

Наблюдение структурных вакансий

А. А. Валеева¹⁾, Г. Танг*, А. И. Гусев, А. А. Ремпель

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

*Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Universität Stuttgart, 70550 Stuttgart, Germany

Поступила в редакцию 28 ноября 2002 г.

Предложен и реализован метод визуализации структурных вакансий в кристалле, использующий явление атомно-вакансионного упорядочения. Объектом исследования явился упорядоченный нестехиометрический монооксид титана Ti_5O_5 , наблюдение структурных вакансий в котором стало возможным благодаря образованию в определенных кристаллографических направлениях непрерывных вакансионных каналов. Непосредственное наблюдение структурных вакансий в специально ориентированном образце упорядоченного монооксида титана осуществлено методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения при увеличении в $4 \cdot 10^6$ раз.

PACS: 61.16.Bg, 61.50.Ks, 61.66.Fn, 61.72.Ji

Структурные вакансии – важный и неотъемлемый элемент кристаллической структуры кубических (со структурой $B1$) карбидов, нитридов и оксидов MX_y (M – переходный металл IV и V групп, $X = C, N, O$), образующих группу сильно нестехиометрических соединений [1]. Концентрация структурных вакансий в них может достигать нескольких десятков атомных процентов. Большинство сильно нестехиометрических соединений содержит структурные вакансии только в неметаллической подрешетке, поэтому состав таких соединений записывают в виде $MX_y \equiv MX_y \square_{1-y}$, где \square – неметаллическая структурная вакансия и $0.5 < y \leq 1.0$. Однако имеются несколько соединений с двойной дефектностью, то есть со структурными вакансиями сразу в двух подрешетках – это монооксиды титана и ванадия и нитрид ниобия. Кубический монооксид титана $TiO_y \equiv Ti_x O_z \equiv Ti_x \blacksquare_{1-x} O_z \square_{1-z}$ ($y = z/x$, \blacksquare – структурная вакансия металлической подрешетки) имеет очень широкую область гомогенности от $TiO_{0.7}$ до $TiO_{1.25}$, и концентрация вакансий в каждой подрешетке монооксида TiO_y может достигать 15–17 ат.%. Благодаря межчастичным взаимодействиям, структурные вакансии в монооксиде TiO_y упорядочиваются, и в интервале $0.9 < O/Ti < 1.1$ образуется моноклинная сверхструктура Ti_5O_5 (пространственная группой $C2/m (A12m/1)$), стабильная при температуре ниже 1000–1200 К [2, 3].

До сих пор существование как структурных, так и термических вакансий подтверждается вполне убедительными, но косвенными доказательствами, связанными с анализом изменения тех или иных свойств

как функций температуры и состава. В настоящей работе предложен и реализован метод наблюдения структурных вакансий с использованием эффекта упорядочения монооксида титана.

В качестве метода наблюдения структурных вакансий использована просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения НТЕМ [4]. Этот метод позволяет непосредственно наблюдать сетку атомных узлов в кристаллах. Полученное изображение является результатом наложения десятков атомных слоев. В неупорядоченном состоянии структурные вакансии распределены случайно, поэтому каждая колонка узлов кристаллической решетки содержит как атомы, так и вакансии. При этом разные колонки не отличаются по относительному содержанию атомов и вакансий, в результате чего на изображении между ними отсутствует контраст и структурные вакансии не видны. Из-за неупорядоченного распределения до сих пор не наблюдали термических вакансий, несмотря на их существование во всех кристаллах при любой конечной температуре.

Визуализация структурных вакансий возможна в упорядоченном нестехиометрическом соединении. В этом случае структурные вакансии располагаются упорядоченно и в кристалле можно найти такие направления, которые проходят только через вакантные узлы, образуя непрерывные вакансионные каналы. При идеальном упорядочении колонки атомов и вакансионные каналы располагаются с определенной периодичностью и на снимках НТЕМ в атомных рядах должен появиться контраст в тех местах, где атомные ряды разорваны вакансионными каналами, направленными перпендикулярно плоскости изображения.

