстоянии, меньшем радиуса первой или второй координационной сферы друг от друга. Графически такое размещение вакансий изображено на рис. 1. Комбинирование запретов в пределах первых двух координационных сфер структуры $B1$ позволяет генерировать множество структурных моделей для стехиометрического и нестехиометрического составов. Описание всех моделей, рассмотренных в работе, приведено в табл. 1. Модели № 1–5 относятся к стехиометрическому составу, когда количества вакансий в подрешетке металла и подрешетке неметалла равны и составляют $1/6$. Модели № 6–13 описывают ближний порядок в монооксиде титана нестехиометрических составов в случае, когда количество вакансий



- Vacancy of nonmetal sublattice
- × Prohibited site for vacancy
- Possible vacancy of metal sublattice
- Possible vacancy of nonmetal sublattice

Рис. 1. Правила размещения вакансий в структурных моделях неупорядоченной фазы монооксида титана: (а) статистическое распределение вакансий, при котором ближний порядок отсутствует, (б) — запрет на первую координационную сферу, (с) — на вторую, (д) — одновременно на первую и вторую. Варианты, при которых центральной вакансией является вакансия подрешетки металла, аналогичны и получается путем замены подрешетки металла на подрешетку неметалла, а подрешетки неметалла на подрешетку металла.

в подрешетках титана и кислорода приближено к экспериментально наблюдаемому [45]. Варианты № 14–17 также соответствуют нестехиометрическим составам, но нестехиометрия реализована путем полного удаления вакансий из одной из подрешеток. Данная ситуация является гипотетической и, возможно, наблюдается в неупорядоченной фазе высокого давления [35]. Модели № 18–21 описывают структуры на границах области гомогенности. В этом случае принято, что концентрация вакансий в одной из подрешеток равна нулю.

В моделях № 1, 6, 10, 14, 16, 18, 20 какие-либо ограничения, приводящие к ближнему порядку, отсутствуют, т.е. вакансии распределены статистически (рис. 1, а), а структура описывается приближением среднего поля [50]. В остальных случаях ближний порядок описывается одним из правил, отображенных на рис. 1, б–д. Следует отметить, что строгий запрет на размещение вакансий в определенных узлах неупорядоченной структуры возможен, когда концентрация вакансий в подрешетках меньше определенного значения [42]. Если в случае стехиометрического состава $Ti_{0.83}O_{0.83}$ количе-

Таблица 1. Параметры структурных моделей для различных составов монооксида титана

№	Состав	Количество вакансий подрешетки кислорода в радиусе первой координационной сферы от вакансии подрешетки титана	Количество вакансий подрешетки титана в радиусе первой координационной сферы от вакансии подрешетки кислорода	Количество вакансий подрешетки титана в радиусе второй координационной сферы от вакансии подрешетки титана	Количество вакансий подрешетки кислорода в радиусе второй координационной сферы от вакансии подрешетки кислорода
1	$Ti_{0.83}O_{0.83}$	Не регламентируется	Не регламентируется	Не регламентируется	Не регламентируется
2		0	0	Не регламентируется	Не регламентируется
3		Не регламентируется	Не регламентируется	0	0
4		0	0	Минимально возможное	Минимально возможное
5	$Ti_{0.92}O_{0.86}$	Не регламентируется	Не регламентируется	Не регламентируется	Не регламентируется
6		0	0	Не регламентируется	Не регламентируется
7		Не регламентируется	Не регламентируется	0	0
8		0	0	Минимально возможное	Минимально возможное
9	$Ti_{0.86}O_{0.92}$	Не регламентируется	Не регламентируется	Не регламентируется	Не регламентируется
10		0	0	Не регламентируется	Не регламентируется
11		Не регламентируется	Не регламентируется	0	0
12		0	0	Минимально возможное	Минимально возможное
13	$Ti_{0.92}O_{1.00}$	0, так как вакансии в подрешетке кислорода отсутствуют	0, так как вакансии в подрешетке кислорода отсутствуют	Не регламентируется	0, так как вакансии в подрешетке кислорода отсутствуют
14		То же	То же	0	То же
15	$Ti_{1.00}O_{0.92}$	0, так как вакансии в подрешетке кислорода отсутствуют	0, так как вакансии в подрешетке титана отсутствуют	0, так как вакансии в подрешетке титана отсутствуют	Не регламентируется
16		То же	То же	То же	0
17	$Ti_{0.75}O_{1.00}$	0, так как вакансии в подрешетке кислорода отсутствуют	0, так как вакансии в подрешетке кислорода отсутствуют	Не регламентируется	0, так как вакансии в подрешетке кислорода отсутствуют
18		То же	То же	Минимально возможное	То же
19	$Ti_{1.00}O_{0.75}$	0, так как вакансии в подрешетке кислорода отсутствуют	0, так как вакансии в подрешетке титана отсутствуют	0, так как вакансии в подрешетке титана отсутствуют	Не регламентируется
20		То же	То же	То же	Минимально возможное

