

## Влияние упорядочения на структуру и теплоемкость кубических карбонитридов ванадия $VC_xN_y$

А. И. Гусев<sup>1)</sup>, В. Н. Липатников

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 16 октября 2006 г.

Представлены экспериментальные результаты по изменению кристаллической структуры и теплоемкости нестехиометрических кубических карбонитридов ванадия  $VC_xN_y$  ( $x + y = 0.85$ ) в области фазовых переходов беспорядок – порядок. Установлено, что при температуре  $\sim 1100$  К в карбонитридах ванадия по механизму фазового перехода первого рода образуются упорядоченные фазы  $V_6(C,N)_5\Box$  и  $V_8(C,N)_7\Box$ , имеющие структуры типа  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$ . Определены каналы переходов беспорядок – порядок. Установлено, что в неметаллической подрешетке обнаруженных упорядоченных фаз атомы С и N образуют одну подрешетку, а структурные вакансии  $\Box$  – другую. Распределение атомов С и N в своей подрешетке является статистическим.

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn, 65.40.–f

Основными нестехиометрическими соединениями двойных систем V–C и V–N являются кубические (со структурой  $B1$ ) карбид  $VC_y$  и нитрид  $VN_y$  ванадия, имеющие широкие области гомогенности  $VC_{0.65}–VC_{0.88}$  и  $VN_{0.72}–VN_{1.0}$  соответственно [1, 2]. Изоморфизм и близкие параметры кристаллических решеток кубических карбида  $VC_y$  и нитрида  $VN_y$  ванадия обуславливают образование ими неограниченных карбонитридных твердых растворов  $VC_xN_y$  ( $0.75 \leq x + y \leq 1.0$ ) [3], наследующих кубическую кристаллическую структуру  $B1$  неупорядоченных фаз  $VC_y$  и  $VN_y$ .

Известно, что неупорядоченное состояние нестехиометрических карбидов и нитридов ванадия термодинамически равновесно при температуре выше 1300–1400 К, а при пониженной температуре образуются разнообразные упорядоченные фазы. В кубическом карбиде  $VC_y$  обнаружены фазы  $V_6C_5$  с моноклинной [4, 5] или тригональной [5, 6] симметрией и кубическая фаза  $V_8C_7$  [5, 7–10]. При упорядочении кубического нитрида ванадия  $VN_y$  образуется тетрагональная фаза  $\delta'$ - $VN_y$  [11] или  $V_{32}N_{26}$  [12].

Большое разнообразие упорядоченных фаз карбида и нитрида ванадия должно, казалось бы, приводить к столь же многочисленным упорядоченным карбонитридным фазам.

Однако об упорядочении карбонитридов переходных металлов, в том числе карбонитридов ванадия, известно очень мало. В стехиометрических кубических карбонитридах  $VC_xN_y$  ( $x + y = 1.00$ ) упорядочения атомов углерода и азота в неметаллической

подрешетке не обнаружено [13], однако в карбонитриде  $VC_{0.66}N_{0.25}$  с дефицитом по неметаллическим атомам внедрения С и N образуется кубическая (пр. гр.  $P4_332$ ) сверхструктура. В нестехиометрических карбонитридах  $VC_xN_y$  с  $x < 0.62$  ( $0.91 < x + y < 0.97$ ) авторы [13, 14] упорядочения тоже не нашли. По нейтроннографическим данным [15], в нестехиометрических карбонитридах ванадия  $VC_{0.53}N_{0.30}$ ,  $VC_{0.56}N_{0.21}$  и  $VC_{0.61}N_{0.21}$ , отожженных при температуре от 1470 до 970 К, образуется тригональная (пр. гр.  $P3_1$  или  $P3_112$ ) сверхструктура типа  $V_6(C,N)_5$ , тогда как в карбонитриде  $VC_{0.20}N_{0.57}$  упорядочение отсутствует. Таким образом, имеющиеся структурные данные по упорядочению карбонитридов ванадия весьма ограничены и неоднозначны. Каких-либо сведений о влиянии упорядочения на микроструктуру и свойства карбонитридов ванадия  $VC_xN_y$  в литературе вообще нет.