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

Неметаллические атомы внедрения O, C, N имеют малую рассеивающую способность в сравнении с атомами переходных металлов, поэтому основная информация на изображениях НТЕМ связана с металлической подрешеткой. Поэтому в упорядоченных карбидах и нитридах невозможно наблюдение структурных вакансий, поскольку они расположены исключительно в неметаллической подрешетке. Поэтому наибольший интерес для наблюдения вакансий представляют те упорядоченные нестехиометрические соединения, в которых велика концентрация вакансий металлической подрешетки. Оптимальным объектом для непосредственного наблюдения структурных вакансий является упорядоченный монооксид титана Ti_5O_5 ($Ti_5 \blacksquare O_5 \square$), содержащий по 16.7 ат.% вакансий в подрешетках титана и кислорода.

Образец неупорядоченного монооксида титана $Ti_{0.1087}O_{0.833}$ ($Ti_{0.833}O_{0.906}$) получен методом высокотемпературного вакуумного синтеза из порошков титана и диоксида титана. Для достижения упорядоченного состояния синтезированный образец был отожжен при 1330 К в течение 4 ч с последующим медленным охлаждением до 300 К со скоростью $10 \text{ K} \cdot \text{ч}^{-1}$. Подробно методика и условия получения, а также результаты аттестации образцов нестехиометрического неупорядоченного и упорядоченного монооксида титана во всем интервале существования кубической фазы описаны в [5].

Кристаллическую структуру монооксида титана изучали рентгеноструктурным методом на автодифрактометре Siemens D-500 с геометрией съемки по Брэггу-Брентано в $CuK\alpha_{1,2}$ излучении в интервале углов 2θ от 10 до 160° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.025^\circ$. Съемку проводили на тонкодисперсных порошках монооксида титана. Микроструктуру и кристаллическую структуру монооксида титана исследовали также методами электронной микроскопии и дифракции. Микроструктуру изучали на фольге, толщина которой не превышала 50 нм.

Для наблюдения изображений с высоким атомным разрешением использовали электронный микроскоп JEM-4000FX (длина волны $\lambda = 0.00164 \text{ нм}$). Для того, чтобы определить, как ориентирован упорядоченный монооксид Ti_5O_5 относительно направления электронного пучка, предварительно структуру образца изучали методом электронной дифракции. Затем этот же образец исследовали методом НТЕМ, причем угол разворота электронной дифракции относительно изображений с высоким атомным разрешением был равен нулю, поэтому направление электронного пучка относительно образца не изме-

нялось. Дифракцию электронов изучали с помощью электронного микроскопа Philips CM-200 с шириной пучка 70 нм и длиной волны $\lambda = 0.00251 \text{ нм}$.

Анализ данных рентгеновской и электронной дифракции показал, что упорядочение атомов и структурных вакансий в Ti_5O_5 соответствует моноклинной сверхструктуре Ti_5O_5 ($Ti_5 \blacksquare O_5 \square$) с пространственной группой $C2/m$ ($A12m/1$), описанной ранее [3, 5–10]. Векторы трансляции элементарной ячейки этой сверхструктуры в координатах базисной структуры $B1$ равны $\mathbf{a}_m = \{10-1\}_{B1}$, $\mathbf{b}_m = \{010\}_{B1}$ и $\mathbf{c}_m = \{102\}_{B1}$.