ство вакансий можно разместить, соблюдая запрет на первую координационную сферу, то запрет на вторую сферу будет строгим, только если уменьшить концентрацию примерно на 2%. Поэтому в подобных ситуациях ближний порядок учитывается путем минимизации количества вакансий в запрещенных позициях. В табл. 1 количество вакансий в соответствующих структурных моделях отмечено как „минимально возможное“.

3. Квантово-химические расчеты энергии основного состояния

Учет структурного беспорядка, а тем более ближнего порядка, в квантово-химических расчетах осложнен отсутствием точных и эффективных методов. Наиболее достоверные результаты удается получить методом сверхъядейки [29], который позволяет при расчетах

Таблица 2. Энтальпия образования монооксида титана, рассчитанная для различных структурных моделей. Указаны среднеквадратичные отклонения $\pm\sigma$, характеризующие разброс в значениях энергии для десяти сверхъячеек каждой структурной модели

№ модели	Энтальпия образования, kJ/mov	№ модели	Энтальпия образования, kJ/mol	№ модели	Энтальпия образования, kJ/mol
1	-521.8 ± 3.5	8	-465.3 ± 1.3	15	-470.8 ± 0.8
2	-532.3 ± 1.6	9	-599.3 ± 3.2	16	-474.3 ± 1.1
3	-522.3 ± 1.8	10	-609.4 ± 0.9	17	-693.0 ± 3.2
4	-534.3 ± 2.9	11	-606.9 ± 1.2	18	-697.5 ± 3.4
5	-456.0 ± 2.3	12	-611.6 ± 2.8	19	-401.9 ± 1.0
6	-462.6 ± 1.8	13	-559.5 ± 0.7	20	-403.3 ± 0.9
7	-459.9 ± 1.8	14	-566.1 ± 2.5		

неупорядоченных состояний, как и в случае идеального дальнего порядка, использовать наиболее точные методы и подходы, основанные на теории функционала электронной плотности [38,39] и псевдопотенциалах. В данном случае удобно использовать сверхъячеку, полученную путем двукратных трансляций элементарной ячейки упорядоченной моноклинной фазы $Ti_5O_{5(mon)}$ [6–7] вдоль кристаллографических направлений a и b . Такая сверхъячейка содержит 96 узлов базисной структуры $B1$: 48 узлов приходится на подрешетку металла и столько же на подрешетку неметалла. Размещая разное количество вакансий в узлах сверхъячейки по определенным правилам, можно приближенно воспроизводить особенности предлагаемых структурных моделей (табл. 1).