В связи с этим в данной работе изучены кристаллическая структура и теплоемкость нестехиометрических карбонитридов ванадия  $VC_xN_y$  ( $x + y = 0.85$ ) в закаленном высокотемпературном неупорядоченном состоянии и в состоянии после отжига с понижением температуры от 1400 до 300 К. Теплоемкость весьма чувствительна к фазовым превращениям беспорядок – порядок, и исследование температурной зависимости  $C_p(T)$  позволяет непосредственно обнаружить даже слабые эффекты, связанные с упорядочением.

Нестехиометрические карбонитриды ванадия получали горячим прессованием при температуре 2173 К и давлении прессования 35 МПа в инертной атмосфере Ar, продолжительность пресс-

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

сования составляла 30 мин. В качестве исходных реагентов использовали порошки близких к стехиометрии карбида  $VC_{0.87}$  и нитрида  $VN_{0.985}$  ванадия. Подготовленные порошковые смеси прессовали в графитовых тиглях. Для предотвращения контакта между образцом и графитом внутреннюю поверхность тигля покрывали графитовой и циркониевой фольгой; графитовая фольга предотвращала растрескивание образца, а циркониевая фольга выполняла роль геттера и диффузионного барьера. Пористость синтезированных образцов  $VC_xN_y$  не превышала 2%. Все синтезированные образцы были гомогенны и содержали только неупорядоченную кубическую фазу со структурой  $B1$ .

Для получения карбонитридов ванадия в упорядоченном состоянии синтезированные компактные образцы отжигали в вакуумированных запаянных ампулах из оптического кварца; перед отжигом ампулы промывали аргоном. Режим отжига был следующий: выдержка 20 час при температуре 1423 К, снижение температуры до 1073 К в течение 1 ч, 20-часовая выдержка при 1073 К, снижение температуры до 973 К и выдержка при этой температуре в течение 60 ч, дальнейшее охлаждение образцов до 300 К в течение 10 ч. Наличие или отсутствие упорядоченных фаз контролировали рентгенофазовым анализом.

Опτικο-микроскопические и металлографические исследования проводили в отраженном поляризованном белом свете на полированных образцах карбонитридов, поверхность шлифов травили водным раствором 10%  $KOH$  + 10%  $K_3[Fe(CN)_6]$  (концентрация в вес.%). Микроструктуру образцов изучали на оптическом поляризационном микроскопе Neophot-2 (Carl Zeis Jena) при увеличении от 100 до 1000 раз.

Содержание углерода и азота в карбонитридах ванадия определяли методом газовой хроматографии на газовом хроматографе Carlo Erba CHN 1108, а содержание кислорода – методом горячей вакуумной экстракции на эксалографе ЕАО-201 (Balzers). Свободный углерод в образцах карбонитридов ванадия отсутствовал. Примеси металлов определяли методом полуколичественного эмиссионного спектрального анализа на спектрографе СТЭ-1.

Первоначальную структурную аттестацию карбонитридов ванадия проводили методом рентгеновской дифракции в  $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $130^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Рентгенограммы получали методом порошка на автодифрактометрах ДРОН-УМ1 и Siemens D-500 с геометрией съемки по Брэггу–Брентано. Для структурных отражений отношение сигнал/шум составляло от 70 до 100. Полуширину  $\theta_R$  функции разрешения ди-

фрактометра Siemens D-500 определяли в специальном эксперименте на отожженном крупнозернистом (с зернами размером 10–20 мкм) стехиометрическом карбиде вольфрама WC. Оценка гомогенности проводилась по форме отражений и расщеплению дублетов  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$ . Прецизионное определение положения дифракционных отражений на рентгенограммах и периода базисной кристаллической решетки достигалось съемкой с эталоном (порошком монокристаллического кремния с периодом кубической решетки  $a = 0.543086$  нм). Съемка с эталоном позволила измерять период металлической ГЦК подрешетки исследованных карбонитридов с точностью до  $5 \cdot 10^{-5}$  нм. Для определения структуры упорядоченных фаз карбонитридов ванадия рентгенограммы снимали в режиме пошагового сканирования с  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  с временем экспозиции в каждой точке от 5 до 10 с.