Определение канала структурного фазового перехода беспорядок-порядок $Ti_xO_z \leftrightarrow Ti_5O_5$ и расчет функций распределения $n(\mathbf{r})$ атомов титана и кислорода [1, 3, 11] показали, что распределение атомов титана в моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуре монооксида Ti_xO_z описывается как

$$n_{Ti}(x_I, y_I, z_I) = x - (\eta_{10}^{Ti}/6) \cos 2\pi z_I - (\eta_4^{Ti}/3) \cos [4\pi(x_I + z_I)/3] - (\eta_1^{Ti}/3) \cos [2\pi(2x_I - z_I)/3], \quad (1)$$

а распределение атомов кислорода в этой же сверхструктуре описывается функцией

$$n_O(x_I, y_I, z_I) = z + (\eta_{10}^O/6) \cos 2\pi z_I - (\eta_4^O/3) \cos [4\pi(x_I + z_I)/3] + (\eta_1^O/3) \cos [2\pi(2x_I - z_I)/3], \quad (2)$$

где x_I, y_I, z_I – 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 1, то есть $\eta_{10} = \eta_4 = \eta_1 = 1$. Функции распределения $n_{Ti,O}(\mathbf{r}) \equiv n_{Ti,O}(x_I, y_I, z_I)$ описывают структуру упорядоченного кристалла в аналитическом виде, пригодном для непосредственных количественных расчетов. Эти функции инвариантны относительно всех преобразований симметрии упорядоченной кристаллической решетки и по физическому смыслу являются вероятностями обнаружения атома данного сорта на узле \mathbf{r} .

Анализ функций распределения (1) и (2) показал, что в упорядоченном моноклинном монооксиде Ti_5O_5 имеются два типа непрерывных вакансионных каналов, и позволил определить их направления. Вакансионные каналы первого типа проходят через вакантные узлы только одной подрешетки – титановой или кислородной. В общем виде эти

вакансионные каналы имеют следующие направления: $[2m, \pm 2n + 1, 2m + 1]_{C2/m} \equiv [4m + 1, \pm 2n + 1, 2(m + 1)]_{B1}$ и $[2(2m + 1), \pm 2n + 1, 2m + 1]_{C2/m} \equiv [3(2m + 1), \pm 2n + 1, 0]_{B1}$, где m, n – целые числа.

Вакансионные каналы второго типа проходят через последовательно чередующиеся неметаллическую и металлическую вакансии. Эти каналы имеют следующие направления: $[2m + 1, \pm 2n + 1, 0]_{C2/m} \equiv [2m + 1, \pm 2n + 1, \pm(2m + 1)]_{B1}$ и $[1, \pm 2n, 2m + 1]_{C2/m} \equiv [2(m + 1), \pm 2n, 4m + 1]_{B1}$, где m, n – целые числа, а также $[2m - 2p - 1, \pm 2n + 1, m + 2p + 1]_{C2/m} \equiv [3m, \pm 2n + 1, 3(2p + 1)]_{B1}$ ($m \neq 0, n, p$ – целые числа) и $[2m - 2p - 1, \pm 2n, m + 2p + 1]_{C2/m} \equiv [3m, \pm 2n, 3(2p + 1)]_{B1}$ ($n \neq 0, m, p$ – целые числа).

