

Атомные смещения в сверхструктуре $V_{52}O_{64}$ и ближний порядок в сверхстехиометрическом кубическом монооксиде ванадия VO_y с металлическими вакансиями

А. И. Гусев¹⁾

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 28 июля 2009 г.

Экспериментально определены смещения атомов в решетке тетрагональной сверхструктуры $V_{52}O_{64}$. Установлено, что в подрешетках ванадия и кислорода этой сверхструктуры возникают волны атомных смещений, связанные с формированием ближнего порядка смещения. Показано, что сверхструктура $V_{52}O_{64}$ образуется на основе неупорядоченного сверхстехиометрического кубического монооксида ванадия с ближним порядком в металлической подрешетке. Характер ближнего порядка таков, что атомы ванадия, занимающие тетраэдрические позиции, находятся в окружении четырех вакантных узлов подрешетки ванадия. Это означает, что сверхстехиометрический монооксид ванадия $VO_{>1.0}$ имеет кубическую структуру, отличную от структуры типа $B1$, характерной для большинства сильно нестехиометрических кубических соединений MX_y ($X = C, N, O$) переходных металлов.

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn, 61.72.Dd, 64.70.Kb

В сильно нестехиометрических кубических карбидах, нитридах и оксидах MX_y ($X = C, N, O$) структурные вакансии являются аналогами неметаллических атомов внедрения X и образуют с ними раствор замещения, создавая предпосылку к атомно-вакансионному упорядочению. В большинстве этих соединений структурные вакансии имеются только в неметаллической подрешетке. Но два нестехиометрических соединения – кубические монооксиды титана и ванадия – содержат до 10–15 ат.% структурных вакансий в двух подрешетках сразу [1]. Кубический монооксид ванадия VO_y ($V_x \blacksquare_{1-x} O_z \square_{1-z} \equiv V_x O_z$, где $y = z/x$, \blacksquare и \square – структурные вакансии в гранецентрированных кубических (ГЦК) подрешетках ванадия и кислорода, соответственно) при температуре 1600 К имеет широкую область гомогенности $VO_{0.90}$ – $V_{1.30}$ [2] и, благодаря высокой концентрации вакансий, способен к упорядочению.

В кубическом монооксиде ванадия VO_y обнаружена одна упорядоченная фаза с тетрагональной симметрией [3–6]. Согласно [7], она имеет очень узкую область гомогенности и при 970 К существует в области $VO_{1.22}$ – $VO_{1.24}$, то есть образуется в монооксиде V_xO , содержащем вакансии только в подрешетке ванадия. При большем или меньшем содержании кислорода образцы являются двухфазными и наряду с фазой $V_{52}O_{64}$ содержат оксид V_2O_3 или неупорядоченный монооксид VO_y , соответственно. Особеннос-

тью структуры $V_{52}O_{64}$ является то, что 4 атома ванадия из 52 занимают несвойственные им позиции в тетраэдрических междоузлиях базисной кубической решетки со структурой $B1$. Ближайшим окружением этих атомов ванадия V_{tet} являются 4 атома кислорода и четыре вакантных узла ГЦК подрешетки ванадия, то есть 4 вакансии \blacksquare . В сильно нестехиометрических соединениях MX_y со структурой $B1$ атомы металла M занимают позиции $4(a)$ с координатами (000) , а неметаллические атомы X занимают позиции $4(b)$ с координатами $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ [1, 8]. Неметаллические атомы X размещаются в октаэдрических междоузлиях металлической ГЦК подрешетки. Тетраэдрические междоузлия, то есть кристаллографические позиции $8(c)$ с координатами $(1/4\ 1/4\ 1/4)$, в неупорядоченных нестехиометрических соединениях со структурой $B1$ не бывают заняты атомами какого-либо сорта. Более того, во всех известных сверхструктурах нестехиометрических соединений атомы и вакансии перераспределяются только по позициям $4(b)$ (или $4(a)$) базисной неупорядоченной решетки. Поэтому возникает вопрос о том, действительно ли неупорядоченный монооксид V_xO с вакансиями только в подрешетке ванадия, на основе которого образуется сверхструктура $V_{52}O_{64}$, имеет структуру $B1$ или же этот монооксид имеет другую кубическую структуру, но с той же пространственной группой $Fm\bar{3}m$.

