

# СУПЕРПОЗИЦИЯ СВЕРХСТРУКТУР $M_5X_5$ И РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ В МОНООКСИДЕ ТИТАНА $TiO_{1.0}$

М. Г. Костенко, А. А. Ремпель\*

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук  
620990, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 15 марта 2017 г.

Обсуждается проблема интерпретации дифракционных спектров упорядоченных высокотемпературных фаз твердых растворов и сильно нестехиометрических соединений. Показано, что вариации интенсивностей сверхструктурных рефлексов, не поддающиеся объяснению в рамках простых моделей упорядочения, могут быть обусловлены суперпозицией сверхструктур различной симметрии в матрице базисной кристаллической структуры. На примере атомно-вакансионного упорядочения в монооксиде титана  $TiO_{1.0}$  предложена модель переходного состояния порядок–порядок, образованного суперпозицией низкотемпературной моноклинной (пространственная группа  $A2/m$  ( $C2/m$ )) и высокотемпературной кубической (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) сверхструктур типа  $M_5X_5$ . Показано, что переходное состояние является термодинамически равновесным и должно реализовываться вместо кубической сверхструктуры  $M_5X_5$ . Модель переходного состояния можно рассматривать как самостоятельную сверхструктуру  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  ( $i = 1, 14/18, 11/18$ ) с моноклинной симметрией (пространственная группа  $P1m1$ ).

DOI: 10.7868/S0044451017080065

## 1. ВВЕДЕНИЕ

При исследовании структуры упорядочивающихся твердых растворов и соединений с высокой концентрацией точечных дефектов дифракционными методами часто возникает проблема несоответствия между экспериментальными дифракционными спектрами реальных образцов и теоретическими дифрактограммами их ожидаемых структур. При этом, если положение всех сверхструктурных рефлексов, возникающих при упорядочении точечных дефектов, удастся объяснить, подобрав соответствующую модель сверхструктуры, то наблюдаемое реальное соотношение интенсивностей рефлексов часто не поддается интерпретации в рамках простых моделей упорядочения. Данное обстоятельство обычно списывается на нестехиометрию, частичное разупорядочение, асимметрию упорядочения дефектов в различных подрешетках или на особенности микроструктуры исследуемых образцов. Каждый из этих факторов действительно влияет на интенсивность дифракционных отражений, однако истинная причина может

заключаться в некорректности структурной модели упорядочения и в неверном понимании поведения точечных дефектов при повышении или понижении температуры.

Наглядным примером может служить история применения дифракционных методов для исследования структуры монооксида титана  $TiO_y$ . Это уникальное соединение принадлежит к группе сильно нестехиометрических соединений [1–3] и обладает широкой областью гомогенности. Ее нижняя граница по разным оценкам лежит в пределах от  $y = 0.55$  до  $0.85$ , верхняя — от  $y = 1.22$  до  $1.28$  [4–7]. Нестехиометрия обусловлена высоким содержанием структурных вакансий — узлов кристаллической структуры, незанятых атомами. Монооксид титана, формально имеющий эквивалентный состав, содержит примерно по 15 ат. % вакансий как в металлической, так и в неметаллической подрешетке базисной кристаллической структуры типа  $B1$  [4, 6].

Распределение вакансий по узлам структуры может быть упорядоченным и неупорядоченным. В настоящее время для эквивалентного состава  $TiO_{1.0}$  известна неупорядоченная кубическая фаза  $\gamma$ - $TiO$  и две упорядоченные фазы: низкотемпературная  $\alpha$ - $TiO$  с моноклинной симметрией [8–11] и высокотемпературная  $\beta$ - $TiO$  с кубической симметрией [12]. Структуры фаз  $H$ - $TiO$  [13] и открытой недавно

\* E-mail: rempel@ihim.uran.ru

$\varepsilon$ -TiO [14] не являются производными от структуры  $B1$ , и их образование не связано с упорядочением структурных вакансий.

Фаза  $\alpha$ -TiO получена из  $\gamma$ -TiO в результате изотермического отжига в течение 50 ч при температуре 950 °C [8–10]. При обработке данных эксперимента по электронной микродифракции авторами [8–10] предложена модель моноклинной сверхструктуры  $M_5X_5$  (пространственная группа  $A2/m$  ( $C2/m$ )) (рис. 1а) и найдены параметры ее элементарной ячейки:  $a = 585.5$ ,  $b = 934.0$ ,  $c = 414.2$  пм и  $\gamma = 107^\circ 32$ . О фазе  $\beta$ -TiO сообщалось в работе [12], но определить ее кристаллическую структуру не удалось. Согласно предположению [12] фаза  $\beta$ -TiO имеет утроенный период решетки по отношению к структуре  $B1$  и принадлежит к одной из пространственных групп  $Fm\bar{3}m$ ,  $F\bar{4}3m$ ,  $F432$  или  $Fm\bar{3}$ .

Позднее эксперименты по упорядочению структурных вакансий проводились авторами [15,16]. Образцы неупорядоченной фазы  $\gamma$ -TiO отжигались при температуре 1057 °C в течение 3 ч., а затем их структура исследовалась методом рентгеновской дифракции. На рентгенограмме [15,16] отожженных образцов обнаружены сверхструктурные рефлексы, для их объяснения использована та же модель моноклинной сверхструктуры  $M_5X_5$ , что и в работах [8–10]. Тем не менее подобрать параметры модели (степень упорядоченности вакансий в металлической и неметаллической подрешетках структуры  $B1$ ) для удовлетворительного описания экспериментальной рентгенограммы [15,16] не удалось, а параметры элементарной ячейки моноклинной сверхструктуры  $M_5X_5$  отличались от [8–10]:  $a = 590.3$ ,  $b = 933.3$ ,  $c = 417.4$  пм,  $\beta = 108^\circ 43$ .

Структура образцов, синтезированных в работах [15,16] и по результатам анализа рентгенограмм отнесенных к моноклинной упорядоченной фазе  $\alpha$ -TiO, была в дальнейшем исследована методом электронной микродифракции [17–20]. В сечении  $(112)_{B1}$  обратной решетки обнаружено 124 рефлекса (по данным [21,22] 125 рефлексов), 28 (или 26 согласно работам [21,22]) из которых соответствуют рефлексам базисной структуры  $B1$ . Из 96 (99) дополнительных отражений только 57 (59) принадлежат моноклинной сверхструктуре. Еще 23 (26) рефлексов были отнесены к двойниковым отражениям моноклинной фазы, а оставшиеся не были идентифицированы. Попытка наблюдения структурных вакансий в направлении  $[112]_{B1}$  методом просвечивающей электронной микроскопии с высоким атомным разрешением, предпринятая в работах [18,20], не дала периодической картины расположения ваканси-

