

Сверхструктура $V_8C_{7-\delta}$ в порошках нестехиометрического карбида ванадия

А. И. Гусев⁺¹⁾, А. С. Курлов⁺, И. А. Бобриков*, А. М. Балагуров*

⁺ Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

* Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

Поступила в редакцию 10 июня 2015 г.

Методы дифракции нейтронов и рентгеновских лучей совместно применены для изучения кристаллической структуры упорядоченной фазы $V_8C_{7-\delta}$ в крупно- и нанокристаллическом порошках карбида ванадия. Установлено отклонение состава упорядоченной фазы $V_8C_{7-\delta}$ от стехиометрического V_8C_7 . Определены величины и направления смещений атомов С и V. Показано, что атомы ванадия смещаются по направлению к вакансии, что приводит к повышению электронной плотности вакансионной позиции углеродной подрешетки.

DOI: 10.7868/S0370274X15150059

Согласно литературным данным в нестехиометрическом кубическом карбиде ванадия VC_y со структурой $B1$ возможно образование упорядоченных фаз типа V_3C_2 , V_6C_5 и V_8C_7 . Упорядоченные фазы типа V_6C_5 изучены весьма подробно. Они наблюдаются не только в карбиде ванадия, но и в карбидах ниобия и тантала. Однако фаза V_8C_7 найдена только в карбиде ванадия VC_y и не наблюдается в карбидах других переходных металлов. Ее существование связано со специфическим положением верхней границы области гомогенности монокарбида ванадия при $VC_{0.875}$. Впервые сверхструктура V_8C_7 была экспериментально обнаружена методами рентгеновской дифракции и ЯМР [1–4]. Авторы [1, 2] показали, что фаза V_8C_7 обладает кубической симметрией и принадлежит к пространственной группе $P4_332$. Нейтронографическое исследование карбида $VC_{0.865}$ при температуре 4.2 и 300 К [5] подтвердило существование фазы V_8C_7 и ее кубическую симметрию. Согласно [5] атомы углерода в элементарной ячейке фазы V_8C_7 практически не имеют смещений из позиций идеальной решетки. Однако исследования [4, 6, 7] фазы V_8C_7 обнаружили большие смещения атомов V по направлению к вакантному узлу \square неметаллической подрешетки и еще большие смещения атомов С. Нужно отметить, что интенсивность сверхструктурных отражений на рентгенограммах компактных (bulk) образцов V_8C_7 [6–8] оказалась заметно больше теоретической интенсивности. Оценки величины атомных смещений, сделанные по результатам нейтроно-

графического исследования [5] и по рентгеновским данным [7, 8], различаются очень существенно. Противоречия могут быть обусловлены разным вкладом атомов ванадия и углерода в рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов. В рентгеновской дифракции основной вклад в рассеяние дают атомы ванадия. Амплитуда же рассеяния нейтронов ядрами углерода почти в 20 раз больше, чем ядрами ванадия. Поэтому в нейтронном эксперименте легче наблюдать упорядочение именно атомов С.

В последние десятилетия развиваются методы получения различных веществ в наноструктурированном состоянии. Карбид ванадия $VC_{0.875}$ явился первым карбидом, в крупнозернистом порошке которого в результате превращения беспорядок–порядок ($VC_{0.875} \rightarrow V_8C_7$) удалось создать наноструктуру [9–11]. Атомно-вакансионное упорядочение позволяет создать наноструктуру и в компактном карбиде $VC_{0.870-0.875}$ [8, 10]. Однако до сих пор неясно, сохраняется ли сверхструктура V_8C_7 после измельчения упорядоченного карбида ванадия до нанопорошка со средним размером частиц 400–500 Å и менее.

До последнего времени все представленные в литературе исследования нанокристаллических нестехиометрических веществ были выполнены только рентгенодифракционным методом. Упоминание о нейтронографии отсутствует даже в последнем обзоре [12] по методам дифракционного анализа нанокристаллических веществ. Лишь недавно TOF-нейтронография (по времени пролета) [13] впервые была использована для изучения особенностей мик-

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

роструктуры нанокристаллического нестехиометрического карбида ниобия $NbC_{0.93}$ [14].

В настоящей работе впервые методом ТОФ-нейтронографии на импульсном источнике нейтронов исследованы кристаллическая структура и микроструктура крупно- и нанокристаллического дисперсного упорядоченного карбида V_8C_7 . При обработке данных учитывались результаты рентгеновских структурных экспериментов, дающих надежную информацию о координатах атомов ванадия.

