

Упорядоченные орторомбические фазы монооксида титана

А. И. Гусев¹⁾

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

Поступила в редакцию 14 июня 2001 г.

Выполнен симметричный анализ упорядоченных фаз кубического монооксида TiO_y с относительным содержанием кислорода $y < 1$ и $y > 1$. Установлено, что в TiO_y может возникать орторомбическая (пр. гр. $Immm$) частично упорядоченная фаза, которая является производной от орторомбической сверхструктуры $M_3X_2\Box$ (при $y < 1.0$) и инверсной ей сверхструктуры $M_2\blacksquare X_3$ (при $y > 1$). Найдено распределение атомов Ti и O, кислородных вакансий \Box и титановых вакансий \blacksquare в элементарной ячейке орторомбических упорядоченных фаз. Фазы образуются по каналу перехода беспорядок-порядок, включающему два луча нелифшицевской звезды $\{k_4\}$, упорядочение происходит как фазовый переход первого рода. Рассчитаны функции распределения атомов Ti по узлам металлической и атомов O по узлам неметаллической подрешеток орторомбических сверхструктур кубического монооксида титана TiO_y .

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn, 64.80.Eb

На фазовой диаграмме системы Ti–O отмечают от 19 до 27 различных фаз и соединений [1–3], причем реальность существования некоторых из них надежно не установлена. Самое интересное соединение системы Ti–O – монооксид титана TiO_y с базисной кубической (типа B_1) структурой. Монооксид TiO_y входит в группу сильно нестехиометрических соединений [4], обладает широкой областью гомогенности от $\text{TiO}_{0.70}$ до $\text{TiO}_{1.26-1.28}$ и содержит одновременно по 10–15 ат.% структурных вакансий как в подрешетке титана, так и кислорода [5–8]. Представление состава монооксида титана в виде TiO_y не содержит информации о концентрации структурных вакансий в металлической и неметаллической подрешетках. Поэтому более верно представлять состав монооксида как $\text{Ti}_x\text{O}_z \equiv \text{Ti}_x\blacksquare_{1-x}\text{O}_z\Box_{1-z} \equiv \text{TiO}_y$ ($y = z/x$; \blacksquare и \Box – структурные вакансии в подрешетках титана и кислорода, соответственно). Существование TiO_y не вызывает сомнений, однако сведения о структуре его упорядоченных фаз ограничены и часто противоречивы.

Достоверно установлено и неоднократно экспериментально подтверждено существование только моноклинной (пр. гр. $C2/m$ ($A12m/1$)) сверхструктуры $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5$ [8–11]. Самое полное описание ее структуры дано в [7]. Удовлетворительно описана также структура упорядоченной тетрагональной фазы, соответствующей монооксиду с номинальным составом $\text{TiO}_{1.25}$ [10]. Что касается других упорядоченных фаз (орторомбических $\text{TiO}_{0.7-0.9}$, $\text{TiO}_{1.19}$, $\text{Ti}_{2.5}\text{O}_3$, кубической $\text{Ti}_{22.5}\text{O}_{22.5}$), то информация о них сводит-

ся к определению симметрии на основе электронно-микроскопических и дифракционных данных и к предположениям о возможной принадлежности этих фаз к одной из трех-четырех перечисляемых пространственных групп [10, 12]. Авторы [10, 12] рассматривают эти фазы как переходные от неупорядоченной кубической фазы TiO_y к упорядоченной моноклинной фазе Ti_5O_5 .