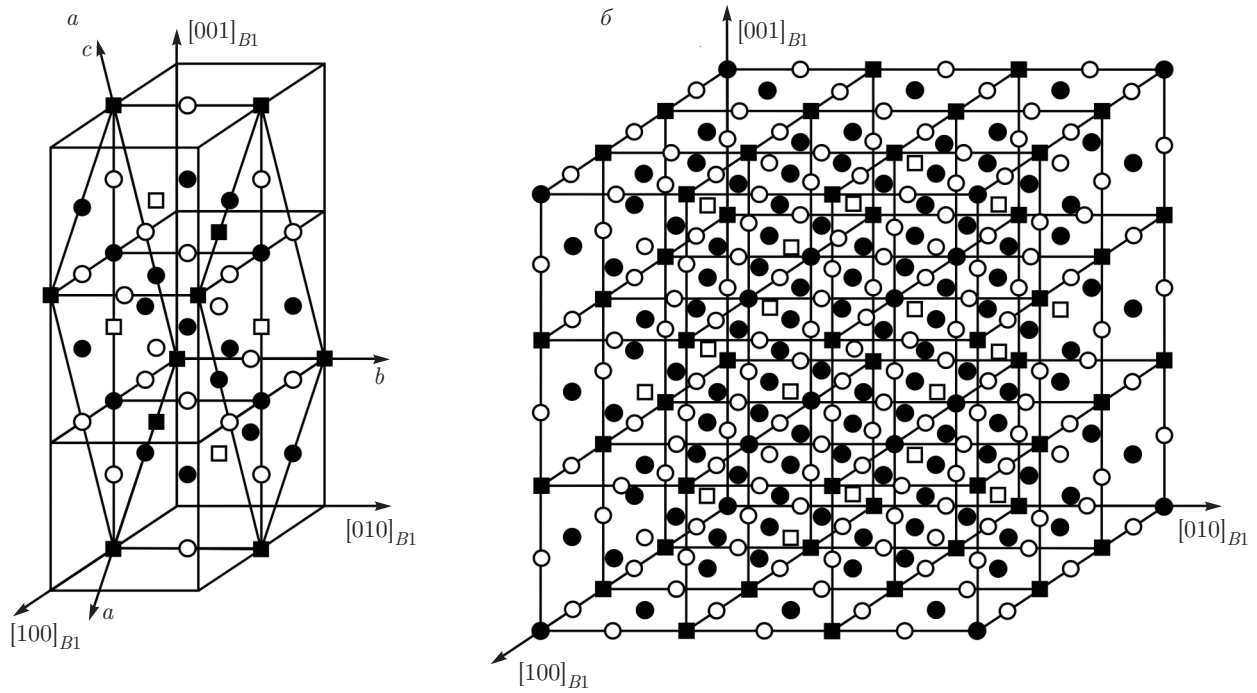
онных каналов, свойственных моноклинной сверхструктуре.

Одно из возможных объяснений противоречий в результатах [15–20] дано в недавних работах [21–23], в которых предложена модель кубической сверхструктуры  $M_5X_5$ , вероятно наблюдаемая в эксперименте [12] (рис. 1б). Выполненный в работах [21–23] анализ показал, что кубическая сверхструктура не может принадлежать ни к одной из пространственных групп, упомянутых в работе [12]. В действительности ее симметрия соответствует группе  $Pm\bar{3}m$ . Расчет картины электронной микродифракции для предложенной структурной модели показал, что все дополнительные отражения, наблюдаемые в работах [17–20], на самом деле соответствуют высокотемпературной фазе. Тот факт, что в эксперименте [15,16] синтезирована высокотемпературная упорядоченная фаза  $\beta$ -TiO подтверждается более высокими температурами и меньшей продолжительностью отжига по сравнению с оригинальными работами [8–10]. В то же время с помощью предложенной в работах [21,22] структурной модели высокотемпературной фазы также не удается удовлетворительно объяснить рентгенограмму [15,16]. Расхождение между теорией и экспериментом касается, в первую очередь, соотношения между интенсивностями различных сверхструктурных рефлексов. Кроме того, анализ [23] выявил на рентгенограмме  $\beta$ -TiO [15] три сверхструктурных отражения малой интенсивности, которые не удалось отнести ни к кубической, ни к моноклинной сверхструктурам типа  $M_5X_5$ .

В данной работе предложено принципиально новое объяснение экспериментальных результатов [12,15–23], в рамках которого удастся более корректно описать поведение точечных дефектов при изменении температуры и понять причину несоответствия экспериментальных и расчетных интенсивностей сверхструктурных отражений на дифракционных спектрах.

## 2. СУПЕРПОЗИЦИЯ СВЕРХСТРУКТУР $M_5X_5$ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ПОРЯДОК–ПОРЯДОК

Согласно [21–23] фазовый переход порядок–порядок  $M_5X_{5mon} - M_5X_{5cub}$ , который должен происходить при повышении температуры, удовлетворяет теоретико-групповому критерию Ландау для переходов второго рода. Переходы второго рода происходят при постепенном изменении параметров по-



**Рис. 1.** Положение элементарных ячеек моноклинной  $M_5X_{5mon}$  (пространственная группа  $C2/m (A2/m)$ ) [8–10, 15, 16] (a) и кубической  $M_5X_{5cub}$  (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) [20–23] (б) сверхструктур в базисной структуре B1: 1 (●) — позиция подрешетки атомов металла, 2 (○) — позиция подрешетки атомов неметалла, 3 (■) — позиции подрешетки металлических вакансий, 4 (□) — позиции подрешетки неметаллических вакансий. Показаны кристаллографические направления структуры B1 и моноклинной сверхструктуры

рядка по всему объему кристалла. Применительно к рассматриваемой системе это означает, что вакансии из подрешетки вакансий моноклинной сверхструктуры (рис. 1a) должны постепенно перемещаться в узлы подрешетки вакансий кубической сверхструктуры (рис. 1б). Конкретное распределение вакансий в образующей переходной структуре будет зависеть от того, как располагаются подрешетки кубической и моноклинной сверхструктур относительно друг друга в матрице базисной структуры B1. При сопряжении двух сверхструктур часть узлов подрешеток вакансий будет принадлежать моноклинной сверхструктуре, часть кубической, а часть окажется общей. Обозначим доли вакансий в соответствующих узлах через  $v_{mon}$ ,  $v_{cub}$  и  $v_{joint}$ . Тщательный анализ вариантов сопряжения сверхструктур показывает, что возможны только три варианта совмещения подрешеток по количеству общих вакансий:  $v_{joint}^{max} = 0$ ,  $v_{joint}^{max} = 4/18$  (22.23%) и  $v_{joint}^{max} = 7/18$  (38.89%).

При переходе вакансий из подрешетки вакансий одной сверхструктуры в подрешетку вакансий другой сверхструктуры понижается степень порядка ис-

ходной сверхструктуры. Параметр дальнего порядка  $\eta$  и концентрация вакансий  $v$  в сверхструктурах типа  $M_5X_5$  связаны соотношением

$$\eta = \frac{6}{5}v - \frac{1}{5}.$$

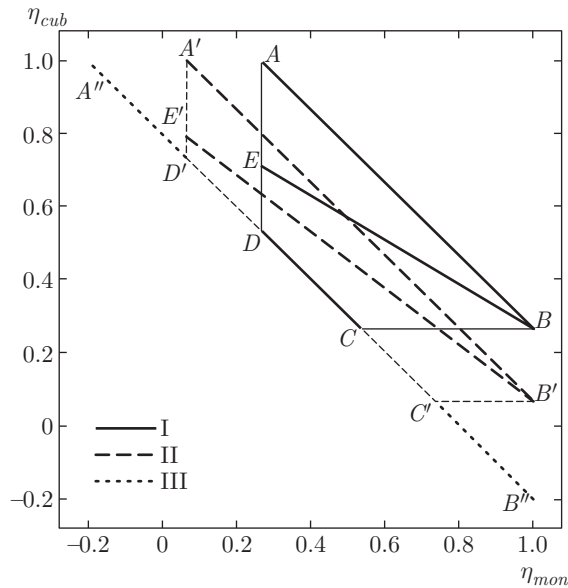
С другой стороны, доля вакансий в вакансионной подрешетке моноклинной сверхструктуры составляет  $(v_{mon} + v_{joint})$ , а в вакансионной подрешетке кубической сверхструктуры  $(v_{cub} + v_{joint})$ :

$$\eta_{mon} = \frac{6}{5}(v_{mon} + v_{joint}) - \frac{1}{5}, \tag{1}$$

$$\eta_{cub} = \frac{6}{5}(v_{cub} + v_{joint}) - \frac{1}{5}. \tag{2}$$

Если вакансии размещаются только в подрешетках вакансий сверхструктур  $M_5X_5$  и не переходят в подрешетки атомов, то  $v_{mon} + v_{cub} + v_{joint} = 1$ . Выражение (2) можно представить в виде

$$\eta_{cub} = \frac{6}{5}((1 - v_{joint} - v_{mon}) + v_{joint}) - \frac{1}{5}. \tag{3}$$