Синтез исходного крупнокристаллического порошка $\sim V_8C_7$ описан ранее [9, 11]. Нанокристаллический порошок $\sim V_8C_7$ был получен размолотом в течение 10 ч исходного крупнокристаллического порошка в планетарной шаровой мельнице РМ-200 Retsch с энергией размолота $E_{mill} = 28.1$ кДж. Методика размолота описана в работах [15, 16]. Порошок карбида ванадия очень гигроскопичен. Он содержит до ~ 8 мас. % физически адсорбированной воды. В высушенном порошке содержание V, связанного (С) и свободного (С) углерода равно ~ 81.6 , ~ 16.9 и ~ 1.4 мас. %, что соответствует карбиду $\sim VC_{0.875}$. Нанопорошок содержит примесь карбида вольфрама в количестве до ~ 9 мас. %. Примесь WC появляется при размолоте из-за натирания мелющих шаров, изготовленных из твердого сплава WC – 6 мас. % Co.

Структуру порошков $\sim V_8C_7$ изучали на рентгеновском автодифрактометре STADI-P (STOE) в $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении. Измерения проводили в интервале углов 2θ от 5° до 120° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем сканирования 35 с в точке.

Все нейтронографические спектры были получены при температуре 293 К на ТОФ-дифрактометре высокого разрешения HRFD [17], действующем на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Используемый сплошной по длине волны спектр нейтронов позволяет охватить очень широкий интервал межплоскостных расстояний. Для нивелирования возможных систематических ошибок регистрация дифракционных спектров проводилась при разных режимах съемки по разрешающей способности дифрактометра детекторами, расположенными при углах рассеяния 152° и 90° . В итоге удалось зафиксировать дифракционные отражения от (110) до (10 10 2) в интервале d_{hkl} от ~ 5.95 до ~ 0.58 Å. Функцию разрешения дифрактометра определяли по ширине пиков стандартных образцов NAC и Al_2O_3 . Для анализа нейтронограмм по методу Ритвельда использовали программный пакет MR1A [18].

Морфологию и размер частиц порошков $\sim V_8C_7$ исследовали методом сканирующей электронной

микроскопии. Дополнительно для оценки размера частиц методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на анализаторе Gemini VII 2390t Surface Area Analyzer измеряли удельную поверхность S_{sp} крупно- и нанокристаллического порошков карбида ванадия.

Предварительная рентгеновская структурная аттестация порошков карбида ванадия показала, что они содержат упорядоченную кубическую (пространственная группа $P4_332$) фазу типа V_8C_7 , образованную на основе базисной фазы $VC_{0.875}$ со структурой B1, и неупорядоченную базисную фазу $\sim VC_{0.875}$. Содержание упорядоченной фазы в крупнокристаллическом порошке составляет 70–75 мас. %. Период решетки базисной фазы в крупно- и нанокристаллическом порошках равен $\sim 4.155 \pm 0.005$ Å. Средний размер частиц этих порошков, оцененный методом БЭТ по величине удельной поверхности, равен ~ 2740 и 270 Å. Размер областей когерентного рассеяния и величина микродеформаций в нанопорошке, найденные по уширению рентгеновских дифракционных отражений, равны 240 Å и 0.63 % соответственно.

По данным сканирующей электронной микроскопии исходный порошок $\sim V_8C_7$ состоит из крупных частиц размером 3–5 мкм, микроструктура которых является совокупностью искривленных лепестков с диаметром от 400 до 600 нм и толщиной около 15–20 нм. Впервые такая микроструктура порошка $\sim V_8C_7$ была обнаружена в работе [9]. Нанопорошок V_8C_7 , полученный размолотом в течение 10 ч, состоит из наночастиц размером 20–60 нм, объединенных в рыхлые агломераты размером от ~ 400 нм до ~ 1 мкм.

Нейтронограммы крупно- и нанокристаллического порошков карбида ванадия показаны на рис. 1. На всех измеренных спектрах крупнокристаллического порошка $\sim V_8C_7$ видны более слабые сверхструктурные отражения упорядоченной фазы V_8C_7 (рис. 1a и b). Особенно хорошо они наблюдаются в области больших d_{hkl} при использовании детектора, расположенного при угле рассеяния $2\theta = 90^\circ$ (рис. 1b). На спектрах нанопорошка, измеренных в режиме высокого разрешения, сверхструктурные отражения видны слабо (рис. 1c). Вместе с тем при съемке в режиме низкого разрешения в области больших d_{hkl} присутствуют сверхструктурные отражения (211), (310) и (311) (рис. 1d). Таким образом, сверхструктурные отражения присутствуют в спектрах крупно и нанокристаллического порошков, но в спектре нанопорошка они наблюдаются менее четко вследствие значительного уширения.