Теплоемкость отожженных образцов карбонитридов ванадия  $VC_xN_y$  измеряли в дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC404 в атмосфере особо чистого аргона при нагреве от 300 до 1500–1600 К и последующем охлаждении от максимальной температуры нагрева до 300 К. Измерения проводили при скорости нагрева и охлаждения  $20 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$  с шагом по температуре 5 К. Для калибровки калориметра по температуре и мощности нагрева использовали высокочистые алюминий и золото. Дополнительно как эталон сравнения применяли сапфир.

Были синтезированы пять образцов, которые по данным химического анализа имели состав  $VC_{0.45}N_{0.40}$ ,  $VC_{0.53}N_{0.32}$ ,  $VC_{0.61}N_{0.24}$ ,  $VC_{0.69}N_{0.16}$  и  $VC_{0.77}N_{0.08}$ , то есть были нестехиометрическими и содержали 15% структурных вакансий в неметаллической подрешетке. Относительное содержание углерода и азота в неметаллической подрешетке карбонитридов ванадия составляло  $x + y = 0.85$ . Период кристаллической решетки  $a_{B1}$  кубических карбонитридов при переходе от  $VC_{0.45}N_{0.40}$  к  $VC_{0.77}N_{0.08}$  увеличивается от 0.4151 до 0.4159 нм, то есть растет по мере замещения азота углеродом. Металлографическое исследование микроструктуры неупорядоченных карбонитридов  $VC_xN_y$  подтвердило их однофазность. Отсутствие интерференционной окраски зерен неупорядоченных карбонитридов ванадия  $VC_xN_y$  свидетельствует об изотропности наблюдаемой фазы. Средний размер зерен в образцах неупорядоченных карбонитридов ванадия  $VC_xN_y$  ( $x + y = 0.85$ ) составляет 6–8 мкм.

После отжига при температуре  $T < 1423$  К карбонитридов  $VC_{0.45}N_{0.40}$ ,  $VC_{0.53}N_{0.32}$  и  $VC_{0.61}N_{0.24}$  с относительным содержанием углерода  $x \leq 0.61$  на

их рентгенограммах не появилось никаких дополнительных отражений, указывающих на возможное упорядочение; период кристаллической решетки  $a_{B1}$  не изменился. Микроструктура компактных образцов  $VC_{0.45}N_{0.40}$ ,  $VC_{0.53}N_{0.32}$  и  $VC_{0.61}N_{0.24}$  после отжига тоже практически не изменилась.

Напротив, отжиг карбонитридов  $VC_{0.69}N_{0.16}$  и  $VC_{0.77}N_{0.08}$  привел к появлению на их рентгенограммах большого числа дополнительных слабых отражений (рис.1). Выполненный симметричный анализ показал, что эти отражения являются сверхструктурными и соответствуют кубической (пр. гр.  $P4_332$ ) упорядоченной фазе  $V_8(C,N)_7$  со структурой типа  $V_8C_7$  и тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) или моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) упорядоченной фазе  $V_6(C,N)_5$  со структурой типа  $V_6C_5$ . Канал перехода беспорядок – порядок, связанный с образованием тригональной или моноклинной фазы  $V_6(C,N)_5$ , включает лучи трех звезд  $\{k_9\}$ ,  $\{k_4\}$  и  $\{k_3\}$  волновых векторов, а кубическая (пр. гр.  $P4_332$ ) сверхструктура  $V_8(C,N)_7$  образуется по каналу перехода, включающему лучи звезд  $\{k_9\}$ ,  $\{k_8\}$  и  $\{k_4\}$  (нумерация звезд волновых векторов первой зоны Бриллюэна ГЦК решетки дана в соответствии с [1, 16]). Поскольку образование упорядоченных фаз  $V_6(C,N)_5$  и  $V_8(C,N)_7$  связано с несколькими звездами волновых векторов, то есть с одновременным искажением симметрии по нескольким неприводимым представлениям, то из этого следует, что превращения беспорядок – порядок  $VC_xN_y \rightarrow V_6(C,N)_5 \square$  и  $VC_xN_y \rightarrow V_8(C,N)_7 \square$  являются фазовыми переходами первого рода.