**Рис. 2.** Возможные соотношения между параметрами дальнего порядка моноклинной и кубической сверхструктур  $M_5X_5$  в переходной структуре. Область I соответствует варианту сопряжения сверхструктур в матрице базисной структуры B1, при котором  $0 \leq v_{joint} \leq 0.3889$ , область II —  $0 \leq v_{joint} \leq 0.2223$ , область III —  $v_{joint} = 0$ . В последнем случае параметр дальнего порядка, формально вычисленный для одной из сверхструктур, может быть отрицательным, что говорит о превышении количества атомов в вакансионной подрешетке данной сверхструктуры по сравнению с их количеством в неупорядоченной фазе

Суммируя (1) и (3) получим

$$\eta_{cub} = -\eta_{mon} + \frac{6}{5} v_{joint} + \frac{4}{5}. \quad (4)$$

Область допустимых соотношений между параметрами дальнего порядка моноклинной и кубической сверхструктур  $M_5X_5$  будет определяться вертикальным сдвигом прямой (4), а максимальная величина сдвига зависит только от количества общих для двух сверхструктур узлов подрешеток вакансий:  $v_{joint} = 0$ ,  $0 \leq v_{joint} \leq 0.2223$  или  $0 \leq v_{joint} \leq 0.3889$ . В первом случае область допустимых значений вырождается в линию. В двух других случаях область допустимых значений помимо выражения (1), будет определяться условиями  $\eta_{mon} \geq \eta_{mon}^{min}$  и  $\eta_{cub} \geq \eta_{cub}^{min}$ , поскольку в противном случае чисто моноклинных или чисто кубических вакансионных позиций будет недостаточно, чтобы вместить все имеющееся в соединении количество вакансий. Значения  $\eta_{mon}^{min}$  и  $\eta_{cub}^{min}$  находятся из выражений (1) и (2) и составляют соответственно  $\eta_{mon}^{min} = \eta_{cub}^{min} = 0.067$  и  $\eta_{mon}^{min} = \eta_{cub}^{min} = 0.2667$ .

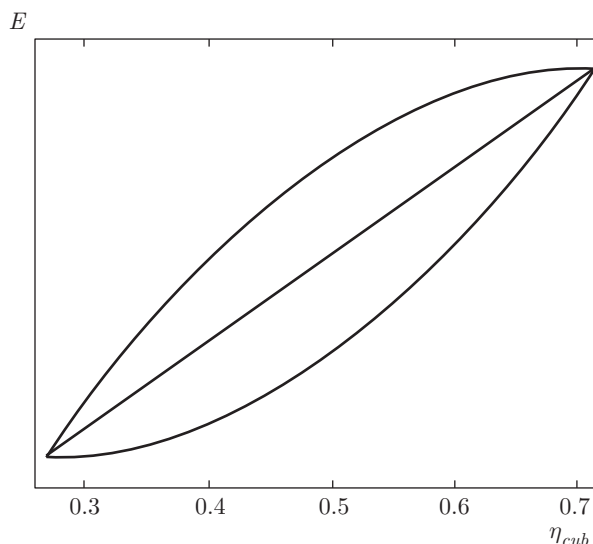
На рис. 2 изображены области допустимых значений параметров дальнего порядка для  $v_{joint} = 0$ ,  $0 \leq v_{joint} \leq 0.2223$  или  $0 \leq v_{joint} \leq 0.3889$ . Точки A, A' и A'' соответствуют ситуации, когда все вакансии располагаются в узлах подрешетки вакансий кубической сверхструктуры, точки B, B' и B'' — аналогичной ситуации относительно моноклинной сверхструктуры. Точки, лежащие на отрезках CD и C'D', характеризуют структурные состояния, при которых количество вакансий в общих вакансионных позициях равно нулю. При движении по отрезкам BE и B'E' вакансии из чисто моноклинных и общих позиций равновероятно переходят в чисто кубические вакансионные позиции. Точки, лежащие за пределами изображенных на рис. 2 областей, соответствуют частично или полностью разупорядоченным состояниям, когда вакансии из вакансионных подрешеток сверхструктур переходят в подрешетки атомов.

### 3. ТЕРМОДИНАМИКА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ПОРЯДОК–ПОРЯДОК

Рассмотрим суперпозицию сверхструктур с термодинамической точки зрения. При каждой температуре T термодинамически более равновесными являются структурные модификации, соответствующие минимуму свободной энергии  $F = E - TS$ . Вычисление точных количественных зависимостей внутренней энергии E и энтропии S от структурных параметров методами *ab initio* невозможно. Ограничимся качественными оценками, дающими представления о поведении системы при повышении температуры. Пусть подрешетки вакансий моноклинной и кубической сверхструктур совмещены так, что количество их общих узлов максимально ( $v_{joint} = 7/18$ ). Тогда, если моноклинная сверхструктура идеально упорядочена, то параметр дальнего порядка, вычисленный для моноклинной сверхструктуры  $\eta_{mon} = 1$ , а для кубической  $\eta_{cub} = 0.2667$ . Если идеально упорядоченной является кубическая сверхструктура,  $\eta_{mon} = 0.2667$ , а  $\eta_{cub} = 1$ . Будем характеризовать процесс перехода параметром  $\eta_{cub}$  и последовательно рассмотрим возможный вид функций  $E(\eta_{cub})$ ,  $S(\eta_{cub})$  и  $F(\eta_{cub})$ .

#### 3.1. Внутренняя энергия

Согласно DFT-расчетам [24, 25], моноклинная сверхструктура  $M_5X_5$  монооксида титана энергетически выгодна по сравнению с кубической. Рассмотрим три случая: график  $E(\eta_{cub})$  прямая, кривая выпуклая вверх и кривая выпуклая вниз (рис. 3). В



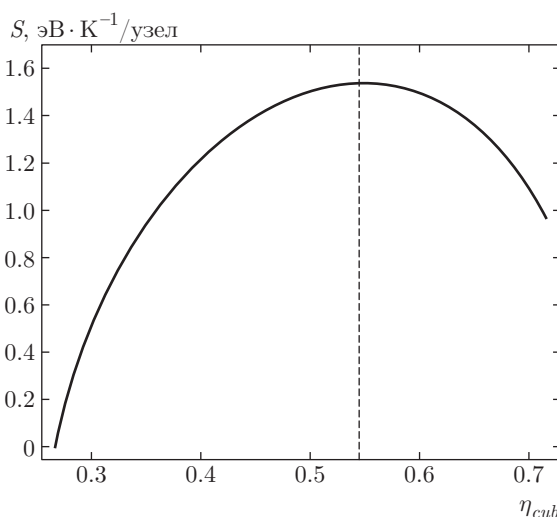
**Рис. 3.** Возможный вид зависимостей внутренней энергии от параметра дальнего порядка  $\eta_{cub}$  при фазовом переходе порядок–порядок. Показаны три случая: прямая, кривая выпуклая вверх и кривая выпуклая вниз. В качестве кривых использованы параболы  $E = a(\eta - \eta_0)^2 + E_0$  с вершиной в точке  $(E_0, \eta_0)$ , соответствующей начальному (кривая выпуклая вниз) или конечному (кривая выпуклая вверх) состоянию системы

простейшем случае можно считать, что в процессе перехода порядок–порядок второго рода общие вакансионные позиции всегда остаются заполненными вакансиями ( $v_{joint} = 7/18$ ). Тогда для преобразования одной сверхструктуры в другую при понижении или повышении температуры требуется наименьшее число перемещений вакансий. Альтернативный вариант предполагает, что вакансии из чисто моноклинных и общих вакансионных позиций равновесно переходят в чисто кубические вакансионные позиции. Когда чисто кубические позиции будут полностью заполнены вакансиями ( $\eta_{cub} = 0.7148$ ), вакансии, оставшиеся в чисто моноклинных позициях, переходят в общие вакансионные позиции, укомплектовывая подрешетку вакансий кубической сверхструктуры до  $\eta_{cub} = 1$ . Из общих соображений понятно, что в этом случае энергия должна возрастать более резко, поэтому состояния с  $v_{joint} \neq const$ , должны характеризоваться меньшей энергией, чем состояний с  $v_{joint} = 7/18$ .