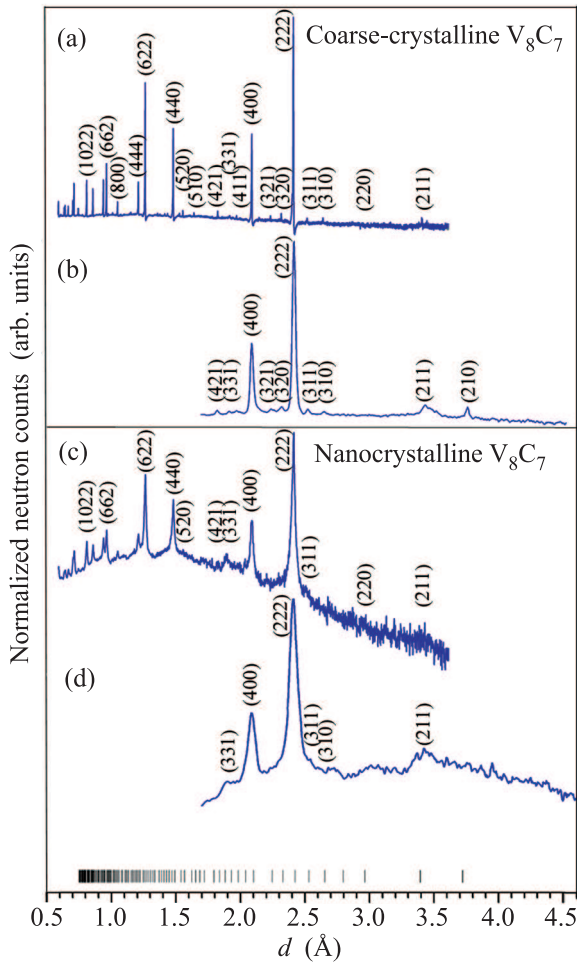


Рис. 1. Нормированные нейтронограммы крупнокристаллического (а, б) и нанокристаллического (с, д) порошков карбида ванадия $\sim V_8C_7$, измеренные на HRFD детекторами, расположенными при углах рассеяния 152° (а, с) и 90° (б, д). Вертикальные штрихи указывают положения дифракционных отражений кубической сверхструктуры V_8C_7

Зависимость ширины Δd дифракционных отражений от межплоскостного расстояния d поликристалла при измерении на TOF-дифрактометре HRFD описывается как [13]

$$(\Delta d)^2 = C_1 + C_2 d^2 + C_3 d^4 + C_4 d^4, \quad (1)$$

где коэффициенты C_1 и C_2 связаны с функцией разрешения и параметрами дифрактометра (пролетное расстояние, угол рассеяния), $C_3 \approx (2\varepsilon)^2$, $C_4 \approx (k/D)^2$, ε – микродеформация, D – характерный размер области когерентного рассеяния (или, в первом приближении, размер частицы). При отсутствии эффекта малого размера зависимость (1) как функция d^2 будет линейной, а при малом размере частиц – параболической. Для крупнокристаллического кар-

бида ванадия $\sim VC_{0.875}$ (V_8C_7) зависимость $\Delta d^2(d^2)$ (рис. 2а) является линейной, но отражения карбида

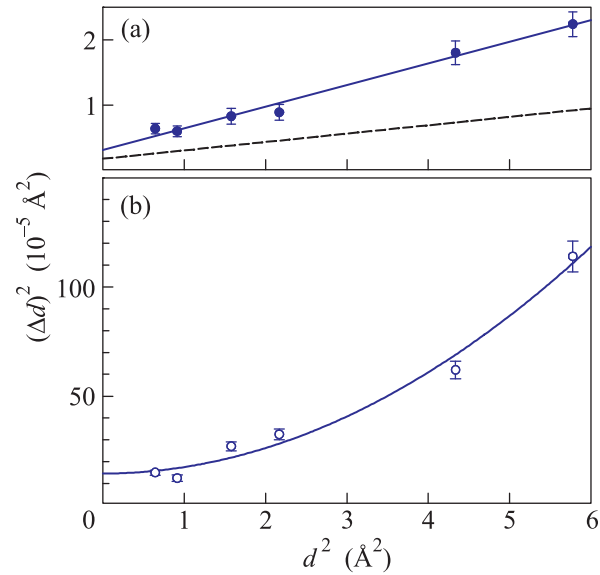


Рис. 2. Квадрат ширины $(\Delta d)^2$ структурных дифракционных отражений карбида ванадия $VC_{0.875}$ (V_8C_7) как функция квадрата межплоскостного расстояния d^2 : (а) – крупнокристаллический порошок (штриховая линия – функция разрешения дифрактометра HRFD), (б) – нанокристаллический порошок