Квантово-химические расчеты для сверхъячеек выполнены в рамках теории функционала плотности [38,39] с использованием плоских волн и псевдопотенциалов. Для вычислений задействован код Quantum ESPRESSO [39]. В псевдопотенциал титана включены состояния $3s3p4s3d$, в псевдопотенциал кислорода — состояния $2s2p$. Для каждой структурной модели построено по десять сверхъячеек с различным расположением вакансий, результаты для десяти сверхъячеек усреднялись. По данным квантово-химических расчетов энергии основного состояния вычислена энтальпия образования по формуле

$$\Delta H = k \left(E_{TiO_x} - N_{Ti} E_{Ti} - \frac{1}{2} N_O E_{O_2} \right) / N_{TiO_x}, \quad (1)$$

где k — коэффициент для перевода в kJ/mol, E_{TiO_x} — полная энергия монооксида титана, приходящаяся на одну сверхъячеку, N_{Ti} , N_O — количество атомов титана и кислорода в сверхъячейке соответственно, E_{Ti} — полная энергия металлического титана, рассчитанная на один атом, E_{O_2} — полная энергия молекулы кислорода с учетом эффекта спин-поляризации, N_{TiO_x} — количество структурных единиц TiO_x в сверхъячейке (соответствует количеству атомов в подрешетке титана).

Результаты расчета энтальпии образования представлены в табл. 2. Стабильность соединения повышается с ростом содержания кислорода, что соответствует экспериментально наблюдаемой тенденции [51]. Ближний

порядок энергетически выгоден во всех рассмотренных случаях, но величина энергетического выигрыша варьируется в зависимости от состава и структурной модели. В тех случаях, когда соединение содержит вакансии как в металлической, так и в неметаллической подрешетке, наиболее выгодными являются модели, в которых введен запрет на размещение вакансий в первой и второй координационных сферах (№ 4, 8, 12). Причем понижение энергии происходит в большей степени за счет запрета на первую координационную сферу. В случае стехиометрического состава (№ 1–4) структурная модель, в которой учтен запрет на размещение вакансий в первой координационной сфере (№ 2), дает понижение энергии 2.0% по сравнению с неупорядоченным состоянием, в то время как запрет на размещение вакансий во второй координационной сфере приводит к весьма незначительному понижению энергии — в пределах 0.1%, что существенно меньше среднеквадратического отклонения, рассчитанного для десяти сверхъячеек каждой структурной модели. Совместный запрет на размещение вакансий и в первой, и во второй координационных сферах (№ 4) в итоге понижает энергию на 2.4%. Отметим, что результат, полученный для модели № 2, близок к данным работ [36,42,43], где при моделировании ближнего порядка использован тот же тип запрета, но выполнено разбиение структуры на элементарные кубические кластеры. Таким образом, при расчетах энергетических характеристик неупорядоченных фаз решающее значение имеет правильный выбор атомно-вакансионных корреляций, а остаточный дальний порядок, связанный с разбиением на кластеры, не оказывает значимого влияния на результат.

В случае нестехиометрических составов запрет на размещение вакансий во второй координационной сфере оказывает большее влияние, чем в случае стехиометрического состава: 0.9% для $Ti_{0.92}O_{0.86}$, 1.3% для $Ti_{0.86}O_{0.92}$, 1.2% для $Ti_{0.92}O_{1.00}$, 0.7% для $Ti_{1.00}O_{0.92}$, 0.6% для $Ti_{0.75}O_{1.00}$ и 0.3% для $Ti_{1.00}O_{0.75}$. При этом если в нестехиометрическом соединении присутствуют вакансии в обеих подрешетках, то запрет на первую координационную сферу по-прежнему более значим. В том случае, когда вакансии присутствуют только в одной из подрешеток, вклад корреляций между вакансиями во