### 3.2. Конфигурационная энтропия

Конфигурационная составляющая энтропии может быть вычислена по формуле Больцмана

$$S = k_B \ln \Omega,$$



**Рис. 4.** Зависимость конфигурационной энтропии от параметра дальнего порядка сверхструктуры  $M_5X_{5cub}$  при движении по траектории  $BE$  на рис. 2

где  $\Omega$  — число микросостояний системы, с помощью которых реализуется данное макросостояние,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Величина  $\Omega$  определяется для некоторой группы узлов комбинаторной формулой

$$\Omega = \frac{M!}{K (M - K)!},$$

где  $M$  — число узлов в рассматриваемой группе,  $K$  — число узлов данной группы, занятых атомами либо вакансиями. Логарифмирование факториалов по формуле Стирлинга с учетом свойств логарифмов дает выражение

$$S = k_B (M \ln M - K \ln K - (M - K) \ln(M - K)).$$

В свою очередь, величины  $M$  и  $K$  однозначно определяются значением параметра порядка  $\eta_{cub}$  и выбранной моделью сопряжения сверхструктур.

Если при фазовом переходе вакансии перемещаются только по узлам подрешеток вакансий и не попадают в подрешетки атомов, то вклад в конфигурационную энтропию внесут только чисто моноклинные, чисто кубические и общие вакансионные позиции:

$$S_{tot} = S_{mon} + S_{cub} + S_{joint}.$$

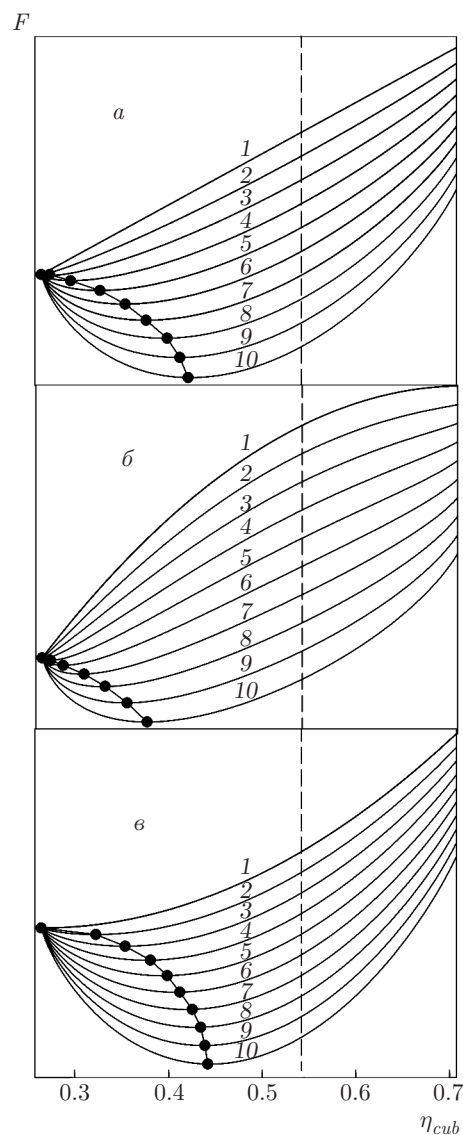
График зависимости суммарной энтропии в расчете на один узел структуры  $B1$  от параметра  $\eta_{cub}$  показан на рис. 4. Конфигурационная энтропия имеет максимум при  $\eta_{cub} = 0.5445$ . Кривая обрывается при достижении системой состояния, соответствующего

точке  $E$  на рис. 2. При дальнейшем увеличении  $\eta_{cub}$  по траектории  $EA$  (рис. 2) вид кривой несколько изменится, однако максимум энтропии уже пройден при  $\eta_{cub} = 0.5445$ .

### 3.3. Свободная энергия

Рассчитанные по формуле  $F = E - TS$  зависимости свободной энергии переходной структуры от параметра дальнего порядка  $\eta_{cub}$  при различных температурах показаны на рис. 5. Равновесные значения параметра дальнего порядка, соответствующие минимуму свободной энергии, постепенно увеличиваются с ростом температуры и асимптотически приближаются к значению параметра порядка, соответствующего максимуму конфигурационной энтропии. Подобное поведение структурного параметра характерно для фазового перехода второго рода. Конкретный вид зависимости  $E(\eta_{cub})$  оказывает влияние на температуру начала фазового перехода: если кривая  $E(\eta_{cub})$  выпукла вверх, разрушение низкотемпературной фазы  $\alpha$ -TiO начнется при более высоких температурах.

Как видно на рис. 5, превращение порядок-порядок не протекает до конца, т.е. идеально упорядоченная кубическая сверхструктура  $M_5X_{5cub}$  [21–23] не является термодинамически равновесной сверхструктурой высокотемпературной упорядоченной фазы  $\beta$ -TiO, и не удивительно, что данная модель не позволяет исчерпывающе объяснить результаты [15–20]. Вместо сверхструктуры  $M_5X_{5cub}$  образуется особое структурное состояние, в котором вакансии распределены по подрешеткам одновременно двух сверхструктур. Одна из них является энергетически выгодной сверхструктурой низкотемпературной фазы, а другая — дополнительной и служит для понижения свободной энергии при повышении температуры вследствие роста вклада конфигурационной энтропии. Чтобы завершилось образование идеально упорядоченной сверхструктуры в высокотемпературной фазе, требуется понижение конфигурационной энтропии, что при повышении температуры невозможно. Отметим также, что максимально возможное значение параметра порядка в переходной структуре не будет достигнуто, так как при некоторой температуре выгодным окажется состояние с еще большей конфигурационной энтропией, вызванное разупорядочением вакансий и в кубической, и в моноклинной сверхструктурах. Произойдет фазовый переход порядок-беспорядок с образованием неупорядоченной кубической фазы  $\gamma$ -TiO. После-



**Рис. 5.** Зависимости свободной энергии  $F = E - TS$  от параметра дальнего порядка, рассчитанные при различных температурах: *a* — вариант, когда функция  $E(\eta_{cub})$  линейная, *б* — кривая выпуклая вверх и *в* — кривая, выпуклая вниз. Линии 1, 2, ..., 10 соответствуют температурам  $T_1, T_2, \dots, T_{10}$ .  $T_1 < T_2 < \dots < T_{10}$ . Жирными точками отмечены положения минимумов свободной энергии. Вертикальная черта соответствует максимуму конфигурационной энтропии

довательность равновесных фазовых превращений, происходящих в монооксиде титана при повышении температуры, должна выглядеть следующим образом: идеально упорядоченная моноклинная сверхструктура  $M_5X_{5mon}$  ( $\alpha$ -TiO) — переходное состояние  $M_5X_{5mon}$ – $M_5X_{5cub}$  ( $\beta$ -TiO) — неупорядоченная структура ( $\gamma$ -TiO). В эксперименте [15, 16]

низкотемпературную моноклинную сверхструктуру не удалось получить, так как использовались более высокие температуры и меньшее время отжига, чем в оригинальных работах [8–10].