Данное исследование посвящено анализу структуры орторомбических упорядоченных фаз монооксида титана. Согласно [12], орторомбическая фаза номинального состава $\text{TiO}_{1.20}$ образуется на основе неупорядоченной кубической фазы TiO_y со структурой B_1 в области $\text{TiO}_{1.00}$ – $\text{TiO}_{1.50}$ и принадлежит пространственной группе $Immm$, $Imm2$ или $I222$. Реальный состав монооксида неизвестен, так как в [12] нет сведений о концентрации структурных вакансий в подрешетках титана и кислорода. Кроме того, верхней границей области гомогенности кубического монооксида TiO_y является $\text{TiO}_{1.28}$, а не $\text{TiO}_{1.50}$. В [12] предполагается, что в элементарной ячейке помимо одной вакансии размещаются шесть атомов титана и пять атомов кислорода. Но на узлах орторомбической элементарной ячейки нельзя упорядоченно разместить нечетное число атомов, так как в ней нет позиций с кратностью 1 (наименьшая кратность позиций равна 2). В [8, 10] появление орторомбической сверхструктуры с пространственной группой $Immm$ или $I222$ наблюдали в области $\text{TiO}_{0.7}$ – $\text{TiO}_{0.9}$ (реальный состав монооксидов неизвестен). Авторы [10] предположили, что в [8, 10, 12] наблюдали одну и ту же орторомбическую фазу, в которой (в зависимости от содержания кислорода в TiO_y) структурные вакансии

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

подрешетки титана или структурные вакансии подрешетки кислорода неупорядоченно распределены по узлам решетки, а структурные вакансии другой подрешетки упорядочены частично.

Выполненный ранее [4, 13] симметричный анализ показал, что все известные сверхструктуры сильно нестехиометрических соединений MX_y со структурой $B1$ описываются формулой $\text{M}_{2t}\text{X}_{2t-1}\square$ ($t = 1, 1.5, 2, 3, 4$). Согласно [14, 15, 16], в нестехиометрических соединениях MX_y , которые содержат вакансии в неметаллической подрешетке, термодинамически стабильны только сверхструктуры $\text{M}_{2t}\text{X}_{2t-1}\square$, где $t = 1, 1.5$ и 3 , то есть $\text{M}_2\text{X}\square$ (пр. гр. $R\bar{3}m, Fd\bar{3}m, I4_1/amd$), $\text{M}_3\text{X}_2\square$ (пр. гр. $Immm, P2, C222_1$) и $\text{M}_6\text{X}_5\square$ (пр. гр. $C2, C2/m, P3_1$). В сильно нестехиометрических соединениях с вакансиями в двух подрешетках в принципе могут возникать все перечисленные сверхструктуры, инверсные к ним сверхструктуры $\text{M}\blacksquare\text{X}_2$, $\text{M}_2\blacksquare\text{X}_3$ и $\text{M}_5\blacksquare\text{X}_6$ с упорядочением металлических вакансий и сверхструктуры с одновременным упорядочением вакансий в обеих подрешетках $\text{M}_5\blacksquare\text{X}_5\square$ и $\text{M}_2\blacksquare\text{X}_2\square$. Какого типа сверхструктуры возникают в конкретном нестехиометрическом соединении, в первую очередь зависит от ширины области гомогенности этого соединения. Например, в TiO_y образование сверхструктур типа $\text{M}_2\text{X}\square$ и $\text{M}\blacksquare\text{X}_2$ невозможно, так как они находятся далеко за границами области гомогенности монооксида TiO_y . Сверхструктуры типа $\text{M}_6\text{X}_5\square$ и $\text{M}_5\blacksquare\text{X}_6$ не могут возникать в монооксиде титана, поскольку при соотношении атомов и вакансий в упорядочивающейся подрешетке $5/1$ концентрация вакансий другого сорта в TiO_y уже приближается к 10 ат.%, то есть настолько велика, что должно наблюдаться упорядочение в обеих подрешетках. Сверхструктура $\text{M}_2\blacksquare\text{X}_2\square$ содержит по 33 ат.% вакансий в каждой подрешетке и образование ее в TiO_y также невозможно, так как в монооксиде TiO эквивалентного состава концентрация структурных вакансий в каждой подрешетке не превышает 17 ат.% [5–7].

