

Термодинамическая модель упорядочения нестехиометрического монооксида титана TiO_y со структурными вакансиями в кислородной и титановой подрешетках

© М.Г. Костенко^{1,2}, А.А. Ремпель^{1,2}

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

E-mail: rempel@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 февраля 2011 г.)

Разработана термодинамическая модель упорядочения нестехиометрического монооксида титана TiO_y со структурными вакансиями в кислородной и титановой подрешетках, учитывающая дальнедействующие кулоновские взаимодействия. Предложены методы расчета внутренней энергии и энтропии этого соединения. Свободная энергия представлена в виде функции параметров дальнего порядка, стехиометрии и температуры. Найдены равновесные значения параметров дальнего порядка и свободной энергии при различных температурах. Установлено, что фазовый переход порядок-беспорядок в монооксиде титана должен происходить по механизму фазового перехода первого рода. Рассчитанные зависимости критических значений параметров дальнего порядка и температур от состава y показали, что при отклонении состава от стехиометрического разупорядочение структурных вакансий в разных подрешетках должно происходить при разных температурах.

Работа поддержана проектом РФФИ № 10-03-00035а, совместным проектом УрО РАН–СО РАН № 09-С-3-1014 и проектом УрО РАН № 09-М-23-2001.

1. Введение

Монооксид титана TiO_y обладает базисной структурой типа $B1$ и принадлежит к группе сильно нестехиометрических соединений [1]. Область гомогенности этого соединения лежит в пределах от $y = 0.75$ до 1.25 [2]. Нестехиометрию монооксида титана обуславливает различное содержание структурных вакансий (узлов кристаллической решетки $B1$, не занятых атомами) в подрешетках титана и кислорода. Для того чтобы показать существование вакансий в обеих подрешетках монооксида титана, его состав записывают в виде Ti_xO_z или $Ti_x \blacksquare_{1-x} O_z \square_{1-2}$, где x и z — доли атомных позиций в подрешетках титана и кислорода соответственно, \blacksquare, \square — структурные вакансии в этих подрешетках [3]. Состав y , который указывают в формуле TiO_y , равен z/x . Если состав монооксида титана стехиометрический, т.е. $y = 1.0$, количество структурных вакансий в подрешетке титана и в подрешетке кислорода составляет около $1/6$ всех позиций базисной структуры [2,4].

Структурные вакансии могут располагаться по узлам базисной структуры как случайным образом, так и упорядоченно [3]. Случайное расположение вакансий не нарушает кубическую симметрию решетки $B1$. На рентгенограммах образцов упорядоченного монооксида титана обнаруживаются сверхструктурные рефлексы, несвойственные структуре $B1$, что свидетельствует о перераспределении атомов титана и кислорода по узлам своих подрешеток и изменении симметрии кристалла [3].

Кристаллическая структура, которая образуется при упорядочении вакансий, описывается функцией распределения атомов титана и кислорода

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

$$n_O(x_I, y_I, z_I) = f(z, x_I, y_I, z_I, \eta^O). \quad (2)$$

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

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

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

$$n_O(\eta^O = 0) = z. \quad (4)$$

В этом случае подрешетка полностью неупорядочена. Если параметры дальнего порядка отличны от нуля, то базисная структура $B1$ разбивается на четыре подрешет-

ки: атомов титана, вакансий титана, атомов кислорода и вакансий кислорода. Значения функции распределения для всех узлов в пределах одной такой подрешетки равны, т. е. не зависят от координат.

В системе титан–кислород достоверно известно о существовании четырех упорядоченных фаз, содержащих структурные вакансии: моноклинной Ti_5O_5 , ромбических Ti_3O_2 и Ti_2O_3 , тетрагональной Ti_4O_5 [3–6]. Области существования фаз на фазовой диаграмме определяются составом и температурным интервалом. Наибольший интерес для изучения упорядочения структурных вакансий представляет фаза Ti_5O_5 , так как упорядочение вакансий в этой фазе происходит сразу в двух подрешетках.