ванадия несколько уширены в сравнении с функцией разрешения, что обусловлено наличием в частицах порошка малых микронапряжений. Дифракционные отражения нанопорошка сильно уширены (см. рис. 1с и д), и зависимость (1) для него является параболической (рис. 2б). Оценка размера частиц нанопорошка и микродеформации по зависимости (1) дает $D \approx 190 \text{ \AA}$ и $\varepsilon \approx 0.60 \%$. Это хорошо согласуется с величинами $D \approx 240 \text{ \AA}$ и $\varepsilon \approx 0.63 \%$, полученными из данных по уширению рентгеновских отражений.

На профилях некоторых дифракционных пиков слева наблюдаются плечи, а справа – отрицательные провалы. Наличие провалов является особенностью дифрактометра. Они связаны с корреляционным методом набора данных. Наличие плечей обусловлено присутствием в исследованных образцах неупорядоченной фазы $VC_{0.875}$ со структурой $B1$, период решетки которой $a_{B1} < a_{V_8C_7}/2$. Поэтому обработку нейтронных спектров порошков карбида ванадия по методу Ритвельда проводили в двухфазной модели, учитывающей наличие основной упорядоченной фазы V_8C_7 и неупорядоченной фазы $VC_{0.875}$. Для обработки использовали нейтронограммы (рис. 1а и с), измеренные в диапазоне от 0.60 до 2.64 \AA .

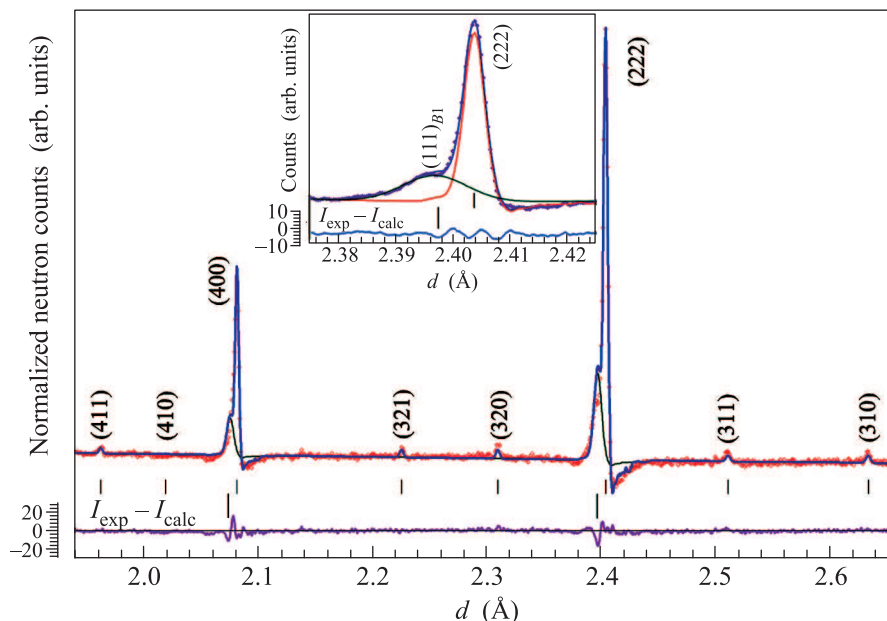


Рис. 3. Участок дифракционного спектра исходного крупнокристаллического порошка карбида ванадия. Наряду с основной упорядоченной фазой присутствует неупорядоченная фаза со структурой $B1$. Экспериментальный спектр показан точками, теоретический и вклады в него упорядоченной и неупорядоченной фаз – сплошными линиями. На вставке приведено описание профилей отражения (222) упорядоченной фазы $V_8C_{7-\delta}$ и отражения $(111)_{B1}$ неупорядоченной фазы $VC_{0.875}$. Короткие и длинные вертикальные штрихи указывают положения дифракционных отражений упорядоченной ($V_8C_{7-\delta}$) и неупорядоченной ($VC_{0.875}$) фаз соответственно