В литературе вопрос о второй кубической фазе монооксида ванадия уже возникал. Так, в работе

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

[9] сообщается о скачкообразном изменении периода решетки около состава $VO_{1.05}$ – $VO_{1.06}$, который может быть связан с наличием в этом месте фазовой границы между двумя близкими по структуре кубическими фазами. Сходный вывод о наличии двух похожих кубических фаз в области $VO_{0.970}$ – $VO_{1.011}$ сделан авторами [10], но структуры фаз не предложены. Авторы [11] на основе немонотонного изменения периода решетки, плотности и дефектностей кислородной и ванадиевой подрешеток монооксида ванадия VO_y вблизи эквиатомного состава VO также отмечают возможность существования двух кубических фаз.

Важным фактором, влияющим на структуру монооксида ванадия, может быть наличие дефектов невакансионной природы, а именно, атомов ванадия, которые в небольших количествах присутствуют в тетраэдрических междуузлиях кубической решетки [12, 13]. В этом случае можно говорить о ближнем порядке в монооксиде ванадия. Действительно, в работе [12] выдвинуто предположение, что для сверхстехиометрического монооксида ванадия $VO_{>1.0}$ характерны тетраэдрические кластеры из вакансий металлической подрешетки; центром этих кластеров являются атомы ванадия, расположенные в тетраэдрических междуузлиях кубической решетки. В работе [14] методом электронной дифракции было показано, что в неупорядоченном монооксиде ванадия $VO_{1.23}$ наряду с ближним порядком замещения имеются значительные атомные смещения. В работе [15] в спектре ЯМР ^{51}V монооксида $VO_{1.25}$ при температуре ниже 5 К была обнаружена линия, соответствующая ионам V^{3+} , занимающим тетраэдрические междуузлия.

Все это дает основания полагать, что в сверхстехиометрических кубических монооксидах ванадия наряду с атомами V , находящимися в октаэдрическом окружении атомами кислорода и кислородными вакансиями \square , появляются атомы V , находящиеся в тетраэдрическом окружении, то есть в окружении четырех узлов подрешетки кислорода и четырех узлов подрешетки ванадия. По существу это означает переход от кубической фазы со структурой $B1$, в которой нет каких-либо атомов в позициях $8(c)$, к новой кубической фазе с частичным заполнением позиций $8(c)$ атомами ванадия; заметим, что обе фазы относятся к одной и той же пространственной группе $Fm\bar{3}m$.

В связи с этим в данной работе экспериментально определены атомные смещения в решетке тетрагональной сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ и с учетом этого высказаны соображения о ближнем порядке в изученной сверхструктуре и в сверхстехиометрическом не-

упорядоченном монооксиде ванадия, содержащем вакансии только в металлической подрешетке.

Для исследования был использован образец $VO_{1.29}$ ($V_{0.775}O$), по составу лежащий вблизи верхней границы области гомогенности кубического монооксида ванадия VO_y и содержащий вакансии только в металлической подрешетке. Синтез образца и его аттестация подробно описаны ранее [6].

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки различных фаз определяли методом рентгеновской дифракции. Дифракционные измерения проводили методом Брега-Брентано в $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов 2θ от 10° до 140° с шагом $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$ и временем сканирования 10 с в точке. Окончательное уточнение структуры выполняли с помощью программного пакета GSAS [16]. Фон описывали полиномом Чебышева 5-го порядка, профиль дифракционных отражений – функцией псевдо-фойгта.