Неупорядоченное состояние термодинамически стабильно при температуре выше температуры фазового перехода порядок–беспорядок, которая составляет около 1253 К [3–6]. Упорядоченное состояние достигается медленным охлаждением монооксида титана от 1330 К до комнатной температуры [3–6]. Причиной фазового перехода является стремление термодинамической системы принять равновесное состояние при заданной температуре, т. е. иметь наименьшую свободную энергию. Выражение для свободной энергии имеет вид

$$F = E - TS, \quad (5)$$

где E — внутренняя энергия, S — энтропия системы, T — температура. Очевидно, что внутренняя энергия и энтропия зависят от состава $y = z/x$ рассматриваемого соединения и степени упорядоченности вакансий, т. е. от параметров дальнего порядка η^{Ti} и η^O . Поэтому на основании выражений (1), (2) и (5) можно записать, что

$$F(y, \eta^{Ti}, \eta^O) = E(y, \eta^{Ti}, \eta^O) - TS(y, \eta^{Ti}, \eta^O). \quad (6)$$

До настоящего времени изучение упорядоченных фаз в нестехиометрическом монооксиде титана ограничивалось рассмотрением распределения атомов в элементарной ячейке и определением параметров ближнего и дальнего порядков. Между тем неизвестно, что именно обуславливает упорядочение структурных вакансий и как должна изменяться равновесная структура соединения при изменении температуры. Для ответа на эти вопросы в работе предложена термодинамическая модель упорядочения нестехиометрического монооксида титана. Эта модель позволит теоретическим путем определить род фазового перехода порядок–беспорядок и найти равновесные и критические параметры дальнего порядка.

2. Область определения функции свободной энергии

Экспериментальная зависимость доли атомных позиций x и z в подрешетках титана и кислорода от состава y , полученная в работе [7], представлена на рис. 1. Авторы [7] исследовали область составов от

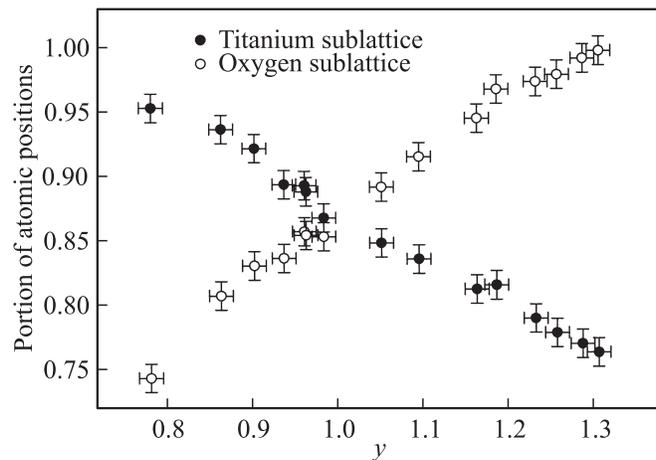


Рис. 1. Экспериментальная зависимость доли атомных позиций в подрешетках титана и кислорода от состава y монооксида титана TiO_y [7].

$y = 0.78$ до 1.31. Анализ графика показывает, что содержание вакансий $(1 - z)$ в подрешетке кислорода должно уменьшиться до нуля, когда y станет равным $4/3$. Содержание вакансий в подрешетке титана в этом случае будет составлять $1 - z/y = 1/4$ всех позиций этой подрешетки. Из соображений симметрии можно заключить, что в области достехиометрических составов содержание вакансий в подрешетке кислорода должно достигнуть $1/4$, когда содержание вакансий в подрешетке титана уменьшится до нуля, а y станет равным $3/4$. Таким образом, расчеты необходимо вести в области составов от $y = 3/4$ до $y = 4/3$.

В идеальной упорядоченной структуре Ti_5O_5 $1/6$ узлов каждой подрешетки являются вакантными, т. е. $x = 5/6$, $z = 5/6$, а $y = 1$, поэтому, хотя графики экспериментальных зависимостей пересекаются немного выше точки $(1, 5/6)$, для расчета следует принять, что стехиометрическому составу соответствуют значения $x = z = 5/6$. Тогда теоретическая зависимость доли атомных позиций от состава будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{cases} x = -\frac{1}{4}y + \frac{13}{12}, & y \geq 1, \\ x = -\frac{2}{3}y + \frac{3}{2}, & y < 1, \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} z = \frac{1}{2}y + \frac{1}{3}, & y \geq 1, \\ z = \frac{1}{3}y + \frac{1}{2}, & y < 1. \end{cases} \quad (8)$$

Параметры дальнего порядка идеальной сверхструктуры Ti_5O_5 равны единице. При отклонении состава фазы от стехиометрического содержания вакансий в подрешетках изменяется согласно (7) и (8). Это изменение не должно приводить к нарушению условий нормировки

Таблица 1. Значения функции распределения атомов в подрешетках титана и кислорода в монооксиде титана Ti_xO_z для сверхструктуры Ti_5O_5 [3]

Подрешетка	Значение функции распределения
Титана	$n_{Ti} = x + \eta^{Ti}/6$
Вакансий титана	$n_{Ti}^v = x - 5\eta^{Ti}/6$
Кислорода	$n_O = z + \eta^O/6$
Вакансий кислорода	$n_O^v = z + 5\eta^O/6$

функций распределения, т. е.