Таблица 1. Атомные координаты в упорядоченной кубической (пространственная группа # 212 – $P4_332$) фазе $V_8C_{7-\delta}$ ($\delta \cong 0.03$) нестехиометрического карбида ванадия

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в крупнокристаллической упорядоченной фазе ($a = 8.3291(1) \text{ \AA}$)			Атомные координаты в нанокристаллической упорядоченной фазе ($a = 8.3268(3) \text{ \AA}$)			Степень заполнения
		x/a	y/a	z/a	x/a	y/a	z/a	
C1 (вакансия)	4(b)	0.6250	0.6250	0.6250	0.6250	0.6250	0.6250	0
C2	4(a)	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	~ 0.97
C3	12(d)	0.1250	0.6248(2)	0.6252(2)	0.1250	0.6266(12)	0.6234(12)	1.0
C4	12(d)	0.1250	0.3720(2)	0.8780(2)	0.1250	0.3686(12)	0.8814(12)	1.0
V1	8(c)	0.3705	0.3705	0.3705	0.3705	0.3705	0.3705	1.0
V2	24(e)	0.126	0.3815	0.128	0.126	0.3815	0.128	1.0

Как пример на рис. 3 показан участок дифракционного спектра исходного крупнокристаллического порошка. Профиль отражений неупорядоченной фазы описывали функциями Лоренца или Гаусса. Период a_{B1} элементарной ячейки неупорядоченной фазы $VC_{0.875}$ определили усреднением величин, полученных при описании профиля нескольких интенсивных отражений. Период a_{B1} составил $4.1551(1) \text{ \AA}$. На вставке к рис. 3 приведено описание профилей отражения (222) упорядоченной фазы V_8C_7 и отражения $(111)_{B1}$ неупорядоченной фазы $VC_{0.875}$. Пик неупорядоченной фазы примерно в 3 раза шире, чем пик

упорядоченной фазы. Из уширения пиков неупорядоченной фазы следует, что эта фаза представляет собой вкрапления малого размера ($\sim 500 \text{ \AA}$) в матрице упорядоченной фазы V_8C_7 .

Координаты атомов углерода в структуре крупнокристаллического порошка $\sim V_8C_7$ определяли по нейтронным данным. Далее с использованием этих координат по рентгеновским данным находили координаты атомов V и уточняли степень заполнения позиций углеродной подрешетки. Затем нейтронограмму крупнокристаллического порошка $\sim V_8C_7$ окончательно уточняли с использованием найденных ко-