Из сравнения экспериментальных и рассчитанных теоретических рентгенограмм следует, что в неметаллической подрешетке наблюдаемых карбонитридных упорядоченных фаз структурные вакансии  $\square$  образуют одну подрешетку, а неметаллические атомы С и N – другую, причем распределение атомов С и N в своей подрешетке является статистическим. Таким образом, при упорядочении карбонитридов ванадия так же, как при упорядочении нестехиометрических карбидов, образуются подрешетка атомов внедрения и подрешетка вакансий, а разделения на углеродную и азотную подрешетки не происходит. Такой характер упорядочения обусловлен тем, что разница в пространственном распределении электронной плотности вблизи узла неметаллической подрешетки, занятого атомом С или N, и вблизи вакантного узла той же подрешетки гораздо больше, чем разница в распределении электронной плотности вблизи узла, занятого атомом С, и вблизи узла, занятого атомом N [17]. Величины атомных смещений вокруг узлов, занятых атомами С и N, отлича-

ются друг от друга значительно меньше, чем смещения вблизи неметаллического атома от смещений вокруг вакансии [10]. Иначе говоря, в нестехиометрическом соединении упорядочение в дефектной подрешетке происходит между вакансиями, с одной стороны, и атомами этой же подрешетки, с другой.

В отожженном карбонитриде  $VC_{0.77}N_{0.08}$  содержание кубической упорядоченной фазы  $V_8(C,N)_7$  достигает  $\sim 80$  вес.%, тогда как содержание упорядоченной фазы  $V_6(C,N)_5$  не превышает  $\sim 20$  вес.%. В отожженном карбонитриде  $VC_{0.69}N_{0.16}$  с меньшим содержанием углерода основной упорядоченной фазой является фаза  $V_6(C,N)_5$ , а кубическая упорядоченная фаза  $V_8(C,N)_7$  присутствует в количестве менее 30 вес.%. Таким образом, отжиг нестехиометрических карбонитридов ванадия  $VC_xN_y$  ( $0.77 \geq x \geq 0.69$ ,  $x + y = 0.85$ ) приводит к упорядочению, причем в зависимости от содержания углерода образуются те же сверхструктуры и в той же последовательности, что и в нестехиометрическом карбиде ванадия  $VC_y$  [1]. Отжиг карбонитридов ванадия  $VC_xN_y$  ( $x + y = 0.85$ ) с содержанием углерода  $x < 0.69$  не приводит к упорядочению. Это, по-видимому, является следствием меньшей склонности к упорядочению нитрида ванадия  $VN_y$  по сравнению с карбидом  $VC_y$ . Действительно, для нестехиометрического нитрида ванадия  $VN_y$  температуры перехода беспорядок – порядок не превышают 800–950 К [1, 12], тогда как в нестехиометрическом карбиде ванадия  $VC_y$  упорядочение начинается уже при температуре 1400–1450 К [1, 2, 11].

Сверхструктурные отражения карбонитридов  $VC_{0.77}N_{0.08}$  и  $VC_{0.69}N_{0.16}$  сильно уширены (рис.1), тогда как ширина структурных отражений практически совпадает с функцией углового разрешения дифрактометра  $\theta_R$ . Степень гомогенности карбонитридов ванадия высока, поэтому уширение, обусловленное негомогенностью образцов, отсутствует. Поскольку образцы были подвергнуты многочасовому отжигу с медленным понижением температуры, то в них отсутствуют микродеформации и нет причины для деформационного уширения отражений. Таким образом, измеряемое уширение  $\beta = 2.355(\theta_{\text{exp}}^2 - \theta_R^2)^{1/2}$ , где  $\theta_{\text{exp}}$  – ширина сверхструктурных дифракционных отражений, обусловлено только малым размером доменов упорядоченной фазы, то есть  $\beta = \beta_s$ . Средний размер домена  $\langle d \rangle$  (или, более точно, средний размер области когерентного рассеяния) связан с размерным уширением  $\beta_s(2\theta)$ , измеренным в радианах, формулой  $\langle d \rangle = k\lambda/[\beta_s(2\theta) \cos \theta]$  [18], где  $k \approx 1$  – форм-фактор частицы (домена),  $\lambda$  – длина волны