$$\begin{cases} n_{Ti}^{at} \leq 1, & x > \frac{5}{6}, \\ n_{Ti}^v \geq 0, & x < \frac{5}{6}, \end{cases} \quad (9)$$

$$\begin{cases} n_O^{at} \leq 1, & z > \frac{5}{6}, \\ n_O^v \geq 0, & z < \frac{5}{6}, \end{cases} \quad (10)$$

где n_{Ti}^{at} , n_{Ti}^v — значения функции распределения (1) для подрешеток атомов титана и вакансий титана соответственно, n_O^{at} и n_O^v — значения функции распределения (2) для подрешеток атомов кислорода и вакансий кислорода. Эти значения приведены в табл. 1.

Условия (9), (10), данные таблицы, а также выражения (7) и (8) позволяют найти максимальные значения параметров дальнего порядка в зависимости от состава

$$\begin{cases} \eta^{Ti} = -\frac{3}{10}y + \frac{13}{10}, & 1 \leq y \leq \frac{4}{3}, \\ \eta^{Ti} = 4y - 3, & \frac{3}{4} \leq y \leq 1, \end{cases} \quad (11)$$

$$\begin{cases} \eta^O = -3y + 4, & 1 \leq y \leq \frac{4}{3}, \\ \eta^O = \frac{2}{5}y + \frac{3}{5}, & \frac{3}{4} \leq y < 1. \end{cases} \quad (12)$$

Графические зависимости (11) и (12) представлены на рис. 2.

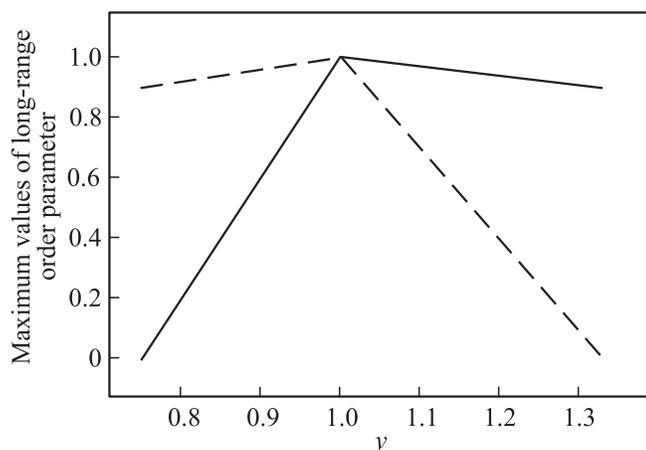


Рис. 2. Зависимость максимальных значений параметров дальнего порядка фазы Ti_5O_5 от состава y . Сплошная линия — для параметра дальнего порядка η^{Ti} , штриховая — для η^O .

3. Расчет внутренней энергии

В монооксиде титана существенную долю составляет ионный тип связи [8,9]. Поэтому в первом приближении внутреннюю энергию можно представить как энергию электростатического взаимодействия ионов титана и кислорода. Энергия взаимодействия точечных зарядов определяется формулой

$$\varepsilon_{ij} = \frac{k}{r_{ij}} q_i q_j, \quad (13)$$

где k — константа, r_{ij} — расстояние между ионами, q_i и q_j — заряды ионов i и j соответственно. В монооксиде титана период базисной решетки составляет 0.418 nm и меняется при упорядочении не более чем на 0.3% [3,10], а заряды ионов титана и кислорода следует принять равными +2 и -2 соответственно.

Чтобы найти полную энергию U_{tot} электростатического взаимодействия ионов кристалла, нужно суммировать энергию взаимодействия всех возможных пар ионов i, j

$$U_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^N \varepsilon_{ij}. \quad (14)$$

Здесь N — количество узлов структуры кристалла. В случае бесконечных кристаллов рассчитывают энергию взаимодействия U_j узла j со всеми остальными узлами кристалла при N , стремящемся к бесконечности

$$U_j = \sum_{\substack{i=1, \\ i \neq j}}^N \varepsilon_i. \quad (15)$$

В случае структуры типа $B1$ значение U_j одно и то же для любых узлов j . Если по узлам структуры располагаются не только ионы с зарядами $+q$ и $-q$, но и вакансии, то значение U_j будет зависеть от конкретного окружения иона j вакансиями.