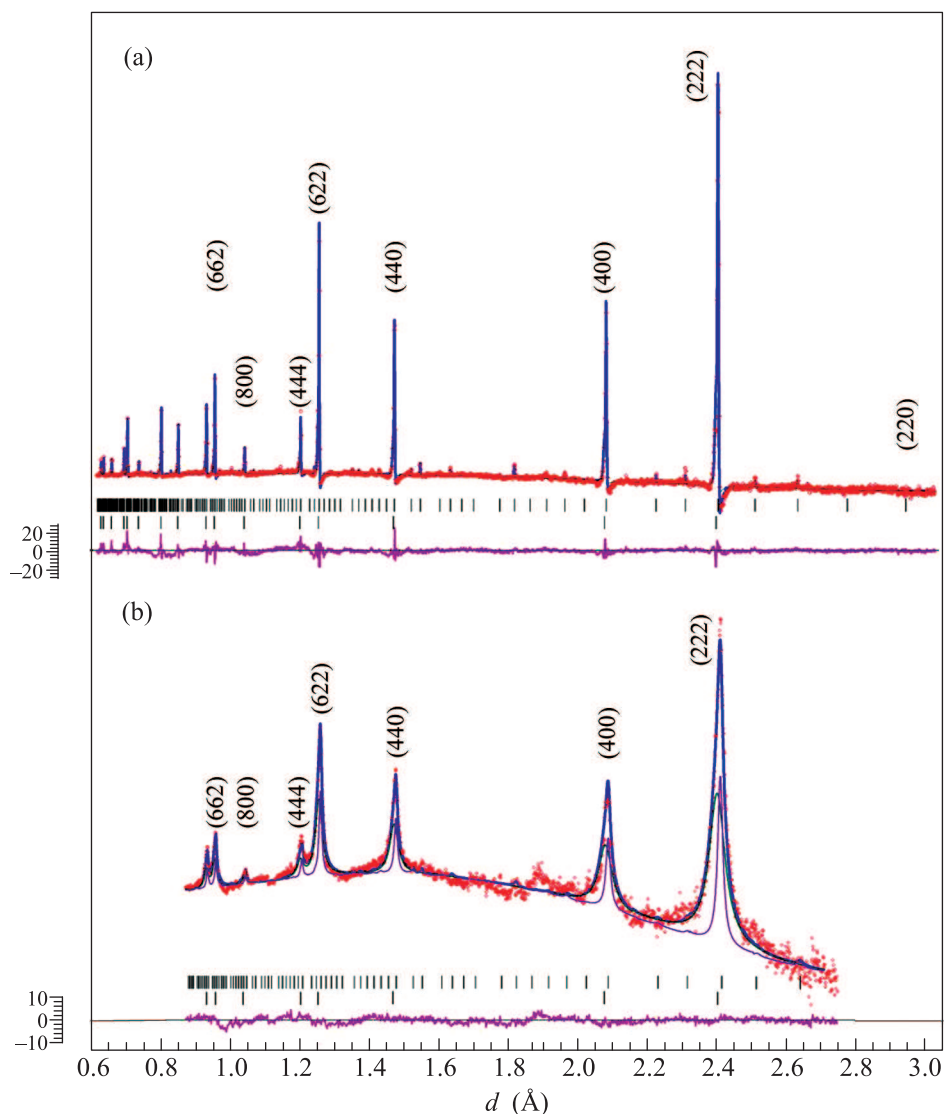


Рис. 4. Уточнение нейтронограмм порошков карбида ванадия (измерения в режиме высокого разрешения детекторами, расположенными при угле рассеяния $2\theta = 152^\circ$): (a) – исходный крупнокристаллический порошок, (b) – нанопорошок. В образцах наряду с основной упорядоченной фазой присутствует неупорядоченная фаза. Для нанопорошка показаны вклады упорядоченной (узкие пики) и неупорядоченной (широкие пики) фаз. Вертикальные штрихи в верхнем и нижнем рядах указывают положения отражений упорядоченной фазы $V_8C_{7-\delta}$ ($\delta \cong 0.03$) и неупорядоченной фазы $VC_{0.875}$ соответственно

ординат атомов С и V и степени заполнения позиций углеродной подрешетки.

Уточнение структуры крупнокристаллического порошка карбида ванадия подтвердило наличие в нем упорядоченной и неупорядоченной фаз (рис. 4а). Периоды кубических элементарных ячеек фаз V_8C_7 и $VC_{0.875}$ равны $8.3291(1)$ и $4.1551(1)$ Å, т.е. $a_{V_8C_7} > 2a_{V_1}$. Таким образом, период базисной решетки упорядоченного карбида больше, чем период неупорядоченного карбида. Это согласуется с данными [6, 19, 20], согласно которым при температуре 300 К

период базисной решетки упорядоченного карбида V_8C_7 больше, чем период неупорядоченного карбида $VC_{0.875}$. Содержание неупорядоченной фазы $VC_{0.875}$ в крупнокристаллическом порошке составляет 21 ± 3 мас. %. Важная особенность реальной структуры упорядоченной фазы – пониженная степень заполнения позиций $4(a)$ атомами углерода, равная 0.97 (таблица 1). Это значит, что упорядоченная фаза имеет состав $\sim V_8C_{6.97}$ ($\sim VC_{0.871}$) или $V_8C_{7-\delta}$, где $\delta \cong 0.03$. Координаты атомов углерода C3 и C4 в решетке реальной упорядоченной фазы $V_8C_{7-\delta}$ близки