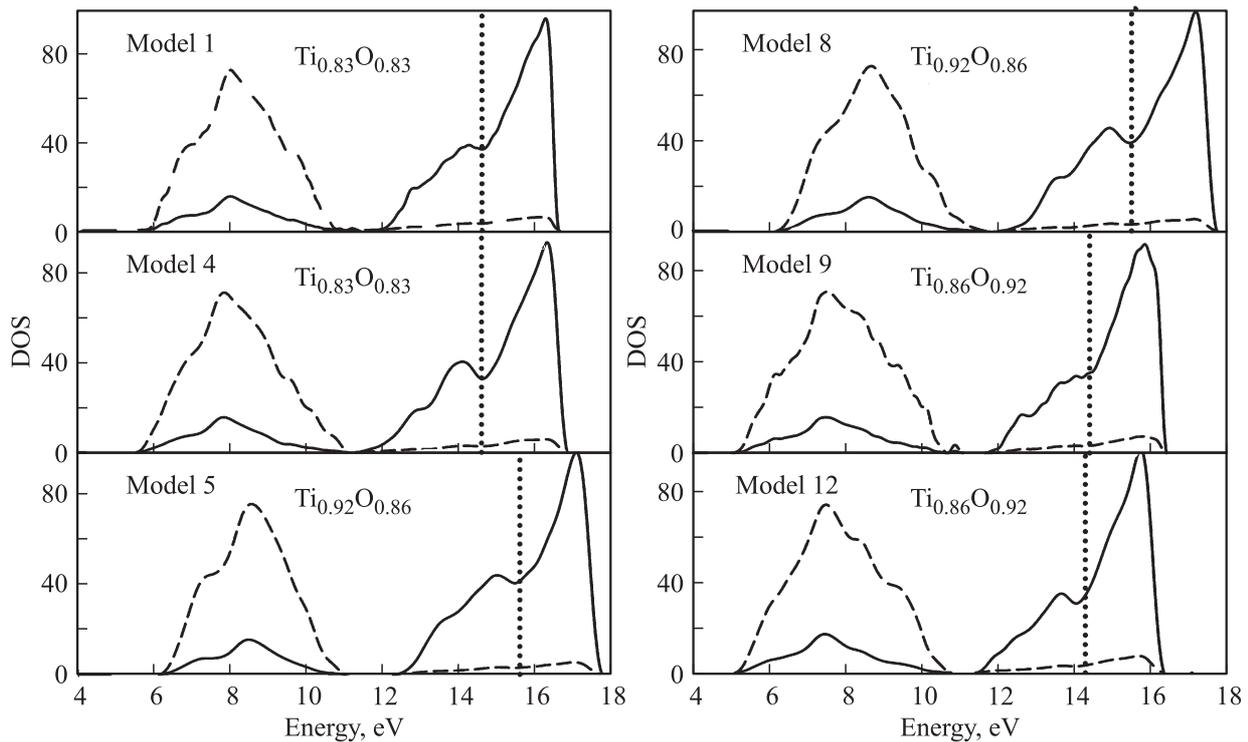


Рис. 2. Распределение плотности кислородных $2p$ (пунктирная линия) и титановых $3d$ (сплошная линия) состояний по энергии, рассчитанное для полностью неупорядоченного состояния и наиболее энергетически выгодных моделей ближнего порядка в случае, когда в соединении присутствуют вакансии как в металлической, так и в неметаллической подрешетках. Вертикальными линиями отмечено положение уровня Ферми.

второй координационной сфере зависит от количества вакансий, что видно при сравнении составов $\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{1.00}$ и $\text{Ti}_{0.75}\text{O}_{1.00}$, а также $\text{Ti}_{1.00}\text{O}_{0.92}$ и $\text{Ti}_{1.00}\text{O}_{0.75}$.

Понижение энергии в случае стехиометрического состава при наиболее выгодном типе ближнего порядка (модель № 4) составляет 48% от понижения, которое дает дальний порядок по типу моноклинной сверхструктуры $\text{Ti}_5\text{O}_{5(\text{mon})}$ [32]. С другой стороны, вклад ближнего порядка в случае, когда вакансии присутствуют только в одной из подрешеток, превышает вклад дальнего порядка по типу модельных сверхструктур $\text{Ti}_6\text{O}_{5(\text{mon})}$ и $\text{Ti}_5\text{O}_{6(\text{mon})}$ [35], образованных путем удаления вакансий из одной из подрешеток сверхструктуры $\text{Ti}_5\text{O}_{5(\text{mon})}$, несмотря на то что в сверхструктурах $\text{Ti}_6\text{O}_{5(\text{mon})}$ и $\text{Ti}_5\text{O}_{6(\text{mon})}$, минимальное расстояние между вакансиями также больше радиуса второй координационной сферы. Формирование дальнего порядка в этих случаях должно происходить по типу других сверхструктур, в которых наряду с энергетически выгодными ближними атомно-вакансионными корреляциями будут присутствовать факторы, снижающие энергию дальнедействующего взаимодействия.