#### 4. СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ $\beta$ -TiO

Предложенную модель переходного состояния порядок–порядок в монооксиде титана, образованную сопряжением сверхструктур  $M_5X_{5mon}$  и  $M_5X_{5cub}$ , можно рассматривать как самостоятельную сверхструктуру. В отличие от исходных сверхструктур  $M_5X_5$ , вакансионная подрешетка данной сверхструктуры содержит большее количество узлов базисной структуры  $B1$ , но эти узлы никогда полностью не заполнены вакансиями. Обозначение  $M_5X_5$  в этом случае становится некорректным, так как не отражает указанные особенности. С учетом расширения количества узлов вакансионной подрешетки при неизменном общем количестве вакансий в соединении образующую сверхструктуру можно обозначить  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  или  $M_{(5-i)}\blacksquare_{(1+i)}X_{(1-i)}\square_{(5+i)}$  ( $i = 1; 11/18; 14/18$ ), где индекс  $i$  учитывает расширение вакансионной подрешетки вследствие сопряжения исходных сверхструктур  $M_5X_5$ . Символы « $\blacksquare$ » и « $\square$ » обозначают вакансии соответственно металлической и неметаллической подрешеток базисной кристаллической структуры.

При любом варианте сопряжения исходных сверхструктур  $M_5X_5$  в матрице базисной структуры  $B1$  образующаяся сверхструктура будет обладать единственным точечным элементом симметрии — плоскостью зеркального отражения, что позволяет отнести ее к пространственной группе  $N 6 (P1m1)$  [26]. Минимальная по размерам элементарная ячейка, включающая плоскость зеркального отражения, соответствует элементарной ячейке кубической сверхструктуры  $M_5X_{5cub}$  (рис. 6). Базис элементарной ячейки составляют 144 узла структуры  $B1$ , из которых 36 узлов занимают однократные кристаллографические позиции  $a$ , столько же узлов — однократные кристаллографические позиции  $b$  и 72 узла — двукратные позиции  $c$ . На элементарную ячейку приходится 216 узлов, из которых 58 принадлежат подрешеткам вакансий (29 в металлической подрешетке и столько же в неметаллической подрешетке структуры  $B1$ ). Вероятности нахождения вакансий в узлах этой подрешетки являются функциями параметров дальнего порядка исходных

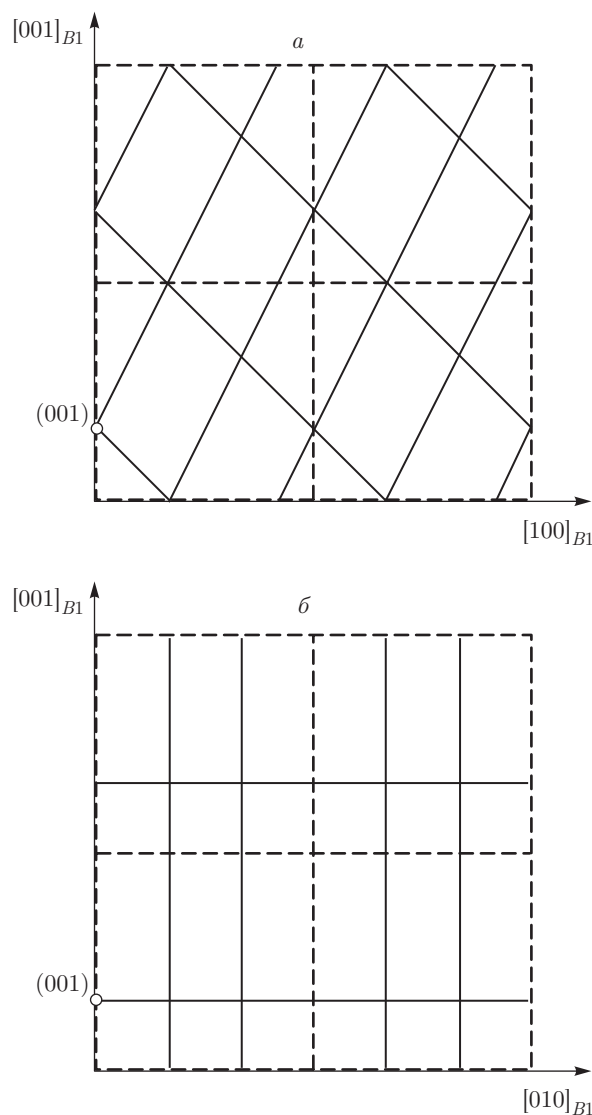
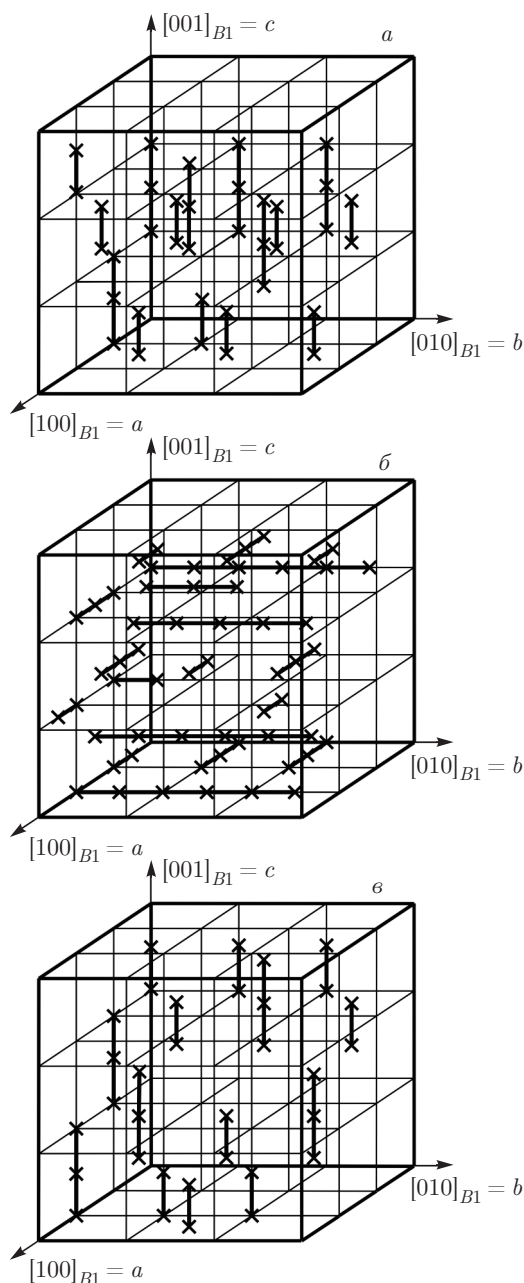


Рис. 6. Один из вариантов сопряжения исходных сверхструктур  $M_5X_5$  в базисной структуре  $B1$  для  $0 \leq v_{joint} \leq 0.3889$ . Начало координат моноклинной сверхструктуры (сплошные линии) помещено в точку  $(001)_{B1}$  кубической сверхструктуры (штриховые линии). Показаны плоскости  $[010]_{B1}$  (а) и  $[100]_{B1}$  (б) (см. рис. 1)