Рентгеновская дифракция показала, что образец $VO_{1.29}$ непосредственно после синтеза содержал только кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксид ванадия. Минимизация рентгенограммы образца $VO_{1.29}$ ($V_{0.775}O$), отожженного в течение 1000 ч при 970 К, показала, что он содержит ~ 85 масс.% тетрагональной упорядоченной (пр. гр. $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19})) фазы типа $V_{52}O_{64}$ и ~ 15 масс.% ромбоэдрического (пр. гр. $R\bar{3}c$ (D_{3d}^6)) оксида V_2O_3 . Уточнение рентгенограммы с помощью программы GSAS [16] дало следующие результаты: реальная упорядоченная фаза имеет состав $V_{51.6}O_{64}$, параметры ее элементарной ячейки равны $a_t = b_t = 1.1746(1)$ и $c_t = 0.82527(8)$ нм и хорошо согласуются с данными [3, 4]. По составу упорядоченная фаза $V_{51.6}O_{64}$ соответствует неупорядоченному кубическому монооксиду $VO_{1.24}$ с периодом решетки $a \cong 0.412$ нм. С учетом периода a базисного неупорядоченного кубического монооксида $VO_{1.24}$ и геометрии идеальной тетрагональной фазы $V_{52}O_{64}$, трансляционные векторы элементарной ячейки фазы $V_{52}O_{64}$ равны $\mathbf{a}_t = [2 - 2 0]_{\text{cub}}$, $\mathbf{b}_t = [2 2 0]_{\text{cub}}$ и $\mathbf{c}_t = [0 0 2]_{\text{cub}}$. В идеальной тетрагональной структуре $V_{52}O_{64}$ атомы V занимают позицию $16(h)$ с координатами $(0 1/8 1/4)$, две позиции $16(f)$ с координатами $(1/8 0 0)$ и $(5/8 0 0)$, позицию $4(a)$ с координатами $(0 3/4 1/8)$, атомы O находятся в двух позициях: $16(h)$ с координатами $(0 1/8 1/2)$ и $(0 7/8 0)$ и в позиции $32(i)$ с координатами $(1/8 0 1/4)$. В металлической подрешетке позиция $16(h)$ с координатами $(0 1/8 1/4)$ вакантна.

Выполненное уточнение кристаллической структуры показало, что в тетрагональной сверхструктуре типа $V_{52}O_{64}$, наблюдаемой в отожженном образ-

Идеальная и реальная (с учетом смещений атомов V и O) структура тетрагональной (пр. гр. № 141 – $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19})) упорядоченной фазы $V_{51.6}O_{64}$: $a_t = b_t = 1.1746(1)$, $c_t = 0.82527(8)$ нм

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты						Степень заполнения
		в идеальной сверхструктуре			с учетом смещений			
		x/t	y/b_t	z/c_t	x/a_t	y/b_t	z/c_t	
V1 (вакансия ■)	16(<i>h</i>)	0	0.625	0.25	0	0.625	0.25	0
V2	16(<i>h</i>)	0	0.125	0.25	0	0.1238	0.25	1
V3	16(<i>f</i>)	0.125	0	0	0.125	0	0	1
V4	16(<i>f</i>)	0.625	0	0	0.6225	0	0	0.975
V5 ($V^{(t)}$)	*4(<i>a</i>)	0	0.75	0.125	0	0.75	0.125	1
O1	16(<i>h</i>)	0	0.125	0.5	0	0.1289	0.5	1
O2	16(<i>h</i>)	0	0.875	0	0	0.8818	0	1
O3	32(<i>i</i>)	0.125	0	0.25	0.1298	0.0033	0.25	1

*Тетраэдрическое междоузлие – позиция 8(*c*) базисной неупорядоченной кубической структуры.

це $VO_{1.29}$, вакантны не только все узлы 16(*h*) с координатами (0 5/8 1/4) металлической подрешетки. Вакантна также часть узлов 16(*f*) с координатами (5/8 0 0) металлической подрешетки: степень заполнения этих позиций в тетрагональной фазе отожженного образца $VO_{1.29}$ равна 0.975 (см. таблицу). В идеальной сверхструктуре $V_{52}O_{64}$ эти узлы полностью заняты атомами ванадия.

В реальной структуре тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) упорядоченной фазы типа $V_{52}O_{64}$ имеются заметные атомные смещения, величина которых приведена в таблице. По абсолютной величине смещений Δ атомы кислорода и ванадия располагаются следующим образом: $\Delta_{O2} > \Delta_{O3} > \Delta_{O1} > \Delta_{V4} > \Delta_{V2}$, то есть наибольшие смещения испытывают атомы кислорода O2, наименьшие – атомы ванадия V2. На рис.1 для сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ показаны направления атомных смещений атомов ванадия и кислорода в плоскостях (0 0 *z*), где $z = 0, 1/4, 1/2$ и $3/4$. Длина векторов, показывающих направления смещений, пропорциональна величине смещений, но увеличена в двадцать раз.

