

Домены фаз  $V_8C_7$  и  $V_3C_2$  в компактном карбиде  $VC_y$ А. И. Гусев<sup>1)</sup>, А. С. Курлов<sup>+</sup>, А. А. Ремпель<sup>++</sup><sup>+</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия<sup>++</sup>Уральский федеральный университет им. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 20 февраля 2015 г.

Изучено образование кубической ( $V_8C_7$ ) и орторомбической ( $V_3C_2$ ) сверхструктур на верхней и нижней границах области гомогенности нестехиометрического карбида ванадия  $VC_y$ . Обнаружено, что состав упорядоченной фазы  $V_8C_{7-\delta}$  отклоняется от состава идеальной сверхструктуры  $V_8C_7$  вследствие пониженной степени заполнения позиций 4(a) неметаллической подрешетки атомами углерода. Атомы ванадия, образующие октаэдрическое окружение  $\square V_6$  вакантных узлов в фазах  $V_8C_7$  и  $V_3C_2$ , смещены по направлению к вакансии. Изучены ранние стадии образования доменов упорядоченных фаз. Определено влияние температур закалки и отжига на размер доменов. В компактном карбиде ванадия образование доменов упорядоченных фаз начинается на границах зерен неупорядоченного карбида  $VC_y$  и приводит к возникновению доменной наноструктуры.

DOI: 10.7868/S0370274X15080056

В последние десятилетия доменные наноструктуры магнитных материалов [1, 2] активно изучаются в связи с возможностью их использования информационных технологиях. Вместе с тем формирование доменных наноструктур возможно и в таких немагнитных и слабомагнитных материалах, как сильно нестехиометрические карбиды  $MC_y$ .

В условиях термодинамического равновесия нестехиометрические карбиды  $MC_y$  могут находиться в неупорядоченном или упорядоченном состоянии [3]. Фазовые превращения беспорядок–порядок в сильно нестехиометрических соединениях, как правило, являются переходами первого рода и сопровождаются скачкообразным изменением периода решетки. Это позволяет использовать упорядочение для формирования наноструктуры в нестехиометрических соединениях [4–6].

Среди нестехиометрических карбидов  $MC_y$  наибольшее внимание в качестве объекта наноструктурирования привлекает карбид ванадия  $VC_y$  в виде упорядоченной фазы  $V_8C_7$  [7–10].

Неупорядоченный нестехиометрический кубический карбид ванадия  $VC_y$  со структурой типа B1 при температуре  $\geq 1500$  К имеет широкую область гомогенности, от  $VC_{0.875}$  до  $VC_{0.65-0.66}$  [3]. На нижней границе области гомогенности кубический карбид ванадия  $VC_y$  находится в равновесии с неупорядоченной гексагональной фазой  $V_2C$ . Согласно экспериментальным и теоретическим данным, обобщен-

ным в работах [11, 12], в результате упорядочения карбида  $VC_y$  могут возникать упорядоченные фазы типа  $V_8C_7$ ,  $V_6C_5$  и  $V_3C_2$ . Упорядоченные фазы  $V_8C_7$  и  $V_6C_5$  многократно наблюдались экспериментально. Сверхструктура типа  $V_3C_2$  до сих пор экспериментально не наблюдалась. Ее существование на нижней границе области гомогенности карбида  $VC_y$  следует из термодинамических расчетов [12, 13], выполненных методом функционала параметров порядка [3], и из результатов симметричного анализа превращений беспорядок–порядок [14].

В настоящей работе изучена структура компактных (*bulk*) образцов карбида ванадия  $VC_{0.875}$  и  $VC_{0.67}$ , соответствующих верхней и нижней границам области гомогенности неупорядоченного карбида  $VC_y$ , подвергнутых специальной термообработке для их упорядочения и формирования доменной наноструктуры.

Образцы неупорядоченных карбидов  $VC_{0.875}$  и  $VC_{0.67}$  получали горячим прессованием порошков  $VC_{0.875}$  и металлического ванадия (V) в инертной атмосфере аргона (Ar) при температуре 2170 К. Давление прессования 30–35 МПа, продолжительность 30 мин.

Образцы в состояниях с разной степенью порядка получали закалкой и отжигом синтезированных образцов в вакуумированных кварцевых ампулах. При закалке ампулу с образцами сбрасывали в воду. Скорость закалки составляла  $\sim 200$  К  $\cdot$  с<sup>-1</sup>. Отжиг проводили в течение 20 ч. Затем температуру в течение 60 ч снижали до 873 К и далее в течение 10 – до 300 К.