сверхструктур  $\eta_{cub}$  или  $\eta_{mon}$ . В свою очередь, вид этих функций определяется траекториями, изображенными на рис. 2, либо, в более широком плане, любыми произвольными траекториями внутри областей на рис. 2. Формально, несмотря на то, что сверхструктура  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  принадлежит моноклинной сингонии, параметры ее элементарной ячейки могут совпадать с параметрами ячейки кубической сверхструктуры ( $a = b = c = 3a_{B1}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ). В реальной структуре должны наблюдаться остаточные моноклинные искажения



**Рис. 7.** Количество и расположение энергетически невыгодных дивакансий металл–неметалл в элементарной ячейке сверхструктуры  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$ , полученной совмещением сверхструктур  $M_5X_{5mon}$  и  $M_5X_{5cub}$ . Начало координат моноклинной сверхструктуры  $M_5X_{5mon}$  совмещено с координатами  $(000)_{B1}$  ( $i = 14/18$ ) (а)  $(0, 0, 0.5)_{B1}$  ( $i = 1$ ) (б) или  $(001)_{B1}$  ( $i = 11/18$ ) (в) кубической сверхструктуры  $M_5X_{5cub}$ . Показаны границы элементарных ячеек базисной структуры  $B1$

структуры  $M_5X_{5mon}$ , т.е. нужно считать, что  $\beta \approx 90^\circ$ , а параметры  $a, b$  и  $c$  не равны между собой.

Сверхструктура  $M_{(5-i)}\blacksquare_{(1+i)}X_{(5-i)}\square_{(1+i)}$  предполагает различные комбинации размещения узлов вакансионных подрешеток и вероятностей их заполнения. На рис. 7 показаны три варианта размещения вакансионных позиций в элементарной ячейке: когда начало координат моноклинной сверхструктуры  $M_5X_{5mon}$  совмещено с координатой  $(000)$  (а),  $(0,0.5,0.5)$  (б) и  $(001)$  (в) кубической сверхструктуры  $M_5X_{5cub}$ , что соответствует  $0 \leq v_{joint} \leq 0.2223$  (а),  $v_{joint} = 0$  (б) и  $0 \leq v_{joint} \leq 0.3889$  (в). При выборе предпочтительного варианта необходимо соотносить количество энергетически выгодных и невыгодных корреляций между вакансиями. Согласно результатам расчетов *ab initio* [24, 27] в дефектной структуре монооксида титана количество пар вакансий Ti–O, расстояние между которыми равно радиусу первой координационной сферы, должно быть минимальным. Этому критерию удовлетворяет вариант, изображенный на рис. 7в. В таблице приведены координаты позиций в сверхструктуре  $M_{(5-i)}\blacksquare_{(1+i)}X_{(5-i)}\square_{(1+i)}$  для данного варианта совмещения исходных сверхструктур ( $i = 11/18$ ). На рис. 8 показана элементарная ячейка  $M_{(5-11/18)}\blacksquare_{(1+11/18)}X_{(5-11/18)}\square_{(1+11/18)}$  с учетом различных типов вакансионных позиций из таблицы.

### 5. ДИФРАКЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ СВЕРХСТРУКТУРЫ $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$

Как было показано в предыдущих разделах, сверхструктура  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  высокотемпературной фазы  $\beta$ -TiO может быть представлена как суперпозиция энергетически выгодной сверхструктуры низкотемпературной фазы  $\alpha$ -TiO и дополнительной сверхструктуры. Модель кубической сверхструктуры, предложенную в работах [21–23], обоснованно можно считать дополнительной: она объясняет существование всех сверхструктурных рефлексов на картинах микродифракции [17–20] и подавляющего большинства рефлексов на рентгенограммах [15, 16] образцов высокотемпературной фазы, синтезированных в работах [15, 16]. Тем не менее объяснить реально наблюдаемые соотношения между интенсивностями сверхструктурных рефлексов, в рамках только одной модели [21–23], по-видимому, невозможно. Предлагаемая в данной работе сверхструктура  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  обладает уникальным набором соотношений интенсивностей рефлексов, который не может быть получен в рамках модели кубической сверхструктуры  $M_5X_{5cub}$ . Это сле-



**Таблица.** Координаты узлов в моноклинной сверхструктуре  $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$  (пространственная группа  $P1m1$ ). Начало координат исходной моноклинной сверхструктуры  $M_5X_{5mon}$  помещено в точку  $(0, 0, 1)_{B1}$  кубической сверхструктуры  $M_5X_{5cub}$

Подрешетка	Принадлежность подрешеткам вакансий одной из исходных сверхструктур: $M - M_5X_{5mon}$ , $C - M_5X_{5cub}$ , $J -$ общие	Координаты узла в моноклинной сверхструктуре $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$
M, атомы		$(0,0,0)^*$ , $(1/6,1/6,0)$ , $(1/2,1/6,0)$ , $(1/6,1/2,0)^{**}$ , $(1/2,1/2,0)^{**}$ , $(1/6,0,1/6)^*$ , $(1/2,0,1/6)^*$ , $(5/6,0,1/6)^*$ , $(0,1/6,1/6)$ , $(1/3,1/6,1/6)$ , $(2/3,1/6,1/6)$ , $(1/6,1/3,1/6)$ , $(1/2,1/3,1/6)$ , $(5/6,1/3,1/6)$ , $(0,1/2,1/6)^{**}$ , $(1/3,1/2,1/6)^{**}$ , $(2/3,1/2,1/6)^{**}$ , $(1/6,1/6,1/3)$ , $(5/6,1/6,1/3)$ , $(1/3,1/3,1/3)$ , $(2/3,1/3,1/3)$ , $(1/6,1/2,1/3)^{**}$ , $(5/6,1/2,1/3)^{**}$ , $(1/6,0,1/2)^*$ , $(1/2,0,1/2)^*$ , $(5/6,0,1/2)^*$ , $(0,1/6,1/2)$ , $(1/3,1/6,1/2)$ , $(2/3,1/6,1/2)$ , $(1/6,1/3,1/2)$ , $(1/2,1/3,1/2)$ , $(5/6,1/3,1/2)$ , $(0,1/2,1/2)^{**}$ , $(1/3,1/2,1/2)^{**}$ , $(2/3,1/2,1/2)^{**}$ , $(1/2,1/6,2/3)$ , $(5/6,1/6,2/3)$ , $(1/3,1/3,2/3)$ , $(1/2,1/2,2/3)^{**}$ , $(5/6,1/2,2/3)^{**}$ , $(1/6,0,5/6)^*$ , $(1/2,0,5/6)^*$ , $(5/6,0,5/6)^*$ , $(0,1/6,5/6)$ , $(1/3,1/6,5/6)$ , $(2/3,1/6,5/6)$ , $(1/6,1/3,5/6)$ , $(1/2,1/3,5/6)$ , $(5/6,1/3,5/6)$ , $(0,1/2,5/6)^{**}$ , $(1/3,1/2,5/6)^{**}$ , $(2/3,1/2,5/6)^{**}$
X, атомы		$(1/6,0,0)^*$ , $(1/2,0,0)^*$ , $(5/6,0,0)^*$ , $(0,1/6,0)$ , $(1/3,1/6,0)$ , $(2/3,1/6,0)$ , $(1/6,1/3,0)$ , $(1/2,1/3,0)$ , $(5/6,1/3,0)$ , $(0,1/2,0)^{**}$ , $(1/3,1/2,0)^{**}$ , $(2/3,1/2,0)^{**}$ , $(0,0,1/6)^*$ , $(1/3,0,1/6)^*$ , $(5/6,1/6,1/6)$ , $(0,1/3,1/6)$ , $(1/3,1/3,1/6)$ , $(1/6,0,1/3)^*$ , $(1/2,0,1/3)^*$ , $(5/6,0,1/3)^*$ , $(0,1/6,1/3)$ , $(1/3,1/6,1/3)$ , $(2/3,1/6,1/3)$ , $(1/6,1/3,1/3)$ , $(1/2,1/3,1/3)$ , $(5/6,1/3,1/3)$ , $(0,1/2,1/3)^{**}$ , $(1/3,1/2,1/3)^{**}$ , $(2/3,1/2,1/3)^{**}$ , $(0,0,1/2)^*$ , $(2/3,0,1/2)^*$ , $(0,1/3,1/2)$ , $(2/3,1/3,1/2)$ , $(1/2,1/2,1/2)^{**}$ , $(1/6,0,2/3)^*$ , $(1/2,0,2/3)^*$ , $(5/6,0,2/3)^*$ , $(0,1/6,2/3)$ , $(1/3,1/6,2/3)$ , $(2/3,1/6,2/3)$ , $(1/6,1/3,2/3)$ , $(1/2,1/3,2/3)$ , $(5/6,1/3,2/3)$ , $(0,1/2,2/3)^{**}$ , $(1/3,1/2,2/3)^{**}$ , $(2/3,1/2,2/3)^{**}$ , $(1/3,0,5/6)^*$ , $(2/3,0,5/6)^*$ , $(1/6,1/6,5/6)$ , $(5/6,1/6,5/6)$ , $(1/3,1/3,5/6)$ , $(2/3,1/3,5/6)$