4. Электронная структура

На рис. 2 и 3 показаны распределения плотности электронных состояний по энергии, рассчитанные для неупо-

рядоченного состояния и наиболее выгодных структурных моделей ближнего порядка, предложенных для различных составов. Во всех случаях валентная зона представлена преимущественно $2p$ -состояниями кислорода, а зона проводимости — $3d$ -состояниями титана. С повышением содержания кислорода и соответственно понижением содержания титана уменьшается количество $3d$ -состояний титана в валентной зоне и плотность состояний на уровне Ферми, что согласуется с экспериментально наблюдаемым падением проводимости у сверхстехиометрических составов [45]. В то же время падение проводимости не связано с предполагаемым переходом металл–полупроводник [45], ближний порядок не приводит к появлению энергетической щели на уровне Ферми, а соединение сохраняет металлический характер.

Помимо понижения плотности $3d$ -состояний титана, при отклонении от стехиометрии изменяется форма кислородной $2p$ -полосы, а также ширина области $p-d$ -щели. При этом, строго говоря, $p-d$ -щель обнаружена только в бездефектном монооксиде титана, а также в упорядоченной моноклинной фазе $\text{Ti}_5\text{O}_{5(\text{mon})}$ [32]. В данном случае в области $p-d$ -щели плотность состояний отлична от нуля, но границы полос не соприкасаются, в противоположность упорядоченной кубической фазе $\text{Ti}_5\text{O}_{5(\text{cub})}$ [37].

Ближний порядок приводит к углублению провала в распределении титановых $3d$ -состояний на уровне Фер-