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

Образцы  $VC_{0.875}$  закаливали от температур 1500 и 1420 К и отжигали при температуре 1370 К. Образцы  $VC_{0.67}$  закаливали от температуры 1500 К и отжигали при температуре 1020 К. Температуру термообработки выбирали близкой к температуре  $T_{\text{trans}}$  перехода беспорядок–порядок для ожидаемой упорядоченной фазы. Согласно [3, 11] температура  $T_{\text{trans}}$  для упорядоченных фаз  $V_8C_7$  и  $V_3C_2$  равна  $\sim 1360$ – $1380$  и  $\sim 1150$  К.

Образцы карбида ванадия изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Siemens D-500 в  $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении. Рентгеновские измерения проводили в интервале углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $120^\circ$  с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$  и временем сканирования 10 с в точке. Определение параметров кристаллической решетки и уточнение структуры образцов карбида ванадия проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [15].

Средний размер  $D$  доменов упорядоченных фаз (точнее, средний размер областей когерентного рассеяния, ОКР) в образцах  $VC_y$  определяли по уширению сверхструктурных дифракционных отражений, используя зависимость приведенного уширения отражений  $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta]/\lambda$  от вектора рассеяния  $s = (2 \sin \theta)/\lambda$  [16, 17].

Микроструктуру компактных образцов  $VC_y$  исследовали методами оптической поляризационной и электронной микроскопии на микроскопах Neophot-2 (Carl Zeiss Jena) и JEOL-JSM LA 6390. Образцы полировали до 12-й степени чистоты.

Образец  $VC_{0.875}$ , полученный непосредственно горячим прессованием, являлся гомогенным и содержал только неупорядоченную кубическую фазу  $VC_y$  со структурой  $B1$  и периодом  $a_{B1} = 0.41689$  нм. На рентгенограммах образца  $VC_{0.67}$ , полученного непосредственно горячим прессованием и закаленного от температуры 1500 К, присутствовали дифракционные отражения кубического карбида  $VC_y$  с периодом  $a_{B1} = 0.41305$  нм и несколько отражений неупорядоченной гексагональной фазы  $V_2C$ . Из соотношения интенсивностей отражений кубической и гексагональной фаз,  $VC_y$  и  $V_2C$ , следует, что содержание этих фаз составляет  $\sim 90$  и  $\sim 10$  вес. %. При этом неупорядоченная кубическая фаза имеет состав  $\sim VC_{0.70}$ .

Рентгенограммы закаленных и отожженного образцов  $VC_{0.875}$  и образца  $VC_{0.67}$ , отожженного при 1020 К, наряду со структурными отражениями содержали дополнительные слабые отражения. На рис. 1 показаны участки рентгенограмм этих образцов в области углов  $2\theta$  от  $10$  до  $45^\circ$ , где дополнительные отражения наиболее интенсивны.