Таблица. Продолжение таблицы

M, вакансии	M	$(5/6, 1/6, 0), (5/6, 1/2, 0)^{**}, (1/2, 1/6, 1/3), (1/2, 1/2, 1/3)^{**},$ $(1/6, 1/6, 2/3), (1/6, 1/2, 2/3)^{**}, (2/3, 1/3, 2/3)$
	C	$(2/3, 0, 0)^*, (0, 1/3, 0), (2/3, 1/3, 0), (1/3, 0, 1/3)^*,$ $(2/3, 0, 1/3)^*, (0, 0, 2/3)^*, (1/3, 0, 2/3)^*, (0, 1/3, 2/3)$
	J	$(1/3, 0, 0)^*, (1/3, 1/3, 0), (0, 0, 1/3)^*, (0, 1/3, 1/3), (2/3, 0, 2/3)^*$
X, вакансии	M	$(1/6, 1/6, 1/6), (2/3, 0, 1/6)^*, (1/6, 1/3, 1/6), (2/3, 0, 1/2)^*,$ $(2/3, 1/3, 1/2), (0, 0, 5/6)^*, (0, 1/3, 5/6)$
	C	$(1/2, 1/6, 1/6), (1/2, 1/2, 1/6)^{**}, (5/6, 1/2, 1/6)^{**}, (1/6, 1/6, 1/2),$ $(1/6, 1/2, 1/2)^{**}, (1/2, 1/6, 1/2), (1/6, 1/2, 5/6)^{**}, (5/6, 1/2, 5/6)^{**}$
	J	$(1/6, 1/2, 1/6)^{**}, (5/6, 1/6, 1/2), (5/6, 1/2, 1/2)^{**},$ $(1/2, 1/6, 5/6), (1/2, 1/2, 5/6)^{**}$

Примечание. \* — Узлы в кристаллографических позициях 1(a); \*\* — узлы в кристаллографических позициях 1(b); остальные узлы находятся в позициях 2(c).

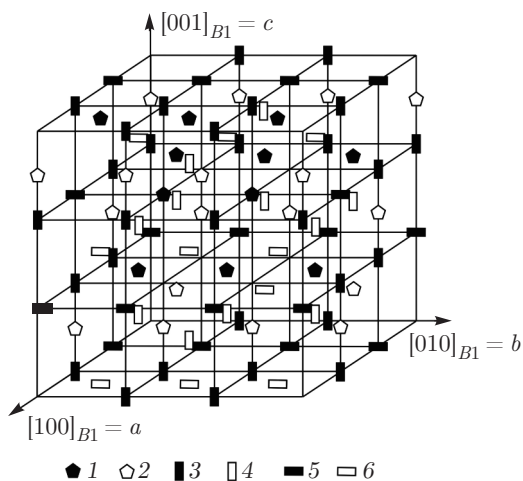


Рис. 8. Положение структурных вакансий в элементарной ячейке сверхструктуры  $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$  (пространственная группа  $P1m1$ ): 1, 2 — вакансии соответственно металлической и неметаллической подрешеток  $B1$ , принадлежащие только моноклинной сверхструктуре  $M_5X_{5mon}$  (группа M в таблице), 3, 4 — те же вакансии, но принадлежащие только кубической сверхструктуре  $M_5X_{5cub}$  (группа C в таблице), 5, 6 — вакансии соответственно металлической и неметаллической подрешеток  $B1$ , принадлежащие одновременно моноклинной  $M_5X_{5mon}$  и кубической  $M_5X_{5cub}$  сверхструктурам (группа J в таблице)

дует из неэквивалентности кристаллографических позиций  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  и  $M_5X_{5cub}$ . Например, вероятности нахождения вакансий во всех 6-кратных позициях  $f$  подрешетки металла сверхструктуры  $M_5X_{5cub}$  одинаковы [21–23]. Однако в сверхструкту-

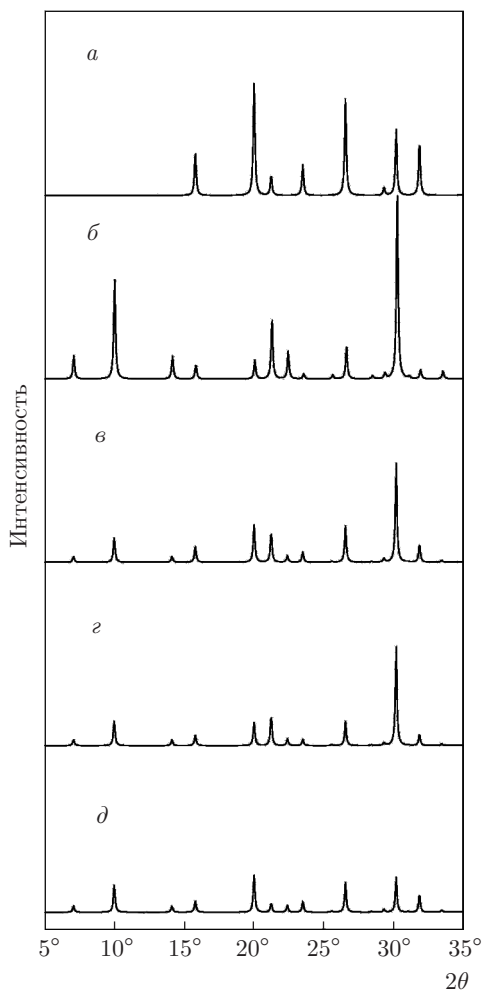
ре  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  данные позиции могут неравномерно заполняться вакансиями, в зависимости от того, принадлежат ли они только подрешетке вакансий сверхструктуры  $M_5X_{5cub}$  или являются общими с моноклинной сверхструктурой  $M_5X_{5mon}$ .

На рис. 9 показаны рентгенограммы, рассчитанные для сверхструктур  $M_5X_{5mon}$ ,  $M_5X_{5cub}$  и  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  при  $i = 0, 14/18$  и  $11/18$ . На рис. 10 для примера изображены вариации рентгенограммы для  $i = 11/18$  при различных вероятностях вакансий в чисто моноклинных, чисто кубических и общих вакансионных позициях. Отметим, что подбор параметров сверхструктуры, наиболее близких к экспериментальной рентгенограмме [15, 16], является практически неосуществимой задачей вследствие огромного множества их возможных комбинаций. Отметим лишь существенные параметры модели  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$ , влияющие на конкретное соотношение интенсивностей сверхструктурных рефлексов.