Как видно, атомы ванадия V2, занимающие в идеальной структуре $V_{52}O_{64}$ позиции 16(*h*) с координатами (0 *y z*), где $y = 1/8$ и $z = 1/4$, в реальной упорядоченной фазе смещаются в плоскостях (0 0 *z*) друг от друга к ближайшей к ним ванадиевой вакансии ■. В любой из плоскостей (0 0 *z*) расстояние V2-V2 увеличивается от 0.29365 нм в идеальной структуре до 0.29647 нм в реальной структуре; ближайшее расстояние между атомами V2, расположенными в соседних плоскостях, увеличивается до 0.29414 нм. Атомы ванадия V4, занимающие позиции 16(*f*) с координатами (*x* 0 0), где $x = 5/8$, в реальной упорядоченной фазе смещаются в плоскостях (0 0 *z*) по направлению друг к другу. В любой плоскости расстояние V4-V4 между ними уменьшается от

0.29365 нм в идеальной структуре до 0.28778 нм в реальной структуре; ближайшее расстояние между теми же атомами V4, расположенными в соседних плоскостях, увеличивается до 0.29568 нм. В результате в металлической подрешетке реальной упорядоченной фазы $V_{52}O_{64}$ возникают волны атомных смещений атомов V2 и V4 (см. рис.1). Атомы ванадия V3, занимающие позиции 16(*f*) с координатами (*x* 0 0), где $x = 1/8$, по нашим данным, не смещаются. Атомы ванадия V5, занимающие тетраэдрические междоузлия и расположенные выше и ниже плоскостей (0 0 *z*) на величину $z = 1/8$, занимают фиксированные позиции 4(*a*).

Атомы кислорода O1, занимающие позиции 16(*h*) с координатами (0 *y z*), где $y = 1/8$ и $z = 1/2$, смещаются в плоскостях (0 0 *z*) по направлению друг к другу, приближаясь к атомам ванадия V2, занимающим позиции 16(*h*) с координатами (0 *y* – Δz), где $y = 1/8$, и удаляясь от атомов ванадия V4, занимающих позиции 16(*f*) с координатами (*x* – Δ 0 0), где $x = 5/8$. Атомы кислорода O2, занимающие позиции 16(*h*) с координатами (0 *y* 0), где $y = 7/8$, смещаются в плоскостях (0 0 *z*) по направлению друг к другу, удаляясь от ванадиевых вакансий и приближаясь к атомам V3. В рассматриваемых плоскостях расстояния O1-O1 и O2-O2 между ближайшими атомами уменьшаются до 0.28449 и 0.27768 нм, соответственно; расстояния между атомами O1, расположенными в соседних атомных плоскостях, уменьшаются до 0.28816 нм, а расстояния между ближайшими атомами O2 соседних атомных плоскостей (ребра кислородного тетраэдра) увеличиваются до 0.30084 нм. Атомы кислорода O3, занимающие позиции 32(*i*), в реальной упорядоченной фазе смещаются в плоскостях (0 0 *z*) друг к другу, приближаясь к ближайшему атому V4 и удаляясь от ближайшей ванадиевой вакансии ■ (см. рис.1); в рассматриваемых плоскостях