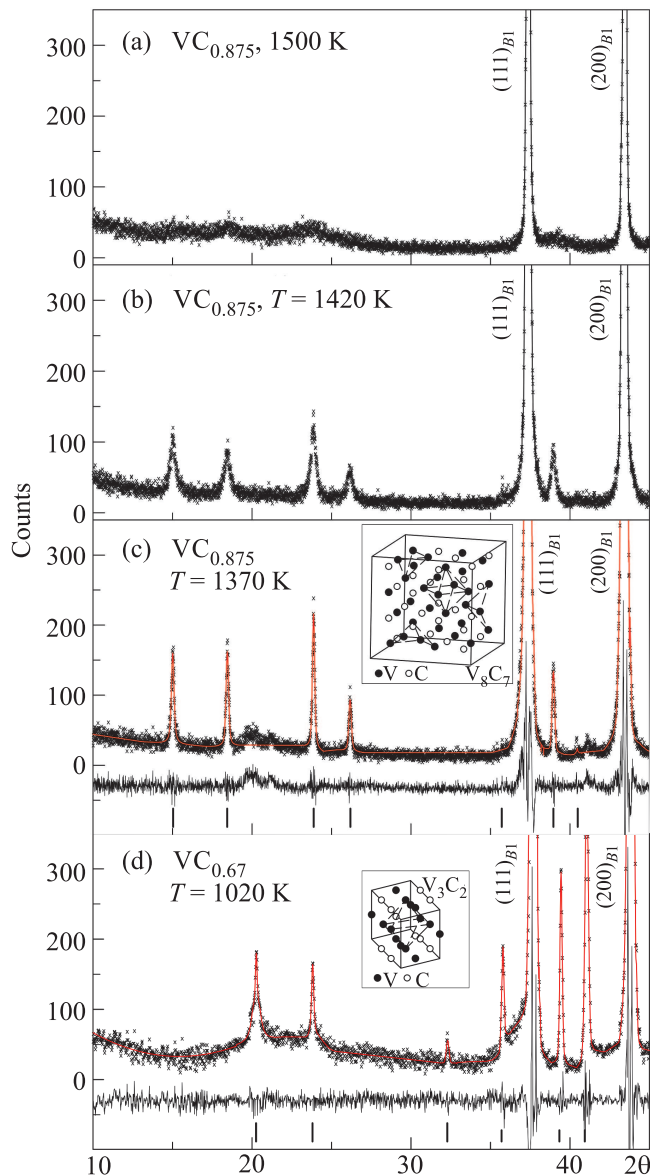


Рис. 1. Экспериментальные (кресты) и расчетные (линии) рентгенограммы образцов  $VC_y$ . (а–с) –  $VC_{0.875}$ , закаленный от 1500 К и 1420 К и отожженный при 1370 К. (d) –  $VC_{0.67}$ , отожженный при 1023 К. В нижней части панелей с и d показана разность  $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$  между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. Длинные штрихи – положения сверхструктурных отражений упорядоченных фаз  $V_8C_7$  и  $V_3C_2$  на рентгенограммах  $VC_{0.875}$  и  $VC_{0.67}$  соответственно, короткие – положения дифракционных отражений примесной гексагональной фазы  $V_2C$  на рентгенограмме  $VC_{0.67}$ . На вставках – элементарные ячейки упорядоченных фаз  $V_8C_7$  (с) и  $V_3C_2$  (d) с выделенными незаполненными октаэдрическими междуузлиями металлической подрешетки

Дополнительные отражения на рентгенограмме карбида  $VC_{0.875}$ , отожженного при 1370 К (рис. 1с),

Атомные координаты в упорядоченных фазах  $V_8C_{7-\delta}$  и  $V_3C_2$  нестехиометрического карбида ванадия  $VC_y$ 

Состав карбида $VC_y$	Упорядоченная фаза	Пространственная группа	Векторы трансляции элементарной ячейки	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в упорядоченной фазе			Степень заполнения
						$x/a$	$y/a$	$z/a$	
$VC_{0.875}$	$V_8C_{7-\delta}$	# 212 – $P4_332$	$\mathbf{a} = \langle 200 \rangle_{B1}$ $\mathbf{b} = \langle 020 \rangle_{B1}$ $\mathbf{c} = \langle 002 \rangle_{B1}$	C1 (вакансия)	4(b)	0.625	0.625	0.625	0
				C2	4(a)	0.1250	0.1250	0.1250	0.97
				C3	12(d)	0.1250	0.6275	0.6225	1.0
				C4	12(d)	0.1250	0.3175	0.9325	1.0
				V1	8(c)	0.3895	0.3895	0.3895	1.0
				V2	24(e)	0.1185	0.3774	0.1251	1.0
$VC_{0.70}$	$V_3C_2^*$	# 71 – $Immm$	$\mathbf{a} = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$ $\mathbf{b} = \frac{3}{2}\langle 110 \rangle_{B1}$ $\mathbf{c} = \langle 001 \rangle_{B1}$	C1 (вакансия)	2(a)	0	0	0	$\sim 0.2$
				C2	4(g)	0	0.322	0	1
				V1	2(c)	1/2	1/2	0	1
				V2	4(h)	0	0.661	1/2	1

\*) Координата  $y$  атомов C2 и V2 в упорядоченной фазе типа  $V_3C_2$  определена с малой точностью из-за наличия примесной гексагональной фазы  $V_2C$ .