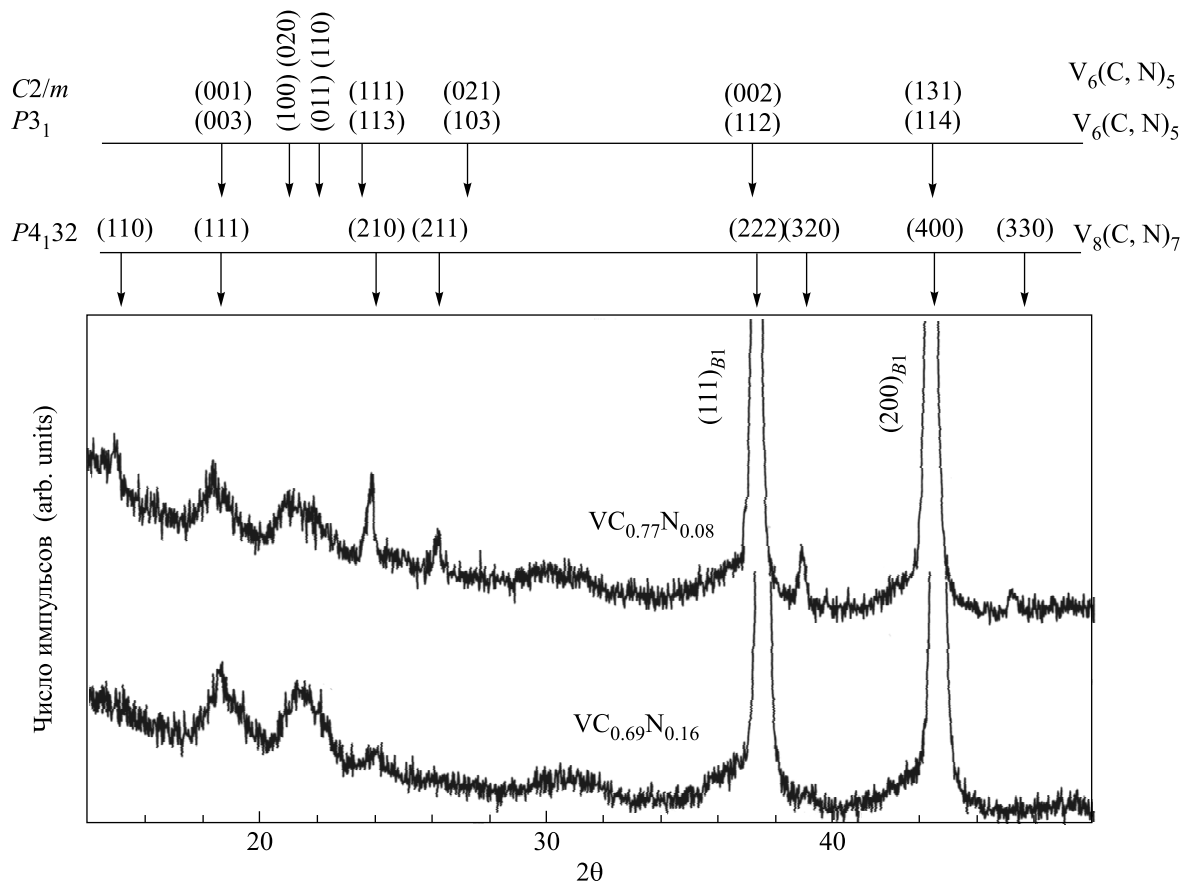


Рис.1. Участки рентгенограмм отожженных карбонитридов ванадия  $VC_{0.77}N_{0.08}$  и  $VC_{0.69}N_{0.16}$ . Стрелками показано положение сверхструктурных отражений для упорядоченных фаз  $V_6(C,N)_5$  и  $V_8(C,N)_7$ , имеющих структуру типа  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$ , соответственно. Для всех отражений указаны индексы Миллера, соответствующие пространственной группе упорядоченной фазы

излучения. Средний размер доменов упорядоченной фазы, оцененный по уширению сверхструктурных отражений, для отожженных карбонитридов  $VC_{0.77}N_{0.08}$  и  $VC_{0.69}N_{0.16}$  равен 20–30 и 30–40 нм, соответственно.