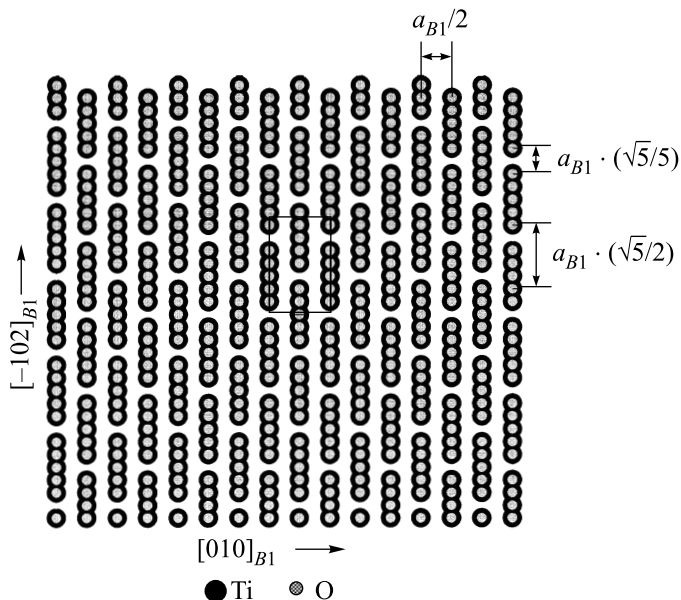


Рис.1. Наблюдаемое распределение структурных вакансий, атомов титана и кислорода в проекции на плоскость $(104)_{C2/m} \equiv (201)_{B1}$ упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида титана Ti_5O_5 (направление проекции $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$). Видимое расстояние между рядами одноименных атомов d_{row} равно $a_{B1}/2$. Разрывы между атомами одного ряда соответствуют вакансионным каналам, имеющим направление $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$. Расстояние между атомами, разделенными вакансией, равно $(\sqrt{5}/5)a_{B1}$. Показан контур сечения элементарной ячейки фазы Ti_5O_5 плоскостью $(104)_{C2/m} \equiv (201)_{B1}$

С помощью компьютерного моделирования для упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида титана Ti_5O_5 был проведен поиск направлений, наиболее благоприятных для наблюдения вакансионных каналов с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. Наблюдать можно только те вакансионные каналы, направления которых сов-

падают с направлением электронного пучка. Кроме того, для экспериментального наблюдения вакансий нужно, чтобы в проекции атомов кристалла на плоскость, перпендикулярную выбранному направлению, расстояния между атомными рядами и между атомами в одном ряду были не меньше, чем разрешение электронного микроскопа, которое составляло 0.09 нм. При прочих равных условиях визуализации вакансий способствует также уменьшение толщины фольги. Анализ кристаллической решетки упорядоченного монооксида титана Ti_5O_5 с учетом межатомных и межплоскостных расстояний и найденных направлений непрерывных вакансионных каналов показал, что для экспериментального наблюдения наи-

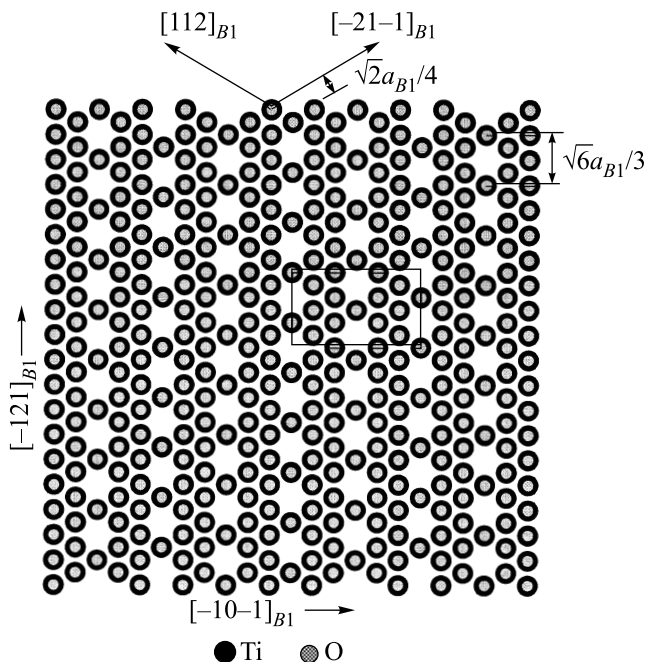
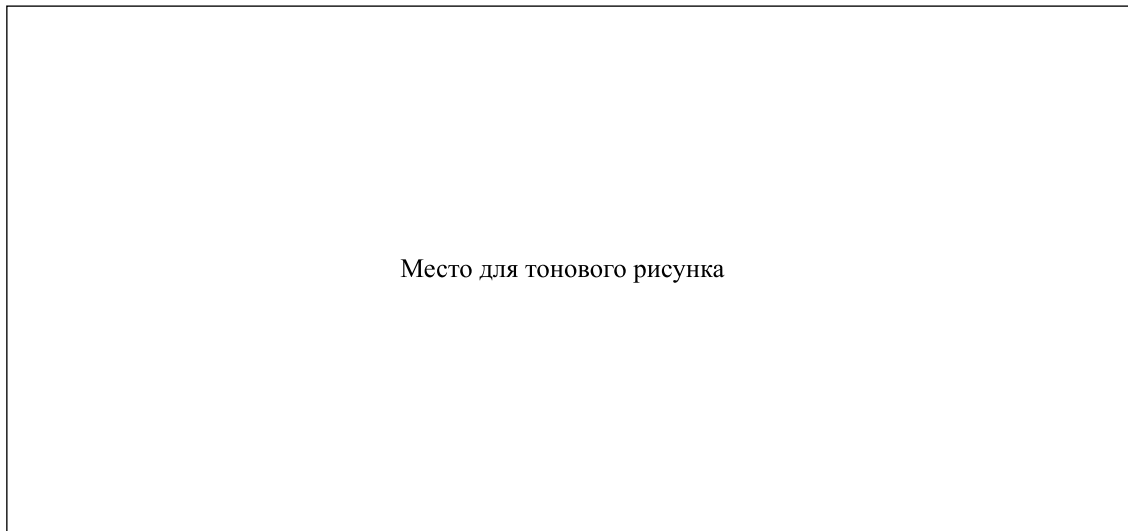