по положению соответствуют дифракционным векторам  $q = (2a_{B1} \sin \theta)$  длиной 0.706, 0.867, 1.118, 1.224, 1.659, 1.803 и 1.872. Первый вектор по длине совпадает с лучами звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$  с параметром  $\mu_4 = 1/4$  ( $\mathbf{k}_4^{(1)} = (1/2 \ 1/2 \ 0)$  и т.д.), второй – с лучами звезды  $\{\mathbf{k}_9\}$  ( $\mathbf{k}_9^{(1)} = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$  и т.д.), третий – с лучами звезды  $\{\mathbf{k}_8\}$  ( $\mathbf{k}_8^{(1)} = (1 \ 0 \ 1/2)$  и т.д.). Последующие дифракционные векторы являются комбинациями лучей звезд  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_8\}$  и  $\{\mathbf{k}_4\}$  (описание и нумерация звезд волновых векторов и их лучей даны в соответствии с [3, 18]) и структурных векторов. Такой набор сверхструктурных векторов наблюдается для сверхструктуры типа  $M_8X_7$  с пространственной группой  $P4_332$  [3]. Действительно, уточнение кристаллической структуры закаленных и отожженно образцов карбида  $VC_{0.875}$  показало, что наблюдаемая система дополнительных отражений соответствует кубической (пространственная группа # 212– $P4_332$ ) упорядоченной фазе типа  $V_8C_7$  (рис. 1a–c) с периодом элементарной ячейки  $a = 0.83323$  нм (таблица).

Найденная реальная сверхструктура  $V_8C_7$  отличается большими смещениями атомов C4 и V1 и несколько меньшими смещениями атомов V2 и C3 из позиций идеальной сверхструктуры. Заметные смещения атомов в упорядоченной фазе типа  $V_8C_7$  по направлению к вакансии ранее были отмечены авторами [19]. Атомы V2, образующие октаэдрическое окружение вакантных узлов углеродной подрешетки, смещены по направлению к вакансии (рис. 2a). Все расстояния V–V в идеальной сверхструктуре  $V_8C_7$  равны 0.2946 нм, а в реальной сверхструктуре они составляют от 0.2762 до 0.3157 нм. Полученным экс-

периментальным результатам полностью противоречит расчет [20], согласно которому в сверхструктуре  $V_8C_7$  на вакансионных позициях 4(b) углеродной подрешетки электронная плотность равна нулю, а атомы V смещены от вакансии (рис. 2b). Наш эксперимент и данные [19] показывают, что это не так: атомы V2, образующие октаэдрическое окружение  $\square V_6$  вакантных узлов, смещены по направлению к вакансии. В реальной сверхструктуре типа  $V_8C_7$  такое смещение атомов V приведет к повышению электронной плотности вакансионной позиции 4(b), тогда как расчет [20] электронной плотности для идеальной фазы  $V_8C_7$  дает нулевую электронную плотность вакансии.

Существенным отличием реальной сверхструктуры типа  $V_8C_7$  является пониженная степень заполнения позиций 4(a) атомами углерода, равная 0.97. Это означает, что наноструктурированная упорядоченная фаза имеет состав  $\sim V_8C_{6.97}$  ( $\sim VC_{0.871}$ ) или  $V_8C_{7-\delta}$ , где  $\delta \cong 0.03$ . До настоящего времени не существовало единого мнения о том, имеет ли фаза  $V_8C_7$  хотя бы узкую область гомогенности или не имеет ее вообще, поскольку соответствующие надежные экспериментальные данные отсутствовали. Полученные результаты впервые однозначно свидетельствуют о наличии у фазы типа  $V_8C_7$  очень узкой области гомогенности.

На рентгенограмме образца  $VC_{0.67}$  (рис. 1d) присутствуют отражения неупорядоченного карбида  $VC_{0.70}$  с периодом  $a_{B1} = 0.4131$  нм и три отражения неупорядоченной гексагональной фазы  $V_2C$ . Дополнительные отражения в области  $2\theta \leq 35^\circ$ , наблюдаемые на рентгенограмме отожженного