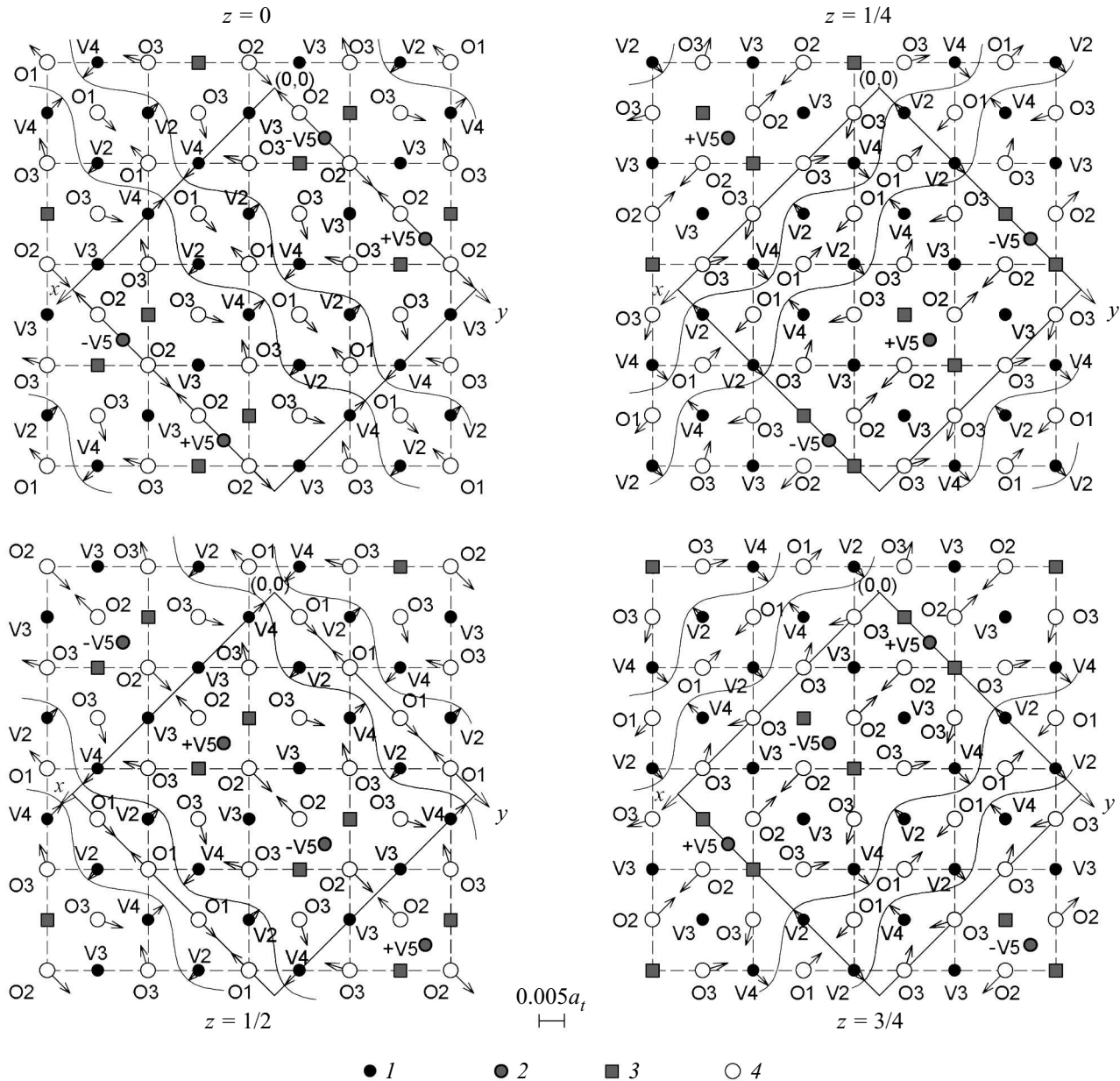


Рис. 1. Направления смещений атомов ванадия и кислорода в плоскостях (000), (001/4), (001/2) и (003/4) сверхструктуры $V_{52}O_{64}$: 1 – атомы ванадия V в позициях 16(h) и 16(f); 2 – атомы ванадия $V^{(t)}$, находящиеся в тетраэдрических междоузлиях – позициях 4(a); 3 – вакансии подрешетки ванадия; 4 – атомы кислорода O. Направления смещений указаны стрелками, длина векторов пропорциональна величине смещений и увеличена в 20 раз (шкала смещений в единицах $0.005a_t$ показана внизу, a_t – параметр элементарной ячейки тетрагональной сверхструктуры $V_{52}O_{64}$). Контур элементарной ячейки сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ показан сплошной линией, штриховая линия – базисная кубическая решетка. Показаны волны смещений атомов ванадия V2 и V4, волны смещений атомов кислорода не показаны. Номера атомов V и O даны в соответствии с таблицей, знаки + и – перед обозначением тетраэдрических атомов V5 означают, что соответствующий атом расположен выше или ниже рассматриваемой плоскости на величину $z = 1/8$