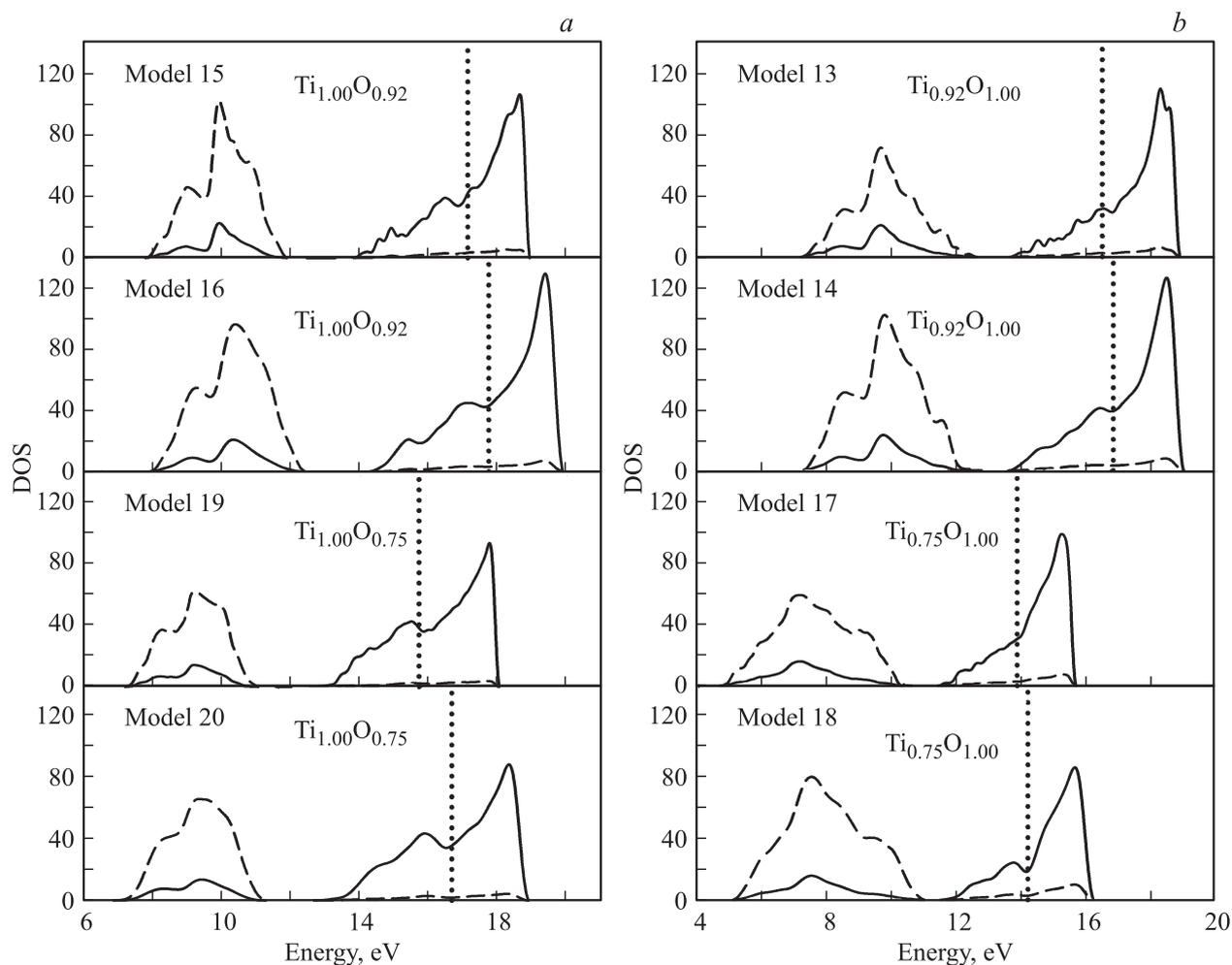


Рис. 3. Распределение плотности кислородных $2p$ (пунктирная линия) и титановых $3d$ (сплошная линия) состояний по энергии, рассчитанное для полностью неупорядоченного состояния и наиболее энергетически выгодных моделей ближнего порядка в случае, когда в соединении присутствуют вакансии только в одной из подрешеток структуры $B1$: (а) — достехиометрические составы, (б) — сверхстехиометрические составы. Вертикальными линиями отмечено положение уровня Ферми.

ми. Данный эффект в наибольшей степени проявляется, если в соединении присутствуют как вакансии в подрешетке титана, так и вакансии в подрешетке кислорода, причем последние вносят больший вклад. Поэтому с понижением концентрации кислорода в достехиометрических составах глубина провала увеличивается, несмотря на то, что сама плотность состояний растет вследствие повышения концентрации титана. Провал в распределении плотности титановых $3d$ -состояний, а также псевдощель, образующаяся вследствие его углубления, ассоциируются с энергетически выгодными структурными моделями. В частности, наибольшая глубина псевдощели характерна для моноклинной фазы $Ti_5O_5(\text{mon})$, обладающей наименьшей энергией основного состояния [32]. Глубина псевдощели менее выгодной кубической сверхструктуры $Ti_5O_5(\text{cub})$ меньше, чем у моноклинной [37]. Для структурных моделей ближнего [36,42,43] и дальнего порядка [35], обладающих повышенной энергией по сравнению с полностью неупорядоченной структурой,

характерно исчезновение провала в плотности титановых $3d$ -состояний на уровне Ферми. Помимо указанного эффекта, ближний порядок приводит к сужению области $p-d$ -щели за уширения кислородной $2p$ -полосы. В ряде случаев (модели № 4, 8, 16) наблюдается расщепление титановой $3d$ -полосы ниже уровня Ферми, которое также в большей степени контролируется кислородными вакансиями. Обнаруженное расщепление в распределении плотности $3d$ -состояний титана согласуется с экспериментальными данными по рентгеновской эмиссионной спектроскопии [52], полученными на образцах упорядоченной моноклинной фазы.