Другая трудность расчета внутренней энергии заключается в плохой сходимости ряда (15). В работе [11] методом компьютерного моделирования исследована зависимость U_{tot} от размера кристалла кубической формы. Значение U_{tot} для бесконечного кристалла можно найти как асимптоту аппроксимирующей функции. В то же время максимальный размер кристалла, для которого рассчитаны суммы (15), ограничивается 27 000 узлами, что объясняется большой продолжительностью вычислений. Каждое значение параметра дальнего порядка $\eta < \eta_{max}$ указывает только на отличие в заполнении подрешеток разупорядочивающейся фазы Ti_5O_5 атомами и вакансиями от заполнения подрешеток идеальной структуры Ti_5O_5 , но при этом предполагает множество вариантов расположения вакансий. Поэтому для кристаллов малых размеров при заданном значе-

нии η будет наблюдаться значительный разброс значений U_{tot}/N , что показано в работе [11]. Для бесконечного кристалла возможно единственное значение U_{tot}/N при заданном параметре дальнего порядка и составе.

На элементарную ячейку идеальной структуры Ti₅O₅ приходится 24 узла базисной структуры. Пронумеруем каждый узел от 1 до 24. Трансляция такой ячейки приведет к тому, что все остальные узлы решетки также получают номер от 1 до 24. Таким образом, все узлы базовой структуры разбиваются на 24 типа. Если кристалл бесконечен, то не имеет смысла разбивать узлы на 24 типа, поскольку симметрия структуры Ti₅O₅ предполагает, что количество типов кристаллографически эквивалентных узлов будет гораздо меньше чем 24. Однако предлагаемый метод основан на расчете взаимодействий в конечном кристалле с определенной формой, поэтому для корректного контроля погрешностей целесообразнее выбрать именно такой способ разбиения узлов по типам.

Расположение атомов и вакансий относительно узлов каждого типа различно, но при трансляции оно повторяется. Каждому номеру узла соответствует свой тип окружения, т.е. если имеем узел с номером i , то будем считать, что этот узел находится в окружении с номером i . Среднюю энергию электростатического взаимодействия $U = U_{\text{tot}}/N$, приходящуюся на один узел базисной структуры, можно найти по формуле

$$U = \frac{1}{2} \frac{1}{24} \sum_{k=1}^{24} \sum_{l=1}^{24} \sum_{m=1}^{\frac{N}{24}-1} \varepsilon_{klm}, \quad (16)$$

где ε_{klm} — энергия взаимодействия иона, находящегося в окружении с номером k (из всех возможных 24 типов окружения) с ионом узла m , который принадлежит к группе типов окружений с номером l . Вычисления, выполненные в настоящей работе методом компьютерного моделирования для кристалла кубической формы без вакансий, показали, что при фиксированном k уже для кристалла с 21 952 узлами сумма $\sum_{l=1}^{24} \sum_{m=1}^{\frac{N}{24}-1} \varepsilon_{klm}$ равна -48.228 eV и с точностью до второго знака после запятой совпадает со значением энергии U_j , вычисленной через постоянную Маделунга, которая для структуры B1 хорошо известна. Для разных k разброс значений не превышает третьего знака после запятой.

Преимущество расчета по формуле (16) заключается в том, что существование вакансий в кристалле можно учесть путем простого умножения ε_{klm} на вероятность одновременного нахождения ионов в узлах с окружениями k и l . Эта вероятность равна произведению функций распределения n_k и n_l этих узлов, т.е. можно представить среднюю внутреннюю энергию E , приходящуюся на один узел базисной структуры фазы Ti₅O₅ с произволь-

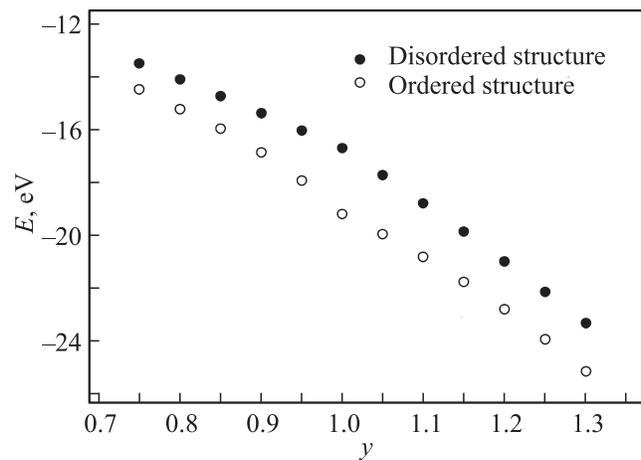


Рис. 3. Зависимость внутренней энергии E от состава y для полностью упорядоченной и полностью неупорядоченной фаз монооксида титана.