Сверхструктура M_3X_2 ($\text{M}_3\text{X}_2\square$) имеет стехиометрический состав, который является ближайшим к нижней границе области гомогенности монооксида титана $\text{TiO}_{0.70} \equiv \text{Ti}_{0.97}\text{O}_{0.68}$. Орторомбическая сверхструктура с этим составом принадлежит пространственной группе $Immm$ и образуется по каналу фазового перехода беспорядок – порядок, который включает два луча $\mathbf{k}_4^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3$ и $\mathbf{k}_4^{(1)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}$ нелифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с текущим параметром $\mu_4 = 1/3$ (нумерация звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов, входящих в первую зону Бриллюэна ГЦК кристалла, и лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ этих звезд дана в соот-

ветствии с [4, 16]). В координатах базисной кубической структуры элементарная ячейка орторомбической (пр. гр. $Immm$) сверхструктуры имеет векторы трансляции $\mathbf{a} = \{1/2, -1/2, 0\}$, $\mathbf{b} = \{3/2, 3/2, 0\}$ и $\mathbf{c} = \{0, 0, 1\}$.

Зная канал перехода, можно найти функцию распределения атомов кислорода O по узлам кислородной подрешетки орторомбической сверхструктуры $\text{Ti}_3\text{O}_2\square$ ($t = 1.5$) монооксида Ti_xO_z . Рассчитанная функция распределения имеет вид

$$n_{\text{O}}(x_1, y_1, z_1) = z - (2\eta_4^{(\text{O})}/3)\{\cos[4\pi(x_1 + y_1)/3]\}, \quad (1)$$

где $\eta_4^{(\text{O})}$ – параметр дальнего порядка, соответствующий звезде $\{\mathbf{k}_4\}$. Максимальное значение параметра дальнего порядка зависит от состава монооксида Ti_xO_z . При упорядочении в кислородной подрешетке монооксида и для $1 > y \equiv z/x > (2t - 1)/2t$

$$\eta_4^{(\text{O})\text{max}}(z) = 2t(1 - z) \equiv 3(1 - z), \quad t = 1.5. \quad (2)$$

Таким образом, даже на нижней границе области гомогенности монооксида TiO_y ($y = 0.70, z = 0.68$) максимальная величина параметра дальнего порядка в упорядоченной фазе не может превышать 0.96, а для монооксида $\text{TiO}_{0.90} \equiv \text{Ti}_{0.895}\text{O}_{0.805}$ не превышает 0.59.

Элементарная ячейка упорядоченной орторомбической (пр. гр. $Immm$) фазы монооксида TiO_y с $y < 1$ показана на рис.1. На узлах кислородной подрешетки функция распределения (1) принимает два значения: $n_{1(\text{O})} = z - 2\eta_4^{(\text{O})}/3$ на позициях $2(c)$ и $n_{2(\text{O})} = z + \eta_4^{(\text{O})}/3$ на позициях $4(h)$. Легко видеть, что для $1 > z > (2t - 1)/2t$ значение $n_{2(\text{O})}$ всегда равно 1, а значение $z \geq n_{1(\text{O})} \geq 3z - 2$ всегда меньше единицы. Это означает, что в упорядоченной орторомбической фазе монооксида TiO_y ($y < 1$) атомы кислорода занимают все позиции $4(h)$, тогда как позиции $2(c)$ вакантны с вероятностью $P = 1 - n_{1(\text{O})}$ (или, что то же самое, статистически с вероятностью $n_{1(\text{O})}$ заняты атомами O). В орторомбической сверхструктуре $\text{Ti}_3\text{O}_2\square$ монооксида TiO_y ($y < 1$) кислородные вакансии сосредоточены в каждой третьей плоскости $(110)_{B1}$ базисной кубической структуры, а в этих плоскостях они распределены случайным образом (рис.1).

Упорядоченную орторомбическую фазу $\text{Ti}_3\text{O}_2\square$ нужно отличать от гексагональной (пр. гр. $P6/mmm$) фазы $\text{TiO}_{0.5}$ (или Ti_3O_2) [17], которая не является упорядоченной фазой кубического монооксида TiO_y . Заметим, что стехиометрический состав $\text{Ti}_3\text{O}_2\square$ упорядоченной орторомбической фазы не