5. Заключение

В работе предложены простейшие энергетически выгодные структурные модели ближнего порядка для неупорядоченной кубической фазы монооксида титана TiO_x , стехиометрического и нестехиометрического со-

ставов. Модели воспроизводят локальные атомно-вакансионные группировки, характерные для энергетически выгодных сверхструктур Ti₅O_{5(mon)} и Ti₅O_{5(cub)} и получены путем ограничений на минимально допустимые расстояния между вакансиями. Рассмотрены корреляции между вакансиями только в одной из подрешеток базисной структуры B1, в обеих подрешетках, а также одновременно между вакансиями одной подрешетки и между вакансиями разных подрешеток. В последнем случае обнаружено наибольшее понижение энергии соединения по сравнению с моделью статистического распределения вакансий.

Нестехиометрия моделировалась двумя способами: а) за счет понижения содержания вакансий в одной из подрешеток и повышения их концентрации в другой подрешетке, что соответствует неупорядоченной кубической фазе TiO₂, и б) за счет полного удаления вакансий из одной из подрешеток, что соответствует гипотетической фазе высокого давления. В первом случае ближний порядок дает больший энергетический выигрыш, поскольку понижение энергии происходит, в первую очередь за счет корреляций между вакансиями в разных подрешетках.

Ближний порядок приводит к углублению провала в распределении титановых 3d-состояний на уровне Ферми, а также сужению ширины области p-d-щели вследствие уширения кислородной 2p-полосы. Форма зоны проводимости в случае, когда в структуре присутствует ближний порядок, лучше согласуется с экспериментальными данными по сравнению с моделью статистического распределения вакансий.

Результаты работы могут быть использованы при интерпретации экспериментальных данных по рентгеновской, нейтронной и электронной дифракции на образцах неупорядоченных фаз с аномально высоким содержанием структурных вакансий, в термодинамических расчетах фазовых равновесий с учетом атомно-вакансионного упорядочения, при поиске новых сверхструктур в сильно нестехиометрических соединениях.