Металлографический анализ шлифов отожженных карбонитридов  $VC_{0.77}N_{0.08}$  и  $VC_{0.69}N_{0.16}$  подтвердил результаты дифракционного анализа. Типичная для этих отожженных карбонитридов ванадия микроструктура показана на рис.2. До отжига в неупорядоченных карбонитридах наблюдается одна изотропная кубическая базисная фаза со структурой  $B1$  и с хорошо ограниченными зернами со средним размером 3–8 мкм (в  $VC_{0.69}N_{0.16}$ ) и 5–10 мкм (в  $VC_{0.77}N_{0.08}$ ). После отжига границы зерен стали менее четкими, изломанными. Фактически это означает, что домены упорядоченной фазы как бы прорастают в зернах базисной фазы по направлению от границ к центру, со временем распространяясь в глубь зерен неупорядоченной базисной фазы. Изменение микроструктуры

карбонитридов  $VC_{0.77}N_{0.08}$  и  $VC_{0.69}N_{0.16}$ , упорядоченных в процессе отжига, подобно изменению микроструктуры при образовании в карбидах ванадия  $VC_{0.875}$  и  $VC_{0.83}$  упорядоченных фаз  $V_8C_7$  и  $V_6C_5$ , соответственно [19].

Прямая (при нагреве) и обратная (при охлаждении) температурные зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  карбонитридов ванадия  $VC_{0.45}N_{0.40}$ ,  $VC_{0.53}N_{0.32}$  и  $VC_{0.61}N_{0.24}$  совпадают в пределах ошибок измерения и во всем изученном интервале температур являются гладкими, без каких-либо особенностей. Таким образом, измерение теплоемкости не обнаружило каких-либо фазовых превращений в этих карбонитридах, что согласуется со структурными данными, по которым в этих карбонитридах упорядочение отсутствует.

На температурных зависимостях теплоемкости отожженных карбонитридов  $VC_{0.69}N_{0.16}$  и  $VC_{0.77}N_{0.08}$  при нагреве в области температур 1140–1300 К наблюдается скачок, указывающий на переход

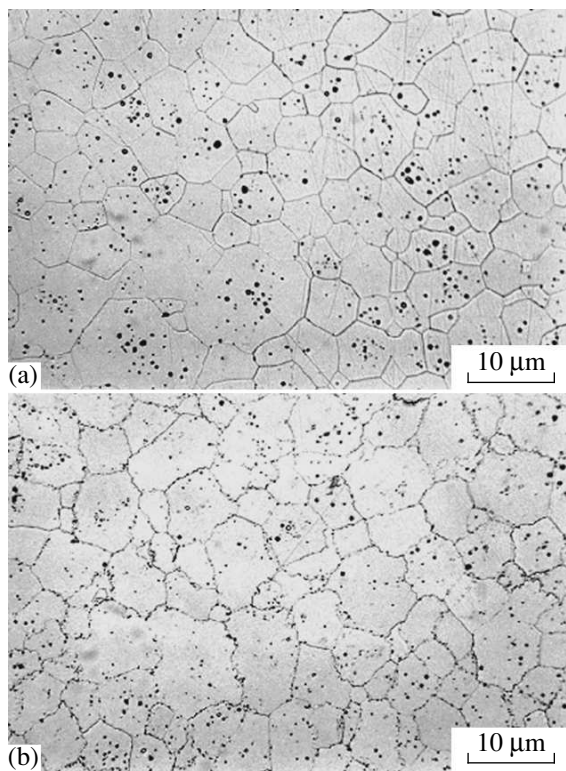


Рис.2. Микроструктура нестехиометрического карбонитрида  $VC_{0.77}N_{0.08}$ : (а) до отжига, (б) после отжига. До отжига в неупорядоченном карбонитриде наблюдается одна изотропная кубическая базисная фаза со структурой  $B1$  и со средним размером зерен 5–10 мкм. После отжига границы зерен стали изломанными и как бы изъеденными. Это является следствием образования на границах зерен упорядоченной кубической фазы  $V_8(C,N)_7$  со структурой типа  $V_8C_7$  и ее прорастания по направлению от границ к центру зерен. Размер доменов упорядоченной фазы, оцененный из дифракционных данных, составляет 30–40 нм