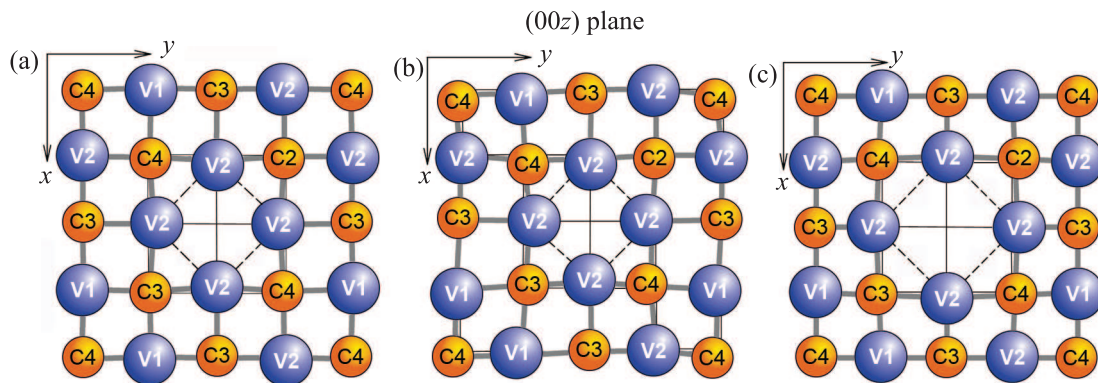


Рис. 5. Распределения атомов V и C вблизи вакантных узлов в плоскости $(00z)$ с $z \approx 0.625$ фазы V_8C_7 : (a) – экспериментальные результаты данной работы, (b) – рентгеновское исследование [8] компактной (bulk) упорядоченной фазы V_8C_7 , (c) – расчет [19]. Для наглядности величина смещений увеличена в 100 раз. Сечения вакантных октаэдров $\square V_6$ плоскостью $(00z)$ показаны штриховой линией. Тонкая сплошная линия – идеальная атомная сетка структуры $B1$ в плоскости $(00z)$. Нумерация атомов соответствует таблице 1

к таковым в идеальной сверхструктуре V_8C_7 (таблица 1). Факторы сходимости, достигнутые при уточнении структуры, равны $\omega R_p = 6.3\%$ и $R_e = 6.7\%$.

Нанопорошок карбида ванадия тоже содержит упорядоченную и неупорядоченную фазы (рис. 4b), но в результате размола количество последней достигает 45 ± 10 мас.%. Периоды кубических элементарных ячеек фаз V_8C_7 и $VC_{0.875}$ в нанопорошке равны $8.3268(3)$ и $4.1466(4)$ Å, т.е. несколько меньше, чем в крупнокристаллическом порошке. Точность эксперимента не позволяет достоверно определить отклонения в заполнении позиций атомов C от идеальных значений. Можно полагать, что нанокристаллическая упорядоченная фаза имеет тот же состав $\sim V_8C_{6.97}$ ($V_8C_{7-\delta}$, где $\delta \cong 0.03$), что и в крупнокристаллическом порошке. Смещения атомов углерода C3 и C4 в решетке нанокристаллической упорядоченной фазы $V_8C_{7-\delta}$ малы. Вместе с тем смещений этих же атомов больше в крупнокристаллической упорядоченной фазе. Это обусловлено заметными деформационными искажениями решетки при размолке порошка. Для уточненной структуры нанопорошка $\omega R_p = 2.8\%$ и $R_e = 3.9\%$.

Найденная реальная структура упорядоченной фазы $V_8C_{7-\delta}$ (таблица 1) отличается небольшими смещениями атомов V1, несколько большими смещениями атомов V2 и малыми смещениями атомов C3 и C4 из позиций идеальной сверхструктуры. Атомы V2, образующие ближайшее октаэдрическое окружение $\square V_6$ вакантных узлов углеродной подрешетки, смещены по направлению к вакансии. Ранее заметные смещения атомов в упорядоченной фазе типа V_8C_7 по направлению к вакансии были отмечены авторами [7]. Все расстояния V–V в идеальной

сверхструктуре V_8C_7 равны 2.946 Å, а в реальной сверхструктуре составляют от 2.883 до 3.058 Å. Величину и направление атомных смещений в реальной сверхструктуре $V_8C_{7-\delta}$ удобнее рассмотреть в плоскости $(001)_{B1}$ или в эквивалентной ей плоскости $(00z)$ с $z \approx 0.625$ фазы V_8C_7 . На рис. 5 показано распределение атомных смещений в плоскости $(00z)$ с $z \approx 0.625$ по данным настоящей работы, а также по результатам рентгеновского исследования [8] и по расчету [21]. Сложный характер смещений (рис. 5a и b) полностью соответствует наличию в кубической упорядоченной фазе $V_8C_{7-\delta}$ винтовых поворотов 4_3 . Согласно нейтронографическим измерениям смещения атомов углерода C3 и C4 очень малы (рис. 5a). Например, смещение Δl атома C4 составляет $\sim 0.033(2)$ Å, а смещение атома C3 близко к нулю. Смещения атомов V1 и V2 в плоскости $(00z)$ равны ~ 0.053 и ~ 0.055 Å соответственно. По рентгеновским данным [7] смещение атома C4 почти в 18 раз больше (~ 0.58 Å). Это маловероятно. Согласно [8] смещения атомов C3 малы, а смещения атомов C4 такие же большие, как в работе [7] (рис. 5b). Заметим, что в [7, 8] рентгенодифракционные измерения были выполнены на компактных (bulk) образцах упорядоченной фазы V_8C_7 , а не на порошке, как в данной работе.