ным параметром порядка и составом в виде

$$E = \frac{1}{2} \frac{1}{24} \sum_{k=1}^{24} \sum_{l=1}^{24} \sum_{m=1}^{\frac{N}{24}-1} n_k n_l \varepsilon_{klm}. \quad (17)$$

Поскольку вероятность n — линейная функция параметра дальнего порядка, что видно из табл. 1, выражение (17) после расчета примет вид

$$E = E_0 + a\eta^{\text{Ti}} + b\eta^{\text{O}} + c(\eta^{\text{Ti}})^2 + d(\eta^{\text{O}})^2 + e\eta^{\text{Ti}}\eta^{\text{O}}. \quad (18)$$

Внутренняя энергия полностью разупорядоченной структуры E_0 , а также коэффициенты a , b , c , d , e зависят от состава y .

При расчетах внутренней энергии необходимо учитывать изменение зарядов ионов при отклонении состава соединения от стехиометрического. Чтобы сохранилась электронейтральность в достехиометрической области, часть ионов титана должна перейти в зарядовое состояние +1, а в сверхстехиометрической области — в состояние +3. Заряд ионов кислорода при всех составах остается равным +2. При расчетах полагаем, что ионы титана с различными зарядами распределены равномерно по всем узлам подрешетки титана.

Расчетанные зависимости внутренней энергии E от состава для упорядоченной и неупорядоченной структур монооксида титана представлены графически на рис. 3. При любых значениях состава y внутренняя энергия в случае упорядоченной структуры меньше внутренней энергии соединения с неупорядоченной структурой, т.е. при достаточно низких температурах должно реализоваться упорядоченное состояние. Максимальное различие в значениях внутренней энергии упорядоченного и неупорядоченного состояния наблюдается при стехиометрическом составе $y = 1$. Уменьшение энергии при переходе в сверхстехиометрическую область составов связано с появлением в структуре ионов титана с зарядом +3.

Таблица 2. Конфигурационная энтропия подрешеток монооксида титана TiO_y

Подрешетка	Обозначение	Значение конфигурационной энтропии
Титана	$S_{\text{Ti}}^{\text{at}}$	$\frac{1}{2} k_B N_x [-n_{\text{Ti}}^{\text{at}} \ln n_{\text{Ti}}^{\text{at}} - (1 - n_{\text{Ti}}^{\text{at}}) \ln(1 - n_{\text{Ti}}^{\text{at}})]$
Вакансий титана	S_{Ti}^{v}	$\frac{1}{2} k_B N(1 - x) [-n_{\text{Ti}}^{\text{v}} \ln n_{\text{Ti}}^{\text{v}} - (1 - n_{\text{Ti}}^{\text{v}}) \ln(1 - n_{\text{Ti}}^{\text{v}})]$
Кислорода	S_{O}^{at}	$\frac{1}{2} k_B N_z [-n_{\text{O}}^{\text{at}} \ln n_{\text{O}}^{\text{at}} - (1 - n_{\text{O}}^{\text{at}}) \ln(1 - n_{\text{O}}^{\text{at}})]$
Вакансий кислорода	S_{O}^{v}	$\frac{1}{2} k_B N(1 - z) [-n_{\text{O}}^{\text{v}} \ln n_{\text{O}}^{\text{v}} - (1 - n_{\text{O}}^{\text{v}}) \ln(1 - n_{\text{O}}^{\text{v}})]$

4. Расчет энтропии

В монооксиде титана TiO_y энтропия может быть представлена как конфигурационная энтропия, возникающая вследствие неупорядоченного расположения структурных вакансий, и найдена по формуле Больцмана

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (19)$$

где Ω — число микросостояний системы, с помощью которых реализуется данное макросостояние. Эта величина определяется для каждой из четырех подрешеток комбинаторной формулой

$$\Omega = \frac{M!}{K!(M - K)!}, \quad (20)$$

где M — число узлов рассматриваемой подрешетки, K — число узлов данной подрешетки, занятых атомами.

Упорядочивающийся кристалл монооксида титана разбивается на четыре подрешетки, а его суммарная энтропия складывается из энтропий всех его подрешеток

$$S = k_B \ln \Omega_{\text{Ti}}^{\text{at}} + k_B \ln \Omega_{\text{Ti}}^{\text{v}} + k_B \ln \Omega_{\text{O}}^{\text{at}} + k_B \ln \Omega_{\text{O}}^{\text{v}}. \quad (21)$$

При расчете энтропии, как и при расчете внутренней энергии, удобно использовать удельную величину, равную энтропии, приходящейся на один узел базисной