из упорядоченного состояния в неупорядоченное; при охлаждении на кривой  $C_p(T)$  также наблюдается скачок, смещенный относительно первого примерно на 150 К в область меньших температур (рис.3). На рентгенограммах этих карбонитридов присутствует большое число сверхструктурных отражений (см. рис.1), которые соответствуют кубической (пр. гр.  $P4_332$ ) упорядоченной фазе  $V_8(C,N)_7$  со структурой типа  $V_8C_7$  (только отражение в области  $2\theta \sim 21.5^\circ$  относится к упорядоченной фазе  $V_6(C,N)_5$  со структурой типа  $V_6C_5$ ). По-видимому, скачок теплоемкости, наблюдаемый в процессе нагрева и начинающийся при  $\sim 1140$  К, связан с разупорядочением кубической фазы  $V_8(C,N)_7 \rightarrow VC_{0.77}N_{0.08}$ . При охлаждении от 1500 К наблюдается аналогичная

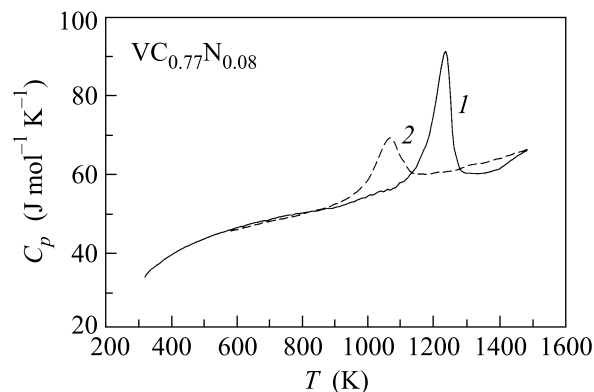


Рис.3. Изменение теплоемкости  $C_p$  отожженного карбонитрида  $VC_{0.77}N_{0.08}$  при нагреве (1) и охлаждении (2): теплота равновесного перехода порядок – беспорядок равна  $\Delta H_{\text{trans}} \approx 1.1$  кДж · моль $^{-1}$ . Теплоемкость карбонитрида ванадия  $VC_{0.69}N_{0.16}$  меняется аналогично

картина, причем температура начала упорядочения почти такая же или на 10–20 К меньше, чем температура начала разупорядочения при нагреве; сам пик теплоемкости, связанный с равновесным фазовым переходом беспорядок – порядок, смещен в область более низких температур (рис.3). Температурный интервал между пиками теплоемкости при нагреве и охлаждении карбонитрида  $VC_{0.77}N_{0.08}$  представляет собой область метастабильности, наличие которой указывает на первый род обратимого фазового перехода беспорядок – порядок, связанного с образованием упорядоченной кубической фазы  $V_8(C,N)_7$  типа  $V_8C_7$ . При  $T > 1270$  К теплоемкость неупорядоченного карбонитрида ванадия заметно больше, чем теплоемкость упорядоченного карбонитрида, а при температуре ниже 750 К упорядоченный карбонитрид имеет несколько более высокую теплоемкость, чем закаленный неупорядоченный.

Наблюдаемый пик теплоемкости имеет достаточно симметричную форму, характерную для фазовых переходов первого рода, что согласуется с выводом о первом роде превращения беспорядок – порядок, сделанным на основе данных о канале перехода. Однако ширина пика очень велика и составляет более 100 К при нагреве и охлаждении (см. рис.3). Для типичных переходов первого рода пик теплоемкости очень узкий, обычно его ширина менее 10 К. По-видимому, большая ширина пика обусловлена заторможенной кинетикой перехода, так как теплоемкость измеряли через каждые 5 К с большой скоростью нагрева 20 К · мин $^{-1}$ . Размытость пика связана также с наличием в образце  $\sim 20\%$  второй упорядоченной фазы с отличающейся температурой перехода  $T_{\text{trans}}$ .