Рис.2. Проекция атомов и вакансий упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 в направлении $[110]_{C2/m} \equiv [11-1]_{B1}$ на плоскость $(21-1)_{C2/m} \equiv (11-1)_{B1}$. Видимое расстояние между рядами одноименных атомов d_{row} равно $(\sqrt{2}/4)a_{B1}$. Вакансионные каналы имеют направление $[110]_{C2/m} \equiv [11-1]_{B1}$; расстояние между атомами, разделенными вакансией, равно $(\sqrt{6}/3)a_{B1}$. Показан контур сечения элементарной ячейки фазы Ti_5O_5 плоскостью $(21-1)_{C2/m} \equiv (11-1)_{B1}$

более благоприятны три направления: $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$ (рис.1), $[110]_{C2/m} \equiv [11-1]_{B1}$ (рис.2) и $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$ (рис.3а). Именно эти направления позволяют получить изображения с наибольшими видимыми расстояниями между атомными рядами и между атомами в рядах. Чтобы представить, как выглядит распределение атомов и вакансий в се-



Место для тонового рисунка

Рис.3. Распределение структурных вакансий, атомов Ti и O, наблюдаемое в направлении $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$ относительно элементарной ячейки упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) оксида Ti_5O_5 (проекция атомов и вакансий фазы Ti_5O_5 в направлении $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$ на плоскость $(-114)_{C2/m} \equiv (112)_{B1}$): (а) моделирование с учетом атомов Ti и O; (б) экспериментальная картина с высоким атомным разрешением (увеличение в $4 \cdot 10^6$ раз); (с) моделирование с учетом только атомов Ti (показан порядок чередования значений функции распределения $n_{Ti}(\mathbf{r})$ на узлах подрешетки титана в рядах $[-110]_{B1}$). Видимое модельное расстояние между рядами одноименных атомов $d_{\text{row}} = \sqrt{3}/3a_{B1} = 0.241$ нм (для $a_{B1} = 0.4174$ нм), экспериментальное расстояние между рядами $d_{\text{row}} = 0.221$ нм. Разрывы между атомами одного ряда на модельных рисунках соответствуют вакансионным каналам, имеющим направление $[011]_{C2/m}$. Видимое расстояние между атомами, разделенными вакансией, равно $\sqrt{2}/2a_{B1} = 0.295$ нм. На модельных рисунках показан контур сечения элементарной ячейки фазы Ti_5O_5 плоскостью $(-114)_{C2/m}$

чении, перпендикулярном выбранному направлению, были определены проекции атомов и вакансий идеальной полностью упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 в каждом из указанных направлений на плоскости, перпендикулярные направлению. Незаполненные узлы проекций соответствуют вакансионным каналам.