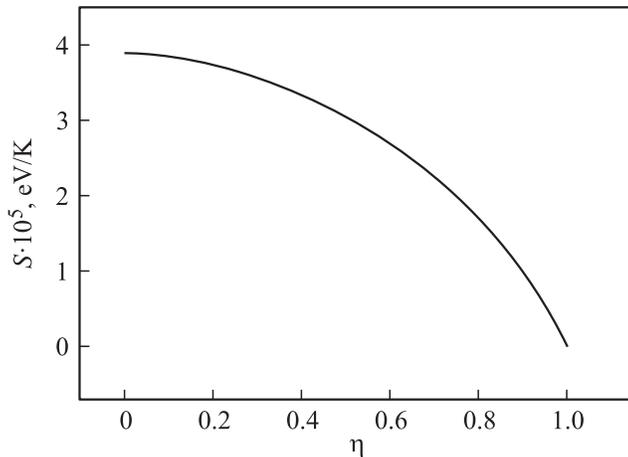


Рис. 4. Зависимость энтропии S монооксида титана TiO_{1.0} от параметра дальнего порядка η .

структуры $B1$, поэтому в дальнейшем речь будет идти именно о такой величине.

Логарифмирование факториалов, входящих в формулу (20), осуществляется по формуле Стирлинга, а сами величины M и K определяются с учетом значений x и z , а также функций распределения $n_{\text{Ti}}^{\text{at}}$, n_{Ti}^{v} , n_{O}^{at} и n_{O}^{v} . Рассчитанные энтропии подрешеток представлены в табл. 2.

В случае, когда параметры дальнего порядка подрешеток титана и кислорода базисной структуры равны, зависимость энтропии от параметров дальнего порядка $\eta = \eta^{\text{Ti}} = \eta^{\text{O}}$ при фиксированном составе y можно изобразить двумерным графиком. На рис. 4 представлена такая зависимость для монооксида титана стехиометрического состава.

5. Свободная энергия

Рассчитанные для каждого состава $y = z/x$ монооксида титана коэффициенты формулы (18) и найденные выражения для конфигурационной энтропии подрешеток позволяют согласно выражению (6) записать свободную энергию F_y монооксида титана рассматриваемого состава y в виде функции параметров дальнего порядка и температуры

$$F_y(\eta^{\text{Ti}}, \eta^{\text{O}}) = E(\eta^{\text{Ti}}, \eta^{\text{O}}) - TS(\eta^{\text{Ti}}, \eta^{\text{O}}). \quad (22)$$

При каждой температуре T реализуется только та структура соединения, при которой внутренняя энергия минимальна. Равновесной структуре соединения соответствуют равновесные значения параметров дальнего порядка $\eta_{\text{eq}}^{\text{Ti}}$ и $\eta_{\text{eq}}^{\text{O}}$.

Из соображений симметрии следует, что в случае стехиометрического состава ($y = 1.0$) равновесное состояние достигается при равных значениях параметров дальнего порядка подрешеток титана и кислорода. На рис. 5 представлены зависимости свободной энергии от параметра дальнего порядка $\eta = \eta^{\text{Ti}} = \eta^{\text{O}}$ при различных температурах. Температуры, представленные на графике, на порядок превышают температуру плавления монооксида титана. Это означает, что кулоновское взаимодействие ионов титана и кислорода очень сильно стабилизирует упорядоченную фазу, и при отсутствии других взаимодействий упорядоченное состояние сохранялось бы до температуры плавления. Поскольку в

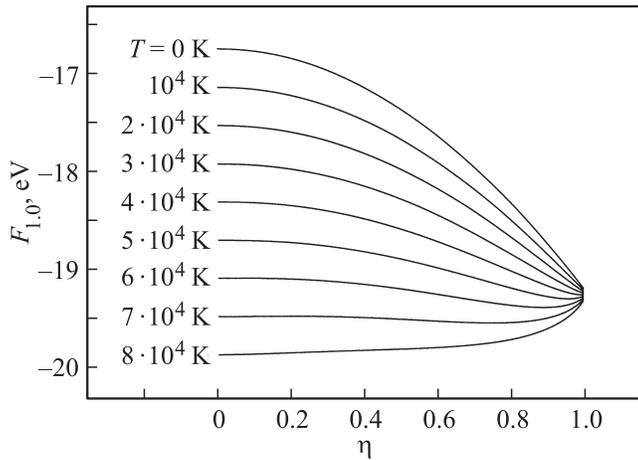


Рис. 5. Зависимость свободной энергии $F_{1,0}$ монооксида титана $TiO_{1.0}$ от параметра дальнего порядка η при различных температурах.