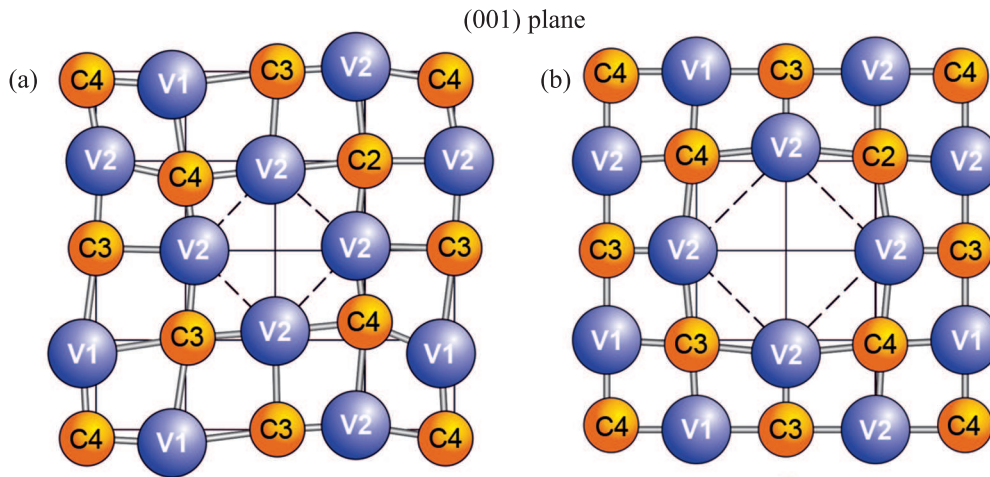


Рис. 2. Распределения атомов V и C вблизи вакантных узлов в плоскости (001) фазы  $V_8C_7$ . (a) – Экспериментальные результаты данной работы. (b) – Расчет [20]. Для наглядности величина смещений увеличена в 100 раз. Сечения вакантных октаэдров  $\square V_6$  плоскостью (001) показаны штриховой линией. Сплошная линия – идеальная атомная сетка структуры  $B1$  в плоскости (001). Нумерация атомов соответствует таблице. Атомные смещения и зарядовая плотность на вакантных узлах фазы  $V_8C_7$ , рассчитанные в работе [20], противоречат экспериментальным данным [19, 21] и нашим результатам

карбида  $VC_{0.67}$  (рис. 1d), по положению соответствуют дифракционным векторам  $q = (2a_{B1} \sin \theta)$  длиной 0.934, 1.107 и 1.488. Анализ показал, что первый вектор по длине совпадает с лучами нелифшицевской звезды  $\{k_4\}$  с параметром  $\mu_4 = 1/3$  ( $k_4^{(1)} = (2/3 \ 2/3 \ 0)$  и  $k_4^{(2)} = -k_4^{(1)}$ ). Другие дифракционные векторы являются комбинациями указанных лучей звезды  $\{k_4\}$  со структурными векторами  $(111)_{B1}$  и  $(200)_{B1}$ . Единственная сверхструктура типа  $M_3X_2$ , образующаяся по каналу перехода, включающему только эти лучи звезды  $\{k_4\}$ , имеет орторомбическую симметрию и относится к пространственной группе  $\#71 - Immm$  [14]. Уточнение кристаллической структуры упорядоченной фазы, присутствующей в отожженном образце  $VC_{0.67}$ , подтвердило, что наблюдаемые дополнительные отражения соответствуют орторомбической (пространственная группа  $\#71 - Immm$ ) упорядоченной фазе  $V_3C_2$  (рис. 1d) с периодами элементарной ячейки  $a = 0.2921$ ,  $b = 0.8762$  и  $c = 0.4131$  нм. Реальный состав упорядоченной фазы  $V_3C_{2.1}$ , соответствующий неупорядоченному кубическому карбиду  $VC_{0.70}$ , отличается от состава идеальной сверхструктуры  $V_3C_2$  вследствие частичного заполнения вакантных позиций  $2(a)$  атомами углерода (см. таблицу).

Смещения атомов V2 и C2 в упорядоченной фазе типа  $V_3C_2$  достаточно велики. Как и в фазе  $V_8C_7$ , они направлены к вакантному узлу углеродной подрешетки. В результате в плоскости (001) окружение

вакантного узла атомами V2 и C2 в первой и второй координационных сферах соответственно оказывается сильно искаженным и, как и в случае фазы  $V_8C_7$ , должно приводить к появлению ненулевой электронной плотности на вакансионной позиции.

Заметим, что вывод о ненулевой электронной плотности вакансионных позиций в карбиде ванадия с захватом ими позитронов был экспериментально подтвержден ранее методом времени жизни позитронов [21] на примере упорядоченной фазы  $V_8C_7$ .

Измерения полной ширины на половине высоты FWHM структурных отражений всех образцов показали, что величины FWHM практически совпадают со значениями FWHM<sub>R</sub> инструментальной функции разрешения. Отсутствие уширения структурных отражений означает, что размер зерен неупорядоченной базисной фазы карбида ванадия составляет несколько микрометров. Действительно, по данным оптической микроскопии размер зерен неупорядоченной фазы в образцах  $VC_{0.875}$  и  $VC_{0.67}$  варьируется от 2–3 до 8–9 мкм.