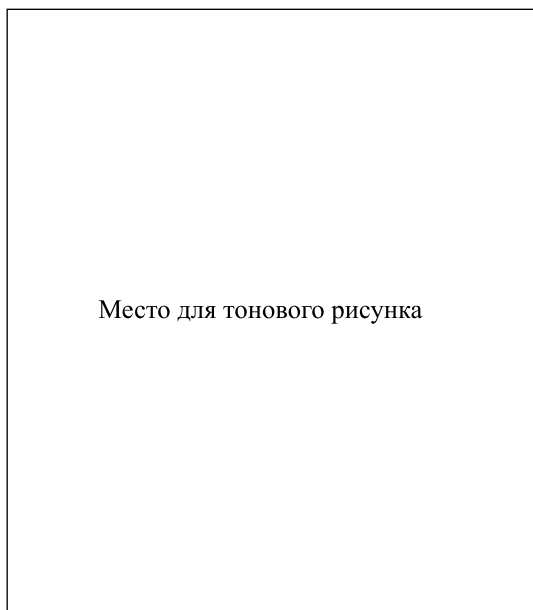
Вакансионные каналы, имеющие направление $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$, перпендикулярное к семейству плоскостей $(104)_{C2/m}$ (рис.1), или направление $[110]_{C2/m} \equiv [11-1]_{B1}$, перпендикулярное к плоскостям $(21-1)_{C2/m}$ (рис.2), являются каналами второго типа и проходят через последовательно чередующиеся неметаллическую и металлическую вакансии. Третье направление вакансионного канала есть $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$, то есть нормаль к семейству плоскостей $(-114)_{C2/m}$ (рис.3а). В этом случае вакансионный канал первого типа проходит через пустые узлы только металлической или только неметаллической подрешетки. На рис.1, 2 и 3а указаны направления рядов атомов, видимые расстояния d_{row} между рядами одноименных атомов и видимые расстояния между двумя атомами, разделенными вакансией.

Видимое расстояние между двумя атомами, разделенными вакансией, является максимальным в случае наблюдения атомных плоскостей $(21-1)_{C2/m}$ в направлении $[110]_{C2/m} \equiv [11-1]_{B1}$ (рис.2); оно равно $(\sqrt{6}/3)a_{B1}$ или 0.3408 нм для $a_{B1} = 0.4174$ нм. В двух других направлениях видимые расстояния между атомами, разделенными вакансией, меньше, и составляют $(\sqrt{2}/2)a_{B1} = 0.2951$ нм для направления $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$ (рис.3а) и $(\sqrt{5}/5)a_{B1} = 0.1867$ нм для направления $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$ (рис.1), соответственно. Таким образом, направление $[110]_{C2/m} \equiv [11-1]_{B1}$ наиболее предпочтительно для непосредственного наблюдения вакансий с помощью электронной микроскопии высокого разрешения.

Видимое расстояние между рядами одноименных атомов, $d_{\text{row}} = d_{Ti-Ti} \equiv d_{O-O}$, максимально, если атомы и вакансии упорядоченной фазы Ti_5O_5 проектируются в направлении $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$ на плоскость $(-114)_{C2/m} \equiv (112)_{B1}$, перпендикулярную направлению проекции (рис.3а); в этом случае $d_{\text{row}} = (\sqrt{3}/3)a_{B1}$ или 0.2410 нм для $a_{B1} = 0.4174$ нм. Если атомы проектируются в направ-

лении $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$ на плоскость семейства $(104)_{C2/m} \equiv (201)_{B1}$, то видимое расстояние $d_{row} = a_{B1}/2$ и составляет 0.2087 нм; для проекции в направлении $[110]_{C2/m} \equiv [11-1]_{B1}$ на плоскость $(21-1)_{C2/m} \equiv (11-1)_{B1}$ оно равно $(\sqrt{2}/4)a_{B1} = 0.1476$ нм. Таким образом, в направлении $[011]_{C2/m}$ можно наиболее четко наблюдать атомные ряды.