Список литературы

- [1] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides. Springer, Berlin, Heidelberg, N.Y., Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo (2001). 607 p.
- [2] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. УрО РАН, Екатеринбург (2001). 580 с.
- [3] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [4] D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, J.R. Castles. In: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids* / Ed. L. Eyring, M. O'Keefe. North-Holland, Amsterdam (1970). P. 238.
- [5] D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostsons, A.S. Marlin. *Acta Cryst.* **23**, 307 (1967).
- [6] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Письма в ЖЭТФ **71**, 675 (2000).
- [7] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Неорган. материалы **37**, 716 (2001).
- [8] M.D. Banus, T.B. Reed, A.J. Strauss. *Phys. Rev. B* **5**, 2775 (1972).
- [9] А.И. Гусев, А.А. Валеева. Письма в ЖЭТФ **96**, 400 (2012).
- [10] A.I. Gusev. *J. Solid State Chem.* **199**, 181 (2013).
- [11] А.И. Гусев. ЖЭТФ **144**, 340 (2013).
- [12] K. Schwarz. *Phys. Chem. Miner.* **14**, 315 (1987).
- [13] G. Hörmandinger, J. Redinger, P. Weinberger, G. Hobiger, P. Herzig. *Solid State Commun.* **68**, 467 (1988).
- [14] J.M. Schoen, S.P. Denker. *Phys. Rev.* **184**, 864 (1969).
- [15] G.B. Goodenough. *Phys. Rev. B* **5**, 2764 (1972).
- [16] L.M. Huisman, A.E. Carlsson, C.D. Gelatt, jr., H. Ehrenreich. *Phys. Rev. B* **22**, 991 (1980).
- [17] V.A. Gubanov, A.L. Ivanovsky, G.P. Shveikin. *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 719 (1984).
- [18] J.K. Burdett, T. Hughbanks. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3101 (1984).
- [19] F. Schlapansky, P. Herzig, R. Eibler, G. Hobiger, A. Neckel. *Zeitschrift für Physik B* **75**, 187 (1989).
- [20] S.R. Barman, D.D. Sarma. *Phys. Rev. B* **49**, 16 141 (1994).
- [21] R. Ahuja, O. Eriksson, J.M. Wills, B. Johansson. *Phys. Rev. B* **53**, 3072 (1996).
- [22] C. Leung, M. Weinert, P.B. Allen, R.M. Wentzcovitch. *Phys. Rev. B* **54**, 7857 (1996).
- [23] D.A. Andersson, P.A. Korzhavyi, B. Johansson. *Phys. Rev. B* **71**, 144 101 (2005).
- [24] J. Graciani, A. Márquez, J.F. Sanz. *Phys. Rev. B* **72**, 054 117 (2005).
- [25] М.А. Коротин, А.В. Ефремов, Э.З. Курмаев, А. Мувес. Письма в ЖЭТФ **95**, 12, 722 (2012).
- [26] М.А. Коротин, Н.А. Скориков, А.В. Лукоянов, В.И. Анисимов, М.Г. Костенко, А.А. Ремпель. ЖЭТФ **146**, 4, 863 (2014).
- [27] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель. ФТТ **52**, 4, 723 (2010).
- [28] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель. ФТТ **53**, 9, 1808 (2011).
- [29] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [30] М.Г. Костенко, А.В. Лукоянов, В.П. Жуков, А.А. Ремпель. Письма в ЖЭТФ **95**, 728 (2012).
- [31] М.Г. Костенко, А.В. Лукоянов, В.П. Жуков, А.А. Ремпель. Письма в ЖЭТФ **96**, 557 (2012).
- [32] M.G. Kostenko, A.V. Lukoyanov, V.P. Zhukov, A.A. Rempel. *J. Solid State Chem.* **204**, 146 (2013).
- [33] М.Г. Костенко, А.В. Лукоянов, В.П. Жуков, А.А. Валеева, А.А. Ремпель. Изв. РАН. Сер. физ. **77**, 3, 343 (2013).
- [34] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель, А.В. Лукоянов. ЖЭТФ **143**, 1097 (2013).
- [35] М.Г. Костенко, А.В. Лукоянов, А.А. Ремпель. ФТТ **55**, 1993 (2013).
- [36] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель, С.В. Шарф, А.В. Лукоянов. Письма в ЖЭТФ **97**, 11, 712 (2013).
- [37] M.G. Kostenko, A.V. Lukoyanov, V.P. Zhukov, A.A. Rempel. *Nanosystems: Phys., Chem., Math.* **5**, 4, 540 (2014).
- [38] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [39] R.O. Jones, O. Gunnarsson. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [40] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

- [41] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazza-rello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbrassia, S. Scandolo, G. Scanzzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395 502 (2009).
- [42] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель, С.В. Шарф, А.В. Лукоянов. *ФТТ* **57**, 4, 625 (2015).
- [43] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель, С.В. Шарф. *Изв. РАН. Сер. физ.* **79**, 6, 775 (2015).
- [44] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель, С.В. Шарф, А.В. Лукоянов. *Письма в ЖЭТФ* **102**, 2, 94 (2015).
- [45] А.И. Гусев, А.А. Валеева. *ФТТ* **45**, 7, 1185 (2003).
- [46] А.А. Валеева, С.З. Назарова, А.А. Ремпель. *ФТТ* **58**, 4, 747 (2016).
- [47] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель. *ЖЭТФ* **142**, 6, 1142 (2012).
- [48] M.G. Kostenko, A.A. Valeeva, A.A. Rempel. *Mendeleeev Commun.* **22**, 245 (2012).
- [49] М.Г. Костенко, А.А. Валеева, А.А. Ремпель. *ЖЭТФ* **138**, 11, 892 (2010).
- [50] W.L. Bragg, E.J. Williams. *Proc. Royal Soc. London* **145**, 855, 699 (1934).
- [51] С.М. Ария, М.П. Морозова, Э. Вольф. *ЖНХ* **2**, 1, 13 (1957).
- [52] S. Bartkowski, M. Neumann, E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, S.N. Shamin, V.M. Cherkashenko, S.N. Nemnonov, A. Winiarski, D.C. Rubie. *Phys. Rev. B* **56**, 16, 10 656 (1997).