(00z) расстояния O3-V4 и O3-O3 между ближайшими атомами уменьшаются до 0.20302 и 0.28238 нм. Таким образом, в кислородной подрешетке реальной сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ существуют волны атомных смещений атомов O1, O2 и O3.

Найденные направления смещений атомов ванадия и кислорода в основном совпадают с направлением смещений, установленным в работе [17]. Однако, в отличие от [17], по нашим данным, атомные смещения вдоль оси z практически отсутствуют.

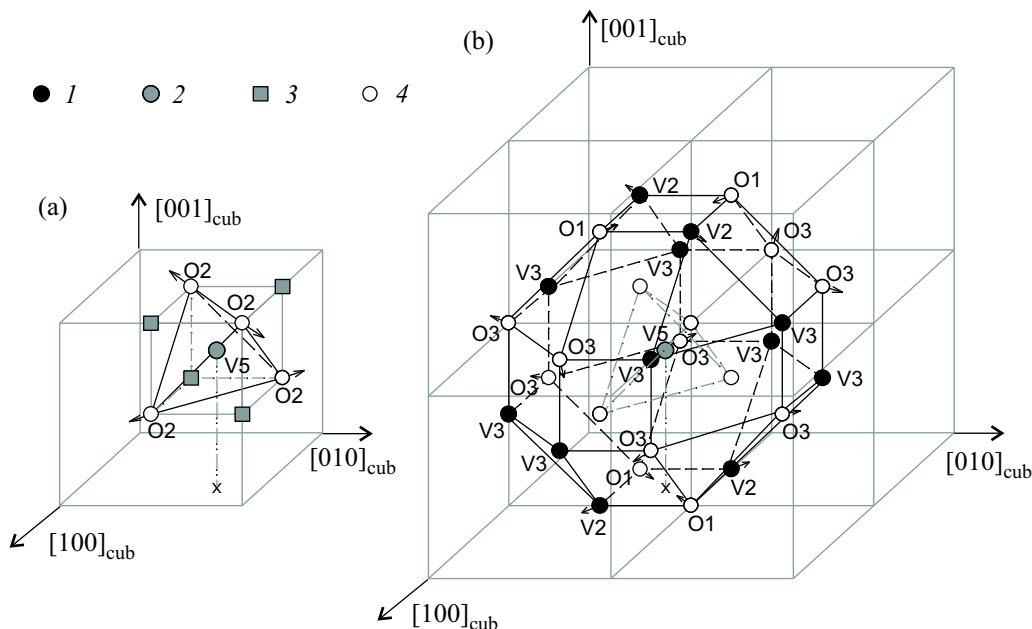


Рис. 2. Первая (а) и вторая (б) координационные сферы атома ванадия $V^{(t)}$ ($V5$) в сверхструктуре $V_{52}O_{64}$: 1 – атомы ванадия V , занимающие позиции $16(h)$ и $16(f)$; 2 – атомы ванадия $V^{(t)}$ ($V5$), находящиеся в тетраэдрических междуузлиях; 3 – вакансии подрешетки ванадия; 4 – атомы кислорода O . Номера атомов V и O даны в соответствии с таблицей. В идеальной сверхструктуре $V_{52}O_{64}$ двадцать четыре атома O и V , образующие вторую координационную сферу атома $V^{(t)}$ ($V5$), находятся в вершинах искаженного малого ромбокубиктаэдра – выпуклого полуправильного тела Архимеда с точечной симметрией O_h . В реальной сверхструктуре $V_{52}O_{64}$ вследствие показанных атомных смещений вторая координационная сфера расщепляется на четыре сферы с близкими по величине радиусами 0.34060, 0.34315, 0.34414 и 0.34987 нм