Полученным экспериментальным результатам полностью противоречит расчет [21], согласно которому в сверхструктуре V_8C_7 атомы V смещены от вакансии (рис. 5c). Наш эксперимент и данные [7, 8] показывают, что это не так: атомы V2, образующие октаэдрическое окружение $\square V_6$ вакантных узлов, смещены по направлению к вакансии. В реальной сверхструктуре $V_8C_{7-\delta}$ такое смещение

атомов V приведет к повышению электронной плотности вакансионной позиции 4(b), тогда как расчет [21] для идеальной фазы V_8C_7 дает нулевую электронную плотность на вакансионных позициях 4(b) углеродной подрешетки. Вывод о ненулевой электронной плотности вакансионных позиций в карбиде ванадия и захвате ими позитронов был экспериментально подтвержден ранее методом времени жизни позитронов [9] на примере упорядоченной фазы V_8C_7 .

Наличие некоторой электронной плотности на вакансионных позициях углеродной подрешетки сверхструктуры V_8C_7 должно давать дополнительный вклад в повышение электропроводности упорядоченной фазы по сравнению с неупорядоченной фазой $VC_{0.875}$. Это согласуется с экспериментальными данными [22] об уменьшении удельного сопротивления при переходе беспорядок–порядок $VC_{0.875} \rightarrow V_8C_7$ и с анализом эффектов упорядочения на электрокинетических свойствах нестехиометрического карбида ванадия [23].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 14-23-00025) через ИХТТ УрО РАН.

1. C. H. de Novion, N. Lorenzelli, and P. Costa, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris B* **263**, 775 (1966).
2. C. Froidevaux and D. Rossier, *J. Phys. Chem. Sol.* **28**, 1197 (1967).
3. С. И. Алямовский, П. В. Гельд, Г. П. Швейкин, Е. Н. Щетников, *ЖНХ* **13**, 895 (1968).
4. D. Kordes, *Phys. Stat. Sol.* **26**, K103 (1968).
5. A. W. Henfrey and B. E. F. Fender, *Acta Crystallogr. B* **26**, 1882 (1970).
6. V. N. Lipatnikov, W. Lengauer, P. Ettmayer, E. Keil, G. Groboth, and E. Кны, *J. Alloys Comp.* **261**, 192 (1997).
7. D. Rafaja, W. Lengauer, P. Ettmayer, and V. N. Lipatnikov, *J. Alloys Comp.* **269**, 60 (1998).
8. А. И. Гусев, А. С. Курлов, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **101**, 589 (2015).
9. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 436 (1999).
10. 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.
11. A. S. Kurlov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, *Mend. Commun.* **24**, 338 (2014).
12. E. J. Mittemeijer and U. Welzel, *Ztschr. Kristallogr.* **223**, 552 (2008).
13. В. Л. Аксенов, А. М. Балагуров, *УФН* **166**, 955 (1996).
14. А. С. Курлов, И. А. Бобриков, А. М. Балагуров, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **100**, 712 (2014).
15. A. I. Gusev and A. S. Kurlov, *Nanotechnology* **19**, 265302 (2008).
16. А. С. Курлов, А. И. Гусев, *ЖТФ* **81**, 76 (2011).
17. A. M. Balagurov, *Neutron News* **16**, 8 (2005).
18. V. B. Zlokazov and V. V. Chernyshev, *J. Appl. Crystallogr.* **25**, 447 (1992).
19. T. Athanassiadis, N. Lorenzelli, and C. H. de Novion, *Ann. Chim. France* **12**, 129 (1987).
20. V. N. Lipatnikov, A. I. Gusev, P. Ettmayer, and W. Lengauer, *J. Phys.: Cond. Mat.* **11**, 163 (1999).
21. B. Wang, Y. Liu, and J. Ye, *Phys. Scripta* **88**, 015301 (2013).
22. L. W. Shacklette and W. S. Williams, *Phys. Rev. B* **7**, 5041 (1973).
23. 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.