На рис.4 показана одна из экспериментальных дифракционных картин упорядоченного моноклинного



Место для тонового рисунка

Рис.4. Электронная дифракция на упорядоченном моноклинном (пр. гр. $C2/m$) монооксиде титана $TiO_{1.087}$ с параметром базисной кристаллической решетки $a_{B1} = 0.4174$ нм (направление электронного пучка $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$). Для структурных отражений указаны индексы базисной структуры $B1$, остальные отражения обусловлены наличием сверхструктуры и двойникованием базисной кубической фазы

(пр. гр. $C2/m$) монооксида $TiO_{1.087}$; нормаль к плоскости рисунка, идущая вниз, имеет направление $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$. Как уже было отмечено, в этом направлении видимое расстояние между рядами одноименных атомов является наибольшим. Наряду со структурными отражениями (пятна с большой интенсивностью) видны менее интенсивные сверхструктурные рефлексы и отражения, связанные с наличием в образце двойников. Кроме того, на дифракционной картине присутствует система слабых диффузных полос, параллельных направлениям $[20-1]_{B1}^*$ и $[02-1]_{B1}^*$, слегка смещенных относительно структурных узлов в область обратного пространства с

большими волновыми векторами. Полосы образуют систему геометрически подобных и концентрически расположенных около первичного пятна (000) параллелограммов. Ни одна из полос не проходит через узел (000) . Диффузное рассеяние такого типа обусловлено, в первую очередь, статическими смещениями атомов, окружающих вакансии, а также корреляционным ближним порядком. Ранее [12] подобные полосы диффузного рассеяния наблюдали на дифракционной картине сверхстехиометрического кубического нитрида ниобия $NbN_{1.2}$ с вакансиями в подрешетке ниобия.

На рис.3b приведена экспериментальная картина с высоким атомным разрешением (увеличение в $4 \cdot 10^6$ раз), полученная с того же образца упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида $TiO_{1.087}$, на котором изучена электронная дифракция (рис.4). Изображение получено в плоскости $(-114)_{C2/m} \equiv (112)_{B1}$, перпендикулярной направлению $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$, и на нем хорошо видны атомные ряды.

Толщина исследуемого образца составляет около 50 нм, поэтому наблюдаемая картина является результатом наложения нескольких десятков слоев: атомы располагаются четкими рядами только в одном направлении $[-110]_{B1}$ на всем наблюдаемом участке. Цепочки атомов в ряду прерываются; местам разрыва соответствуют вакансии, но их расположение не является вполне периодическим. Наличие на микрофотографии (рис.3b) участков с более темным фоном объясняется тем, что в этом месте образец имеет большую толщину. На экспериментальной картине (рис.3b) мы не видим атомов кислорода, так как они имеют в три раза меньший, чем атомы титана, фактор рассеяния. Для сравнения на рис.3с приведена картина, полученная компьютерным моделированием с учетом только атомов титана; она больше соответствует реальной экспериментальной картине рис.3b. В общем случае функция распределения $n_{Ti}(\mathbf{r})$ (1) принимает четыре значения, равные вероятности обнаружения атома Ti на узлах ГЦК подрешетки титана упорядоченного монооксида $TiO_y \equiv Ti_xO_z$ ($y = z/x$): $n_{Ti1} = x - \eta_{10}/6 - \eta_4/3 - \eta_1/3$, $n_{Ti2} = x + \eta_{10}/6 - \eta_4/3 + \eta_1/3$, $n_{Ti3} = x - \eta_{10}/6 + \eta_4/6 + \eta_1/6$ и $n_{Ti4} = x + \eta_{10}/6 + \eta_4/6 - \eta_1/6$. Значение n_{Ti1} соответствует вакансионной позиции подрешетки титана. Как видно из рис.3с, вероятности n_i в рядах атомов титана в направлении $[-110]_{B1}$ чередуются в следующем порядке: $n_1, n_4, n_3, n_2, n_3, n_4, n_1 \dots$. На модельном изображении каждые пять атомов титана разделены металлической структурной вакансией (вероятность обнаружения атома титана n_i). На