В идеальной сверхструктуре $V_{52}O_{64}$ каждый атом V_{tet} имеет первую координационную сферу из четырех атомов кислорода $O2$ и четырех вакансий подрешетки ванадия; ее радиус $R_1 = a(\sqrt{3}/4)$, где a – период решетки неупорядоченного кубического монооксида. Вторую координационную сферу с радиусом $R_2 = a(\sqrt{11}/4)$ образуют 24 атома: 4 атома $V2$, 8 атомов $V3$, 4 атома $O1$ и 8 атомов $O3$. Радиус первой координационной сферы в реальной сверхструктуре $V_{52}O_{64}$, то есть ближайшее межатомное расстояние $V5-O2$, составляет 0.18604 нм. В реальной сверхструктуре $V_{52}O_{64}$ вследствие атомных смещений вторая координационная сфера расщепляется на четыре координационные сферы, образованные только атомами $O1$, $V2$, $V3$ или $O3$ с близкими по величине радиусами 0.34060, 0.34315, 0.34414 и 0.34987 нм, соответственно (рис. 2).

Таким образом, наличие атомных смещений в реальной сверхструктуре $V_{52}O_{64}$ приводит к формированию ближнего порядка смещения. Вследствие этого на картинах электронной дифракции должны возникать протяженные плоские области диффузного рассеяния, не проходящие через структурные узлы обратной решетки [18]. Это согласуется с экспе-

риментальными результатами работы [5], в которой ближний порядок в упорядоченном монооксиде ванадия $VO_{1.23}$ был обнаружен методом диффузного рассеяния электронов.

Исследование показало, что в сверхструктуре $V_{52}O_{64}$ часть атомов V упорядоченно размещается в тетраэдрических междуузлиях. Какова вероятность размещения атомов ванадия в тетрамеждуузлиях неупорядоченного кубического монооксида ванадия? Представим состав кубического монооксида ванадия V_xO_z с учетом наличия вакансий в ГЦК металлической и неметаллической подрешетках как $V_{x-t}V_t^{(t)}\blacksquare_{1-x+t}O_z\blacksquare_{1-z}$, где t – относительная доля атомов ванадия $V^{(t)}$, находящихся в тетрамеждуузлиях. В неупорядоченном монооксиде каждый атом $V^{(t)}$ имеет ближайшее окружение из четырех узлов металлической и четырех узлов кислородной подрешетки, причем каждый узел может быть занят атомом своего сорта или быть вакантным. При статистическом распределении атомов и вакансий вероятность $P_{nV/mO}$ того, что в ближайшем окружении атома $V^{(t)}$ имеется n вакансий металлической подрешетки и m вакансий кислородной подрешетки, равна

$$P_{nV/mO} = C_4^n C_4^m (x-t)^{4-n} (1-x+t)^n z^{4-m} (1-z)^m. \quad (1)$$

Неупорядоченный кубический монооксид, соответствующий сверхструктуре $V_{52}O_{64}$, не содержит кислородных вакансий и имеет состав $\sim V_{0.8}O$ ($V_{13/16}O$). При $z = 1$ и $m = 0$ формула (1) приобретает вид

$$P_{nV/0O} = C_4^n (x-t)^{4-n} (1-x+t)^n. \quad (2)$$

Из этой формулы следует, что при $1 > x > 0.7$ и $t \ll x$ наибольшей является вероятность $P_{0V/0O}$. Иначе говоря, в полностью неупорядоченном монооксиде $\sim V_{0.8}O$ формально наиболее вероятным ближайшим окружением атомов $V^{(t)}$ должно быть окружение четырьмя атомами ванадия. Но физически это исключено, так как радиус тетраэдрического междоузлия, образованного атомами ванадия, равен $R_{tetrv} = a\sqrt{3}/4 - R_V \ll R_V$ и значительно меньше R_V – атомного радиуса ванадия. При тех же условиях радиус тетраэдрического междоузлия, образованного четырьмя атомами кислорода, равен $R_{tetro} = a\sqrt{3}/4 - R_O \leq R_V$ и по величине близок к R_V . Таким образом, на самом деле из-за размеров атомов ванадия вероятность $P_{0V/0O}$ равна нулю. Это выполняется, если в решетке кубического монооксида при отсутствии дальнего порядка имеется ближний порядок по меньшей мере в первой координационной сфере атомов $V^{(t)}$, образованной узлами подрешетки ванадия. В этом случае число вакантных узлов подрешетки ванадия в 1-й координационной сфере любого атома $V^{(t)}$ равно