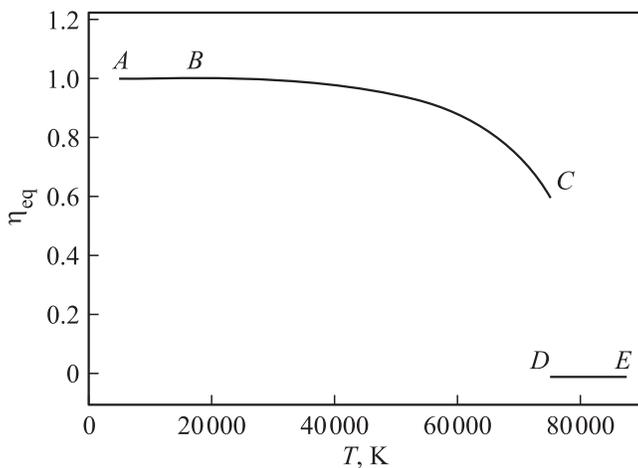


Рис. 6. Зависимость равновесных значений параметра дальнего порядка η_{eq} монооксида титана $TiO_{1.0}$ от температуры.

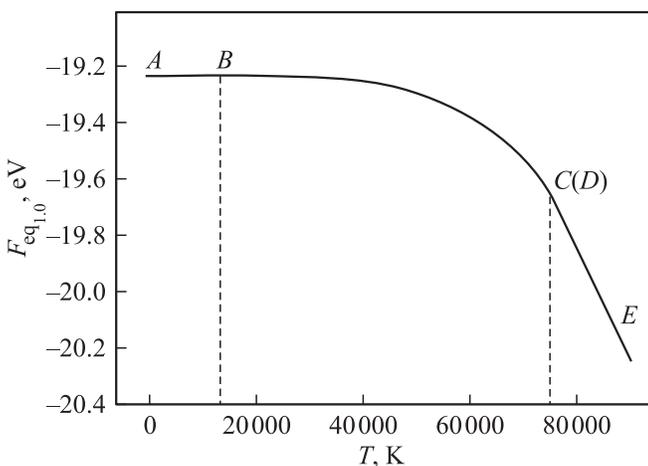


Рис. 7. Зависимость равновесных значений свободной энергии $F_{eq,1,0}$ монооксида титана $TiO_{1.0}$ от температуры.

эксперименте разупорядочение монооксида все же наблюдается, температуру T , входящую в выражение (22), следует рассматривать как некий параметр, который относится к монооксиду титана с чисто кулоновским взаимодействием. Несмотря на то что предлагаемая модель не предсказывает абсолютного значения температуры фазового превращения, она нужна для описания процесса изменения структуры монооксида титана при упорядочении и разупорядочении.

Минимум свободной энергии, как видно из рис. 5, при достаточно низких температурах достигается при $\eta = 1$, что соответствует полностью упорядоченной фазе Ti_5O_5 , а при достаточно высоких температурах минимум достигается при $\eta = 0$, что соответствует неупорядоченной кубической фазе. В некоторой области температур минимум свободной энергии находится не на концах области определения функции, а при некоторых значениях параметров дальнего порядка, отличных от нуля и единицы. Аналитически найти точки экстремума функции (22) невозможно, поэтому задача была решена при помощи ЭВМ методом сканирования функции свободной энергии.

На рис. 6 представлен график зависимости равновесных значений параметров дальнего порядка от температуры, а на рис. 7 — соответствующий ему график зависимости равновесных значений свободной энергии $F_{1,0}$ от температуры. На обоих графиках можно выделить характерные точки: A , B , C , D и E . На участке AB равновесной является только полностью упорядоченная фаза Ti_5O_5 . На участке BC происходит разупорядочение, и параметр дальнего порядка уменьшается от единицы до некоторого критического значения, соответствующего точке C . Участок CD соответствует резкому понижению равновесного значения параметра дальнего порядка до нуля, а на участке DE равновесной является только неупорядоченная кубическая фаза. Вид зависимости на рис. 6 свидетельствует о том, что фазовый переход порядок—беспорядок в монооксиде титана должен происходить по механизму фазового перехода первого рода, что подтверждается экспериментально [3,7].

6. Критические значения параметров дальнего порядка и температура фазового превращения

Если состав соединения отличен от стехиометрического, т.е. если $y \neq 1$, то сканирование функции (22) нужно производить по двум параметрам дальнего порядка и температуре. При каждом заданном значении y можно найти такую температуру T_p , при переходе через которую равновесное значение хотя бы одного из двух параметров дальнего порядка становится равным нулю. Значение параметра дальнего порядка при этой температуре является критическим. На рис. 8 представлена зависимость критических значений параметров дальнего порядка η_{ex} подрешеток титана и кислорода от состава