экспериментальном изображении строгая периодичность в чередовании атомов и вакансий отсутствует, но в целом оно подобно модельному. К нарушению периодичности в атомных рядах может привести сочетание нескольких причин: 1) состав экспериментально изученного монооксида $\text{TiO}_{1.087}$ отличается от эквивалентного состава монооксида титана $\text{TiO}_{1.00}$ ($\text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.833}$), для которого возможно образование идеальной упорядоченной фазы; 2) степень дальнего порядка в подрешетке титана изученного образца меньше максимальной; 3) помимо дальнего порядка, в изученном упорядоченном монооксиде титана имеется ближний порядок, связанный с релаксационными статическими смещениями атомов вблизи структурных вакансий, а также корреляционный [1, 11, 13, 14] ближний порядок. Заметим, что по отдельности ни одна из этих причин не может нарушить периодичность в расположении вакансионных каналов.

Таким образом, метод просвечивающей электронной микроскопии высокого атомного разрешения позволил непосредственно наблюдать структурные вакансии. Как объект исследования был использован упорядоченный монооксид титана $\text{TiO}_{1.087}$, имеющий моноклинную (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуру Ti_5O_5 . Наблюдение структурных вакансий в $\text{TiO}_{1.087}$ при увеличении в $4 \cdot 10^6$ раз стало возможным благодаря упорядочению, в результате которого появились непрерывные вакансионные каналы, и специальной ориентировке образца, обеспечившей совпадение направлений электронного пучка и вакансионного канала.

Авторы благодарят д-ра Ф. Филлиппа (Dr. F. Philipp) и госпожу Кельш (Ms. M. Kelsch) из Института Макса Планка (Штутгарт, Германия) за помощь в эксперименте, проф. Х.-Э. Шефера (Prof. H.-E. Schaefer) (Институт теоретической и прикладной физики Штутгартского университета) и к.ф.-м.н. Е. В. Шалаеву (Институт химии твердого тела

УрО РАН) за полезные советы при обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 03-03-32033).

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, Springer, 2001.
2. J. Murray and H. A. Wriedt, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **8**, 148 (1987).
3. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 702 (2001).
4. D. Shindo and K. Hiraga, *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science*, Berlin-Tokyo, Springer, 1998.
5. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Неорган. материалы* **37**, 716 (2001).
6. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostson, and A. S. Malin, *Nature* **210**, 934 (1966); *Acta Cryst.* **23**, 307 (1967).
7. E. Hiltl and F. Laves, *Naturwissenschaften* **55**, 131 (1968).
8. D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, and J. R. Castles, *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, Eds. L. Eyring and M. O. Keeffe, Amsterdam-London, North-Holland Publ., 1970.
9. A. W. Vere and R. E. Smallman, *Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids*, London, Institute of Metals, 1969.
10. H. Terauchi, J. B. Cohen, and T. B. Reed, *Acta Cryst.* **A34**, 556 (1978).
11. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, Екатеринбург, УрО РАН, 2001.
12. E. V. Shalaeva, B. V. Mitrofanov, and G. P. Shveikin, *Phys. Stat. Sol.* (a) **154**, 505 (1996).
13. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *ФТТ* **32**, 16 (1990).
14. А. А. Rempel and A. I. Gusev, *Phys. Stat. Sol.* (b) **160**, 389 (1990).