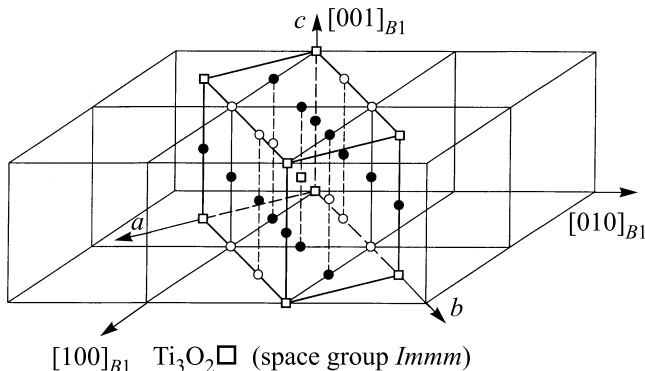


Рис.1. Положение элементарной ячейки орторомбической (пр. гр. *Immm*) сверхструктуры Ti₃O₂□ в базисной решетке монооксида титана Ti_xO_z ($y \equiv z/x < 1$) со структурой B1: ● – узлы подрешетки титана, статистически (с вероятностью, равной x) занятые атомами Ti; ○ – позиции 4(*h*) подрешетки кислорода, полностью занятые атомами O; □ – позиции 2(*c*) подрешетки кислорода, вакантные с вероятностью $1 - n_{1(O)}$ или (что то же самое) с вероятностью $n_{1(O)} = z - 2\eta_4^{(O)}/3 < 1$, занятые атомами O. Параметр дальнего порядка может меняться в интервале $3(1 - z) \geq \eta_4^{(O)} \geq 0$. Кислородные вакансии сосредоточены в каждой третьей плоскости (110)_{B1} базисной кубической решетки; размещение кислородных вакансий по узлам этих плоскостей является неупорядоченным

входит в область гомогенности кубического монооксида титана и поэтому не реализуется. Образуется только частично упорядоченная орторомбическая фаза типа Ti₃O₂□. Интересный случай упорядоченной орторомбической фазы – упорядочение типа Ti₃O₂□ в монооксиде TiO_{0.95} (Ti_{0.877}O_{0.833}). Если параметр дальнего порядка в Ti_{0.877}O_{0.833} равен 0.5, то атомы O и кислородные вакансии □ с одинаковой вероятностью 0.5 размещаются на позициях 2(*c*), и состав частично упорядоченного монооксида можно представить как (Ti_{0.877}■_{0.123})₆O₅□. По составу это очень похоже на сверхструктуру типа M₆X₅□, но является частным случаем сверхструктуры Ti₃O₂□. Как подтверждение можно рассмотреть дифрактограммы упорядоченных монооксидов.

На рис.2 показаны рассчитанные рентгенограммы монооксидов Ti_{0.968}O_{0.678} (TiO_{0.70}) и Ti_{0.877}O_{0.833} (TiO_{0.95}), упорядоченных по орторомбическому (пр. гр. *Immm*) типу Ti₃O₂□; параметр дальнего порядка равен 0.966 и 0.50, соответственно. На рентгенограмме упорядоченного монооксида Ti_{0.877}O_{0.833}, состав которого можно записать как (Ti_{0.877}■_{0.123})₆O₅□, присутствуют только сверхструктурные отражения ромбической фазы; отражения в углах $2\theta = 18.4^\circ$,

20.9° и другие, характерные для моноклинной или тригональной сверхструктур типа M₆X₅□, отсутствуют.