Кроме того, размытие пика может отражать изменение ближнего порядка, которое постепенно происходит вблизи температуры перехода наряду со скачкообразным изменением дальнего порядка.

Относительная величина тепловых эффектов при обратимом превращении порядок – беспорядок в карбонитридах  $VC_{0.69}N_{0.16}$  и  $VC_{0.77}N_{0.08}$  в 2.0–2.5 раз меньше, чем при аналогичном превращении в карбиде  $VC_{0.875}$ . Отсюда следует, что замещение части атомов углерода атомами азота приводит как к некоторому уменьшению температуры перехода, так и к существенному ослаблению самого превращения. Действительно, в карбонитридах  $VC_xN_y$  с содержанием азота  $y > 0.16$  образования упорядоченных фаз уже не обнаружено.

В целом из полученных данных следует, что упорядочение кубических карбонитридов ванадия  $VC_xN_y$  ( $x + y = 0.85$ ) с образованием сверхструктур  $V_8(C,N)_7$  и  $V_6(C,N)_5$  происходит при температуре  $\sim 1140$  К как переход первого рода. Упорядочение, которое на атомном уровне связано с перераспределением в неметаллической подрешетке атомов внедрения С и N, с одной стороны, и структурных вакансий, с другой стороны, на уровне микроструктуры сопровождается измельчением зерен исходной неупорядоченной кубической фазы на домены упорядоченной фазы и формированием в компактном образце наноструктуры. Образование доменов начинается на поверхности зерен неупорядоченной фазы.

Исследование поддержано проектом Российского фонда фундаментальных исследований # 06-03-32047.

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. A. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Non-stoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Berlin – Heidelberg – New York – London, Springer, 2001.

2. В. Н. Липатников, А. И. Гусев, *Упорядочение в карбидах титана и ванадия*, Екатеринбург, УрО РАН, 2000.
3. А. И. Гусев, Изв. АН СССР. Неорганические материалы **19**, 1319 (1983).
4. J. Billingham, P. S. Bell, and M. H. Lewis, *Philosoph. Mag.* **25**, 661 (1972).
5. V. N. Lipatnikov, A. I. Gusev, P. Etmayer, and W. Lengauer, *J. Phys.: Condensed Matter* **11**, 163 (1999).
6. J. D. Venables, D. Kahn, and R. G. Lye, *Philosoph. Mag.* **18**, 177 (1968).
7. C. H. de Novion, N. Lorenzelli, and P. Costa, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris B* **263**, 775 (1966).
8. С. И. Алямовский, П. В. Гельд, Г. П. Швейкин, Е. Н. Щетников, *ЖНХ* **13**, 895 (1968).
9. T. Athanassiadis, N. Lorenzelli, and C. H. de Novion, *Ann. Chim. France* **12**, 129 (1987).
10. D. Rafaja, W. Lengauer, P. Etmayer, and V. N. Lipatnikov, *J. Alloys Comp.* **269**, 60 (1998).
11. Б. В. Хаенко, Изв. АН СССР, Неорганические материалы **15**, 1952 (1979).
12. Т. Онозюка, *Trans. Japan. Inst. Metals* **23**, 315 (1982).
13. Ф. Файзуллаев, И. Каримов, М. Каланов, А. Эмиралиев, Изв. АН Узб. ССР, Сер. физ.-мат. наук № 5, 74 (1979).
14. Ф. Файзуллаев, И. Каримов, М. Каланов и др., *ФММ* **49**, 209 (1980).
15. Ф. Файзуллаев, И. Каримов, М. Каланов и др., Изв. АН СССР. Неорганические материалы **17**, 1000 (1981).
16. О. В. Ковалев, *Неприводимые представления пространственных групп*, Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
17. A. A. Rempel, L. V. Zueva, V. N. Lipatnikov, and H.-E. Shafer, *Physica Status Solidi (a)* **169**, R9 (1998).
18. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Nanocrystalline Materials*, Cambridge, Cambridge Intern. Science Publ., 2004.
19. В. Н. Липатников, А. И. Гусев, Неорганические материалы **42**, 16 (2006).