Сверхструктурные дифракционные отражения сильно уширены по сравнению со структурными отражениями базисной неупорядоченной фазы  $VC_y$  с кубической структурой  $B1$ . Уменьшение температуры термообработки сопровождается сужением сверхструктурных отражений (рис. 1), что свидетельствует об увеличении размера доменов упорядоченных фаз  $V_8C_7$  или  $V_3C_2$ . Действительно, отжиг и последующее медленное охлаждение

создают более благоприятные условия для роста доменов.

Зависимости приведенного уширения  $\beta^*(2\theta)$  сверхструктурных отражений от величины вектора рассеяния  $s$  для образцов  $VC_{0.875}$  и  $VC_{0.67}$ , подвергнутых разным термообработкам, показаны на рис. 3. Температуры термообработки, близкие

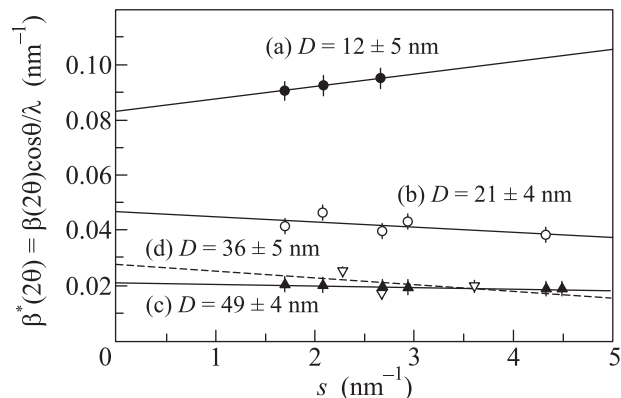


Рис. 3. Оценка размера  $D$  доменов по уширению сверхструктурных отражений. (a) – Карбид  $VC_{0.875}$ , закаленный от 1500 К,  $D = 12 \pm 5$  нм. (b) – Карбид  $VC_{0.875}$ , закаленный от 1420 К,  $D = 21 \pm 4$  нм. (c) – Карбид  $VC_{0.875}$ , отожженный при 1370 К,  $D = 49 \pm 4$  нм. (d) – Карбид  $VC_{0.67}$ , отожженный при 1023 К,  $D = 36 \pm 5$  нм

к температурам  $T_{trans}$  переходов беспорядок–порядок ожидаемых сверхструктур, позволили зафиксировать ранние стадии упорядочения с малым размером доменов упорядоченных фаз. Средний размер  $D$  находили экстраполяцией зависимости приведенного уширения  $\beta^*(2\theta)$  от величины вектора рассеяния  $s$  на значение  $s = 0$ , т.е.  $D = 1/\beta^*(2\theta)|_{\theta=0} = \lambda/[\cos\theta \cdot \beta(2\theta)]|_{\theta=0}$  при  $\theta = 0$ , так как  $\beta(2\theta)|_{\theta=0}$  тождественно равно уширению, обусловленному только малым размером частиц.

В карбиде  $VC_{0.875}$ , закаленном от 1500 и 1420 К и отожженном при 1370 К, средний размер  $D$  доменов упорядоченной фазы типа  $V_8C_7$  составляет  $12 \pm 5$ ,  $21 \pm 4$  и  $49 \pm 4$  нм соответственно (рис. 3). Таким образом, при прочих равных условиях понижение температуры термообработки сопровождается ростом доменов. Это согласуется с данными [22], где размер доменов фазы  $V_8C_7$  в карбиде  $VC_{0.875}$ , отожженном при меньшей температуре (1170 К), в течение 20 ч составил  $\sim 120$  нм.

Полученные структурные данные указывают на то, что упорядоченная фаза с размером доменов  $\sim 50$  нм имеет состав  $V_8C_{7-\delta}$  ( $\delta \cong 0.03$ ) и очень узкую область гомогенности. Остается открытым вопрос о том, влияет ли дальнейшее уменьшение раз-

мера доменов на ширину области гомогенности фазы  $V_8C_{7-\delta}$ .

В карбиде  $VC_{0.67}$ , отожженном при температуре 1020 К, средний размер доменов упорядоченной фазы  $V_3C_2$  равен  $36 \pm 5$  нм (рис. 3).

Микроскопическое исследование позволило определить, где начинают возникать домены упорядоченных фаз при термообработке нестехиометрического карбида ванадия.