$$n = z_1(1 - \alpha_1)(1 - x), \quad (3)$$

где α_1 и $z_1 = 4$ – параметр ближнего порядка и координационное число 1-й координационной сферы атома $V^{(t)}$, соответственно. Если рассматривать металлическую подрешетку, то в неупорядоченном монооксиде атом $V^{(t)}$ может находиться только в окружении четырех вакансий подрешетки ванадия, то есть $n = 4$. С учетом этого из соотношения (3) следует, что параметр ближнего порядка равен $\alpha_1 = -x/(1 - x)$.

Проведенный анализ позволяет считать, что неупорядоченный сверхстехиометрический монооксид ванадия V_xO с вакансиями только в подрешетке ванадия имеет кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру с частичным заполнением тетраэдрических позиций $8(c)$ атомами ванадия. Для этой структуры характерно наличие ближнего порядка в металлической подрешетке, обусловленного тем, что атомы ванадия, занимающие позиции $8(c)$, всегда находятся в окружении

четырёх вакансий ■ подрешетки ванадия. Учитывая литературные данные, можно предположить, что неупорядоченный сверхстехиометрический монооксид ванадия V_xO_z ($V_x \blacksquare_{1-x} O_z \square_{1-z}$, $z > x$) с минимальным содержанием кислородных вакансий □ имеет такой же ближний порядок в металлической подрешетке. Неупорядоченный монооксид ванадия V_xO_z с $z \cong x$ или $z < x$, то есть с примерно равным содержанием кислородных и металлических вакансий или с большим содержанием кислородных вакансий, имеет обычную для сильно нестехиометрических соединений кубическую структуру типа $B1$.

Работа поддержана междисциплинарным проектом “Ближний и дальний порядок в нестехиометрических карбидах, карбогидридах и оксидах переходных металлов” Уральского отделения РАН.

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Berlin – Heidelberg – New York – London, Springer, 2001.
2. Д. А. Давыдов, А. А. Ремпель, Неорг. материалы **45**, 50 (2009).
3. B. Andersson and J. Gjonnes, *Acta Chem. Scand.* **24**, 2250 (1970).
4. P. S. Bell and M. H. Lewis, *Phys. Stat. Sol.* **7**, 431 (1971).
5. B. Andersson, J. Gjonnes, and J. Tafto, *Acta Crystallogr. A* **30**, 216 (1974).
6. А. И. Гусев, Д. А. Давыдов, Письма в ЖЭТФ **88**, 119 (2008).
7. Д. А. Давыдов, А. И. Гусев, ЖЭТФ **135**, 301 (2009).
8. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, М.: Физматлит, 2007.
9. Э. Вольф, С. С. Толкачев, И. И. Кожина, *Вестн. Ленинград. ун-та №10*, 87 (1959).
10. H. Reuther and G. Brauer, *Ztschr. Anorg. Allgem. Chem.* **384**, 155 (1971).
11. Д. А. Давыдов, А. А. Ремпель, Неорг. материалы **45**, 726 (2009).
12. B. Andersson, J. Gjonnes, and A. R. Forouhi, *J. Less-Common Metals* **61**, 273 (1978).
13. M. Morinaga and J. B. Cohen, *Acta Cryst. A* **32**, 387 (1976).
14. B. Andersson, *Acta Cryst. A* **35**, 718 (1979).
15. S. Takagi, Y. Kitaoka, H. Yasuoka et al., *J. Phys. Soc. Jap.* **49**, 521 (1980).
16. A. C. Larson and R. B. von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. Los Alamos Nat. Lab., Los Alamos (2004).
17. M. Morinaga and J. B. Cohen, *Acta Crystallogr. A* **35**, 745 (1979).
18. А. И. Гусев, УФН **176**, 717 (2006).