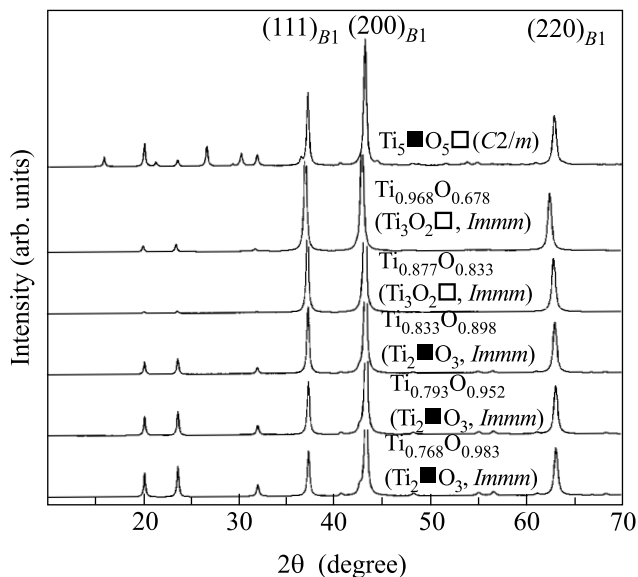


Рис.2. Рентгенограммы монооксидов Ti_{0.968}O_{0.678} (TiO_{0.700}) и Ti_{0.877}O_{0.833} (TiO_{0.950}), упорядоченных по орторомбическому (пр. гр. *Immm*) типу Ti₃O₂□, и монооксидов Ti_{0.833}O_{0.898} (TiO_{1.077}), Ti_{0.793}O_{0.952} (TiO_{1.200}) и Ti_{0.768}O_{0.983} (TiO_{1.280}), упорядоченных по орторомбическому (пр. гр. *Immm*) типу Ti₂■O₃. Параметр дальнего порядка $\eta_4^{(O)}$ в монооксидах Ti_{0.968}O_{0.678} и Ti_{0.877}O_{0.833} равен 0.966 и 0.50, период неупорядоченной базисной кубической решетки a_{B1} равен 0.4207 и 0.4184 нм, соответственно. Параметр дальнего порядка $\eta_4^{(Ti)}$ в монооксидах Ti_{0.833}O_{0.898}, Ti_{0.793}O_{0.952} и Ti_{0.768}O_{0.983} равен 0.50, 0.62 и 0.696, период базисной решетки a_{B1} равен 0.41755, 0.41698 и 0.41675 нм, соответственно. Периоды трансляции ромбической элементарной ячейки $a = a_{B1}1/\sqrt{2}$, $b = 3a_{B1}/\sqrt{2}$ и $c = a_{B1}$. Для сравнения показана рентгенограмма идеальной упорядоченной моноклинной (пр. гр. *C2/m*) фазы Ti₅■O₅□ ($a_{B1} = 0.41804$ нм). Излучение CuK $\alpha_{1,2}$, $u = v = 0.1$, $w = 0.02$, $U_{iso} = 0.01$

Рассмотрим теперь орторомбическую сверхструктуру M₂■X₃ с упорядочением металлических структурных вакансий и со статистическим распределением неметаллических вакансий. В монооксиде титана TiO_y такая сверхструктура может возникать, если $y > 1$. Упорядоченная орторомбическая фаза Ti₂■O₃ стехиометрического состава не входит в область гомогенности кубического монооксида TiO_y, но является ближайшей к верхней границе области гомогенности. Упорядоченную фазу Ti₂■O₃ следует

отличать от тригональной фазы Ti_2O_3 , которая не является упорядоченной фазой монооксида TiO_y . Канал структурного фазового перехода беспорядок – порядок TiO_y ($y > 1$) \leftrightarrow $Ti_2\blacksquare O_3$ такой же, как для перехода TiO_y ($y < 1$) \leftrightarrow $Ti_3O_2\blacksquare$.

Функция распределения атомов Ti по узлам подрешетки титана орторомбической сверхструктуры $Ti_2\blacksquare O_3$ ($Ti_{2t-1}\blacksquare O_{2t}$, где $t = 1.5$) монооксида Ti_xO_z имеет вид

$$n_{Ti}(x_1, y_1, z_1) = x - (2\eta_4^{(Ti)}/3)\{\cos[4\pi(x_1 + y_1)/3]\}. \quad (3)$$

При упорядочении в металлической подрешетке монооксида титана Ti_xO_z , в котором $1 > x > (2t-1)/2t$ и $y \equiv z/x > 1$, максимальная величина параметра дальнего порядка равна

$$\eta_4^{(Ti) \max}(x) = 2t(1-x) \equiv 3(1-x), \quad t = 1.5. \quad (4)$$

На верхней границе области гомогенности монооксида TiO_y ($y \approx 1.28$, $x \approx 0.77$) максимальная величина параметра $\eta_4^{(Ti)}$ в упорядоченной фазе не превышает 0.70. При изменении состава от $TiO_{1.28}$ до эквивалентного монооксида TiO ($Ti_{0.833}O_{0.833}$) максимальная величина параметра дальнего порядка уменьшается до 0.50.