Микроструктура карбида  $VC_{0.875}$ , отожженного при 1370 К, показана на рис. 4. В процессе упорядо-

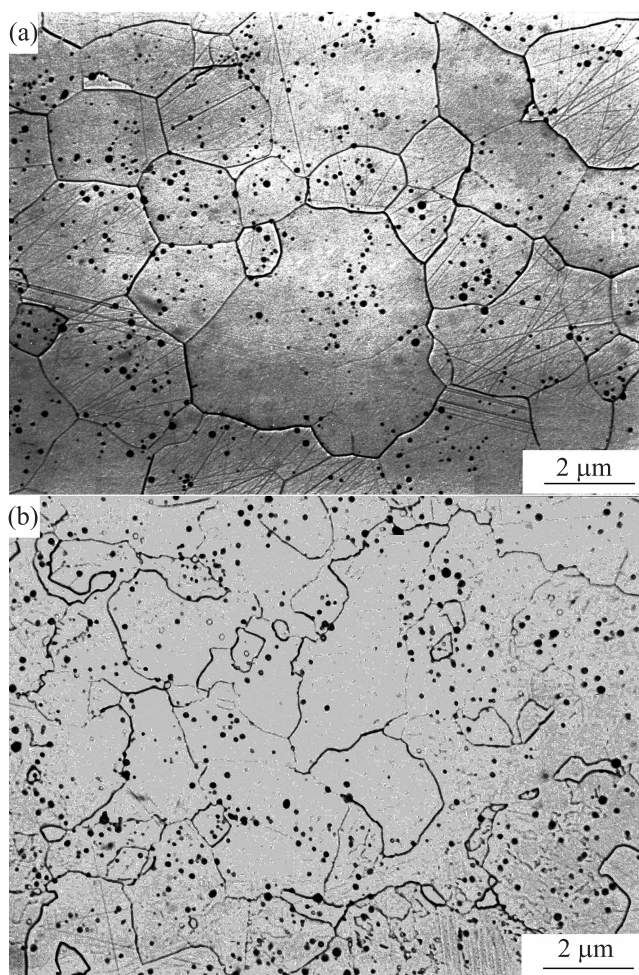


Рис. 4. Изменение микроструктуры компактного карбида ванадия  $VC_{0.875}$ . (a) – В неупорядоченном карбиде  $VC_{0.875}$  зерна имеют четкие линейные границы. (b) – В упорядоченной кубической (пр. гр.  $P4_332$ ) фазе  $V_8C_7$ , полученной отжигом карбида  $VC_{0.875}$  при 1370 К, границы зерен базисной неупорядоченной фазы как бы изъедены в результате образования доменов упорядоченной фазы  $V_8C_7$

чения зерна базисной неупорядоченной фазы разбиваются на домены упорядоченной фазы  $V_8C_7$ . Сте-

пень упорядочения в доменах велика, а их взаимное расположение настолько хаотично, насколько позволяет соотношение структур упорядоченной и неупорядоченной фаз. Оптическая микроскопия показала, что образование упорядоченной фазы начинается на границах зерен неупорядоченной фазы. В неупорядоченном карбиде зерна базисной фазы имеют четкие прямые границы (рис. 4а), а после отжига в результате упорядочения эти границы становятся изломанными (рис. 4б). Фактически это означает, что домены как бы прорастают в зернах базисной фазы по направлению от границ к центру зерна. Одинаковая кубическая симметрия и изотропность неупорядоченной и упорядоченной фаз не позволяют наблюдать границы доменов в поляризованном свете.

Микроструктура отожженного карбида  $VC_{0.67}$  выглядит несколько иначе. В отраженном поляризованном белом свете (рис. 5) видно, что домены упо-

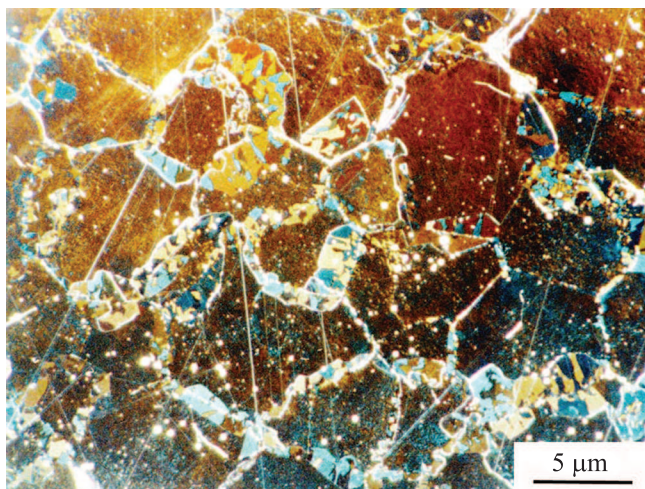


Рис. 5. Микроструктура компактного нестехиометрического карбида ванадия  $VC_{0.67}$ , отожженного при 1020 К. В результате упорядочения по границам зерен базисной кубической неупорядоченной фазы возникли домены упорядоченной фазы  $V_3C_2$ , которые благодаря анизотропии фазы  $V_3C_2$  имеют интерференционную окраску