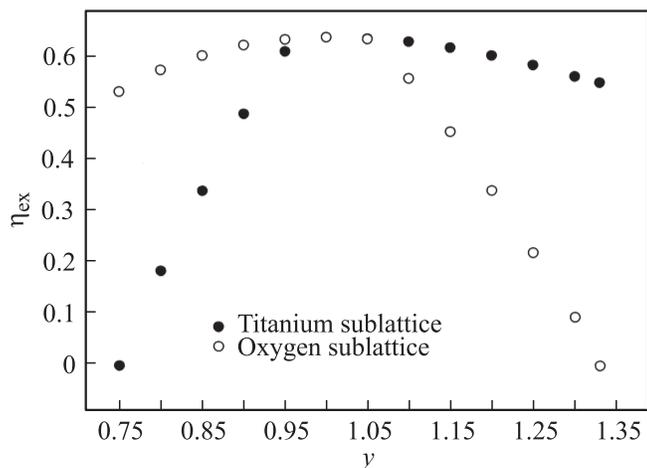


Рис. 8. Зависимость критических значений параметров дальнего порядка η_{ex} от состава y нестехиометрического монооксида титана TiO_y .

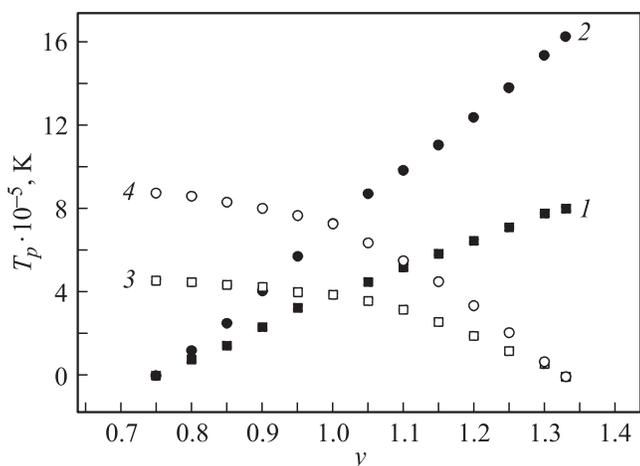


Рис. 9. Зависимость критических температур от состава y монооксида титана TiO_y . Линией 1 обозначены температуры, при которых начинается разупорядочение структурных вакансий в подрешетке титана базисной структуры (точка B на рис. 6 и 7), линией 2 — температуры, при которых происходит скачкообразное разупорядочение подрешетки титана (точка C на рис. 6 и 7). Линии 3 и 4 обозначают аналогичные температуры для подрешетки кислорода.

монооксида титана, а на рис. 9 — зависимость рассчитанных температур разупорядочения T_p вакансий в этих подрешетках.

7. Заключение

Таким образом, на основе представлений об ионном характере химической связи титана и кислорода в монооксиде титана TiO_y и конфигурационной энтропии разработана термодинамическая модель упорядочения структурных вакансий сразу в двух подрешетках. Полученные аналитические выражения для внутренней энергии и

энтропии как функций параметров дальнего порядка в интервале составов от $y = 0.75$ до $y = 1.33$ позволили найти равновесные значения свободной энергии при различных температурах. Характер изменения равновесных значений параметров дальнего порядка с повышением температуры соответствуют фазовому переходу первого рода.

Найденные зависимости критических значений параметров дальнего порядка и температур показывают, что если состав соединения отличен от стехиометрического, то разупорядочение в разных подрешетках должно происходить при разных температурах. При этом неупорядоченным состоянием монооксида титана следует считать только то состояние, при котором оба параметра дальнего порядка равны нулю.

Авторы благодарят А.А. Валееву за проявленный интерес к настоящей работе и полезные замечания.

Список литературы

- [1] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A. Magerl. Disorder and order in strongly non-stoichiometric compounds. Transition metal carbides, nitrides and oxides. Springer, Berlin (2001). 607 p.
- [2] S. Anderson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magneli. Acta Chem. Scand. **11**, 1641 (1957).
- [3] A.A. Valeeva, A.A. Rempel, W. Sprengel, H.-E. Schaefer. Phys. Rev. B **75**, 094107-1 (2007).
- [4] S.P. Denker. J. Phys. Chem. Solids **25**, 1397 (1964).
- [5] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [6] D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, J.R. Castles. In: The chemistry of extended defects in non-metallic solids / Eds L. Eyring, M. O'Keeffe. North Holland Publ., Amsterdam-London (1970).
- [7] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Неорган. материалы **37**, 716 (2001).
- [8] А.Х. Брегер. ЖФХ **15**, 927 (1941).
- [9] А.В. Губанов, А.Л. Ивановский, М.В. Рыжков. Квантовая химия в материаловедении. Наука, М (1987). 336 с.
- [10] M.D. Banus, T.B. Reed. Phys. Rev. B **5**, 2775 (1972).
- [11] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель. ФТТ **52**, 723 (2010).