Элементарная ячейка частично упорядоченной орторомбической (пр. гр. $Immm$) фазы $Ti_2\blacksquare O_3$ монооксида TiO_y с $y > 1$ показана на рис.3. Эта ячейка является инверсной по отношению к элементарной ячейке ромбической сверхструктуры $Ti_3O_2\blacksquare$ (рис.1) и может быть получена заменой узлов металлической подрешетки на узлы неметаллической подрешетки.

На всех узлах металлической подрешетки функция распределения (3) принимает два значения: $n_{1(Ti)} = x - 2\eta_4^{(Ti)}/3$ на позициях $2(a)$ и $n_{2(Ti)} = x + \eta_4^{(Ti)}/3$ на позициях $4(g)$. Легко видеть, что при максимальной степени дальнего порядка и $1 > x > (2t-1)/2t$ значение $n_{2(Ti)}$ всегда равно 1, а значение $x \geq n_{1(Ti)} \geq 3x - 2$ и всегда меньше единицы. Это означает, что в упорядоченной орторомбической фазе монооксида TiO_y ($y > 1$) атомы Ti занимают все позиции $4(g)$, тогда как позиции $2(a)$ вакантны с вероятностью $P = 1 - n_{1(Ti)}$ (или с вероятностью $n_{1(Ti)}$ заняты атомами титана). В обсуждаемой сверхструктуре $Ti_2\blacksquare O_3$ монооксида TiO_y ($y > 1$) металлические структурные вакансии расположены в каждой третьей плоскости $(110)_{B1}$ базисной кубической структуры (рис. 3). Размещение металлических вакансий на узлах этих плоскостей является неупорядоченным.

На рис.2 показаны рассчитанные рентгенограммы монооксидов $Ti_{0.833}O_{0.898}$ ($TiO_{1.077}$), $Ti_{0.793}O_{0.952}$ ($TiO_{1.20}$) и $Ti_{0.768}O_{0.983}$ ($TiO_{1.28}$), упорядоченных по

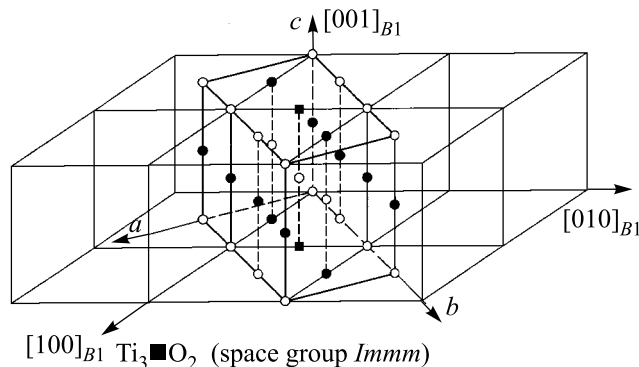


Рис.3. Положение элементарной ячейки орторомбической (пр. гр. $Immm$) сверхструктуры $Ti_2\blacksquare O_3$ монооксида $TiO_y \equiv Ti_xO_z$ ($y \equiv z/x > 1$) в базисной решетке со структурой $B1$: \bullet – узлы кислородной подрешетки, статистически (с вероятностью, равной z) занятые атомами O; \circ – позиции $4(g)$ металлической подрешетки, занятые атомами Ti; \square – позиции $2(a)$ металлической подрешетки, вакантные с вероятностью $(1 - n_{1(Ti)})$. В сверхструктуре $Ti_2\blacksquare O_3$ монооксида TiO_y ($y > 1$) вакантные узлы металлической подрешетки расположены в каждой третьей плоскости $(110)_{B1}$ базисной кубической структуры; на узлах этих плоскостей вакансии распределены неупорядоченно

орторомбическому (пр. гр. $Immm$) типу $Ti_2\blacksquare O_3$; параметр дальнего порядка $\eta_4^{(Ti)}$ равен 0.50, 0.62 и 0.696, соответственно. На рентгенограмме упорядоченного монооксида $Ti_{0.833}O_{0.898}$, состав которого можно записать как $Ti_5\blacksquare(O_{0.898}\blacksquare_{0.102})_6$, присутствуют только сверхструктурные отражения ромбической фазы; рефлексы, характерные для моноклинной или тригональной сверхструктур типа $M_5\blacksquare X_6$, отсутствуют. Упорядоченный монооксид $TiO_{1.20}$ с учетом концентрации вакансий в подрешетках титана и кислорода даже формально нельзя представить в виде Ti_5O_6 или, при учете двух формульных единиц на ромбическую элементарную ячейку, в виде $Ti_{2.5}O_3$, предложенном в [12].