рядоченной фазы  $V_3C_2$  образовались и растут на границах и поверхности зерен базисной кубической фазы. Орторомбическая упорядоченная фаза  $V_3C_2$  является анизотропной. Благодаря этому ее домены имеют интерференционную окраску и хорошо отличимы от зерен неупорядоченного кубического карбида  $VC_y$  (рис. 5).

В результате проведенного исследования впервые установлено, что при отжиге нестехиометрического кубического карбида ванадия  $VC_y$  на верхней грани-

це области гомогенности образуется сверхструктура  $V_8C_{7-\delta}$  ( $\delta \cong 0.03$ ) с частичным заполнением позиций  $4(a)$  атомами С. Экспериментально обнаружено, что на нижней границе области гомогенности кубического карбида  $VC_y$  образуется орторомбическая сверхструктура типа  $V_3C_2$ . Использование достаточно высоких температур термообработки позволило зафиксировать ранние стадии упорядочения компактного (*bulk*) нестехиометрического карбида ванадия  $VC_y$  и появления доменной наноструктуры. Размер доменов оказывается тем меньше, чем выше температура, от которой производится термическая обработка (закалка или отжиг), и чем больше скорость охлаждения.

Авторы благодарят В.Н. Липатникова за помощь в синтезе образцов карбида ванадия. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 14-23-00025) в ИХТТ УрО РАН.

1. С. Б. Вахрушев, А. П. Шаганов, Б. Дхил, Д. Леболлох, К. Охвада, Письма в ЭЧАЯ А **8**, 49 (2011).
2. M. Kläui, J. Phys.: Cond. Mat. **31**, 313001 (2012).
3. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y. (2001), 607 p.
4. A. I. Gusev and A. A. Rempel, in: *Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications*, ed. by T. Tsakalakos, I. A. Ovid'ko, and A. K. Vasudevan, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht–Boston–London (2003), p. 313.
5. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Nanocrystalline Materials*, Cambridge Intern. Science Publ., Cambridge (2004), 351 p.
6. А. И. Гусев, А. С. Курлов, В. Н. Липатников, А. А. Ремпель, Журн. структ. химии **45** (приложение), 15 (2004).
7. C. Osborne, L. Cornish, and S. Luyckx, Int. J. Refr. Met. Hard Mater. **15**, 163 (1997).
8. Z. Zhao, Y. Liu, H. Cao, S. Gao, and M. Tu, Vacuum **82**, 852 (2008).
9. H. Lin, B. W. Tao, Q. Li, and Y. R. Li, Int. J. Refr. Met. Hard Mater. **31**, 138 (2012).
10. F. Ye, M. Hojamberdiev, Y. Xu, L. Zhong, H. Yan, and Z. Chen, J. Mater. Eng. Perform. **23**, 1402 (2014).
11. V. N. Lipatnikov, A. I. Gusev, P. Ettmayer, and W. Lengauer, J. Phys.: Cond. Mat. **11**, 163 (1999).
12. А. И. Гусев, ЖФХ **74**, 600 (2000).
13. A. I. Gusev and A. A. Rempel, in: *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*, ed. by Y. G. Gogotsi and R. A. Andrievski, Kluwer Acad. Publ., Netherlands (1999), p. 47.
14. А. И. Гусев, ЖЭТФ **147**, 105 (2015).

15. X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical B. V. ©1999 Koninklijke Philips Electronics N. V.
16. W. H. Hall, G. K. Williamson, Proc. Phys. Soc. London B **64**, 937 (1951).
17. А. И. Гусев, А. С. Курлов, *Металлофиз. новейш. техн.* **30**, 679 (2008).
18. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, М. (1986), 368 с.
19. D. Rafaja, W. Lengauer, P. Ettmayer, and V. N. Lipatnikov, J. Alloys Comp. **269**, 60 (1998).
20. B. Wang, Y. Liu, and J. Ye, Phys. Scripta **88**, 015301 (2013).
21. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 436 (1999).
22. T. Athanassiadis, N. Lorenzelli, and C. H. de Novion, Ann. Chim. France **12**, 129 (1987).