На рис.2 для сравнения показана рентгенограмма идеальной упорядоченной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) $Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$. Хорошо видно, что все сверхструктурные отражения орторомбических фаз $Ti_3O_2\blacksquare$ и $Ti_2\blacksquare O_3$ по положению совпадают с частью сверхструктурных отражений моноклинной фазы $Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$ (незначительное взаимное смещение отражений обусловлено разницей в периоде базисной решетки a_{B1} монооксидов разного состава). Причина совпадения проста. Канал перехода $TiO_y \leftrightarrow Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$, помимо лучей звезд $\{k_{10}\}$ и $\{k_1\}$, включает лучи звезды $\{k_4\}$ с параметром $\mu_4 = 1/3$.

Лучи звезды $\{k_4\}$, образующие каналы перехода $TiO_y (y < 1) \leftrightarrow Ti_3O_2\Box$ и $TiO_y (y > 1) \leftrightarrow Ti_2\blacksquare O_3$, имеют такой же по величине параметр $\mu_4 = 1/3$ и, следовательно, такую же длину. Поэтому в дифракционном эксперименте на поликристалле отражения, связанные с волновыми векторами звезды $\{k_4\}$, совпадают. При исследовании упорядочения на поликристаллических образцах различить эти отражения можно только при наличии смещений. В дифракционном эксперименте на монокристалле ромбические и моноклинные отражения, обусловленные звездой $\{k_4\}$, будут наблюдаться в разных местах. Действительно, авторы [10], изучавшие монооксид титана методом электронной дифракции, наблюдали одновременно отражения, соответствующие моноклиной и орторомбической фазам.

Образование орторомбических фаз в монооксиде титана связано с искажением симметрии по нелифшицевской звезде $\{k_4\}$, причем утроенный вектор $3k_4^{(1)}$ совпадает со структурным вектором $(220)_{B1}$. Отсюда следует, что в рассматриваемом случае критерий Ландау для фазовых переходов второго рода не выполняется и превращения беспорядок – порядок $TiO_y (y < 1) \leftrightarrow Ti_3O_2\Box$ и $TiO_y (y > 1) \leftrightarrow Ti_2\blacksquare O_3$ являются переходами первого рода.

1. J. L. Murray and H. A. Wriedt, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **8**, 148 (1987).
2. R. C. De Vries and R. Roy, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **33**, 370 (1954).

3. P. G. Wahlbeck and P. W. Gilles, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 180 (1966).
4. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, Екатеринбург: УрО РАН, 2001.
5. S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, and A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **11**, 1641 (1957).
6. M. D. Banus, T. B. Reed, and A. J. Strauss, *Phys. Rev.* **B5**, 2775 (1972).
7. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Неорганические материалы* **37**, 716 (2001).
8. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Malin, *Nature* **210**, 934 (1966); *Acta Crystallogr.* **23**, 307 (1967).
9. E. Hilti and F. Laves, *Naturwissenschaften* **55**, 131 (1968).
10. D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, and J. R. Castles, In: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, Eds. L. Eyring and M. O. Keeffe. Amsterdam-London: North-Holland Publ., 1970, p.238-258.
11. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 675 (2000).
12. E. Hilti, *Naturwissenschaften* **55**, 130 (1968).
13. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **135**, 15 (1993).
14. А. И. Гусев, *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений*, М.: Наука, 1991.
15. А. И. Гусев, *УФН* **170**, 3 (2000).
16. О. В. Ковалев, *Неприводимые представления пространственных групп*, Киев: Наукова думка, 1961.
17. S. Andersson, *Acta Chem. Scand.* **13**, 415 (1959).