1. Вариант совмещения исходных сверхструктур  $M_5X_5$  в базисной структуре  $B1$ .

2. Конкретное соотношение между параметрами дальнего порядка  $\eta_{mon}$  и  $\eta_{cub}$  (области, изображенные на рис. 5).

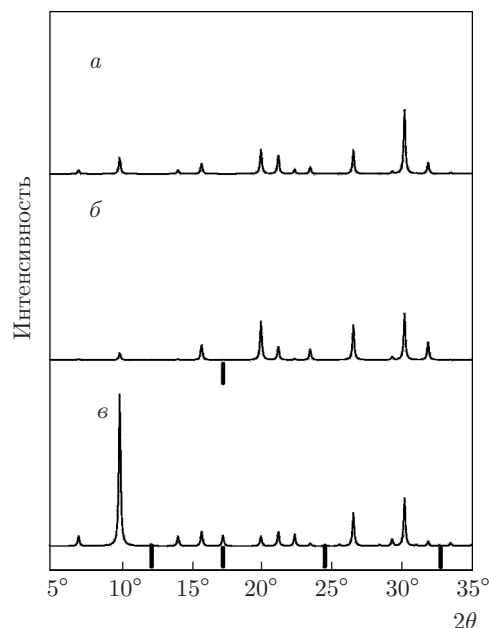
3. Нестехиометрия реальных образцов высокотемпературной фазы. Низкотемпературная фаза  $\alpha$ -TiO со сверхструктурой  $M_5X_{5mon}$  имеет узкую область гомогенности [8–10]. Область гомогенности высокотемпературной фазы точно неизвестна. Вероятно, она гораздо шире области гомогенности  $\alpha$ -TiO, а ее границы зависят от температуры [5, 7]. Образцы, исследованные в работах [15–20], имели



**Рис. 9.** Расчетные рентгенограммы сверхструктур  $M_5X_{5mon}$  (пространственная группа  $C2/m$ ) (а) и  $M_5X_{5cub}$  (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) (б), а также сверхструктуры  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  (пространственная группа  $P1m1$ ) при  $i = 11/18$  (в),  $i = 14/18$  (г) и  $i = 1$  (д). Рентгенограммы в, г и д рассчитаны для случая, когда вероятности нахождения вакансии в группах позиций  $M$  и  $C$  (таблица) равны 0.5. При  $i = 1$  группа  $J$  отсутствует, для в и г все позиции группы  $J$  вакантны. Период базисной структуры  $B1$  принят равным 418.2 пм, длина волны рентгеновского излучения  $\lambda = 154$  пм

состав  $TiO_{1.087}$ .

4. Асимметрия поведения вакансий в металлической и неметаллической подрешетках. В данной работе рассмотрен вариант, когда упорядочение вакансий в металлической и неметаллической подрешетках базисной кристаллической структуры происходит одинаково. При отклонении от стехиометрии нельзя исключать, что параметры дальнего порядка для подрешетки металла и подрешетки неметалла структуры  $B1$  принимают различные значения.



**Рис. 10.** Расчетные рентгенограммы сверхструктуры  $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$  при различных концентрациях вакансий  $v$  в группах вакансионных позиций  $M$ ,  $C$  и  $J$  (таблица): а —  $v_M = 0.5, v_C = 0.5, v_J = 1$ ; б —  $v_M = 0.8167, v_C = 0.3, v_J = 0.8167$ ; в —  $v_M = 0.8182, v_C = 0.8182, v_J = 0$ . Жирными штрихами отмечено положение сверхструктурных рефлексов, которые отсутствуют в исходной кубической сверхструктуре  $M_5X_{5cub}$ . Период базисной структуры  $B1$  принят равным 418.2 пм, длина волны рентгеновского излучения  $\lambda = 154$  пм

5. Частичное разупорядочение. При высоких температурах еще до того, как произойдет фазовый переход порядок–беспорядок, часть вакансий из подрешеток вакансий может перейти в подрешетку атомов, что дополнительно увеличит конфигурационную энтропию соединения.

6. Корреляционный ближний порядок [1–3] в частично разупорядоченной структуре. Вакансии в подрешетке атомов должны располагаться так, чтобы количество энергетически невыгодных атомо-вакансионных группировок было минимальным. Это может привести к неравенству вероятностей нахождения вакансий в различных кристаллографических позициях сверхструктуры и, как следствие, к изменению соотношения между интенсивностями сверхструктурных рефлексов [28, 29].

7. Неравенство вероятностей нахождения вакансий в различных группах узлов вакансионной подрешетки. В рассмотренных выше моделях вероятности нахождения вакансий в узлах, находящихся в пределах любой из групп  $M$ ,  $C$  и  $J$  (таблица), приняты равными. В действительности симметрия сверх-

структуры  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  допускает их неравенство. Например, если ограничиться только десятью значениями вероятностей для каждого из типов узлов вакансионной подрешетки, число возможных комбинаций вероятностей составит  $10^{58}$ , что делает невозможным рассмотрение даже этого отдельно взятого фактора при интерпретации экспериментальных дифракционных спектров высокотемпературной фазы.

Помимо сверхструктурных рефлексов, свойственных исходным сверхструктурам  $M_5X_{5mon}$  и  $M_5X_{5cub}$ , комбинированная сверхструктура  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  может давать собственные уникальные дифракционные отражения в том случае, если при фазовом переходе нарушается условие равномерного перемещения вакансий из  $M_5X_{5mon}$  в  $M_5X_{5cub}$  (рис. 10б и 10в), т.е. возникают флуктуации концентрации дефектов в группах узлов  $M$ ,  $C$  и  $J$ . Флуктуации могут быть обусловлены необходимостью минимизации энергетически невыгодных вакансионных группировок. Например, вакансии могут располагаться преимущественно в тех позициях, которые дают минимум энергетически невыгодных дивакансий металл–неметалл (рис. 7). При этом количество сверхструктурных отражений на дифрактограммах может быть различным. По данным анализа [23] рентгенограмма  $\beta$ -TiO действительно содержала три рефлекса малой интенсивности, которые не принадлежали сверхструктуре  $M_5X_{5cub}$ , однако их положение несколько отличается от положения дополнительных рефлексов на рис. 10б и 10в. Теоретически в области углов  $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$  возможно появление максимум четырех рефлексов, не принадлежащих  $M_5X_{5cub}$ . При этом помимо  $M_5X_{5cub}$  следует допустить образование других дополнительных сверхструктур, которые могут возникнуть как взамен  $M_5X_{5cub}$  при изменении температуры, так и сосуществовать вместе с ней. Возможные сверхструктуры типа  $M_5X_5$  рассмотрены в [30], в [31] проведен обзор сверхструктур других типов. Не исключено, что существует равновесная последовательность дополнительных сверхструктур, что также повлияет на вид дифракционных спектров соединения, подвергнутого различным режимам отжига и закалки.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрен новый тип дефектных кристаллических структур, которые образуются при суперпозиции частично разупорядоченных сверх-

структур в результате фазового перехода второго рода. Одна из исходных сверхструктур является сверхструктурой низкотемпературной упорядоченной фазы, а другая — дополнительной и служит для увеличения вклада конфигурационной энтропии в свободную энергию при повышении температуры.

Особенности рассмотренного структурного состояния подробно исследованы на примере высокотемпературной упорядоченной фазы монооксида титана  $\beta$ -TiO. Ее структура образована суперпозицией низкотемпературной моноклинной сверхструктуры  $M_5X_{5mon}$  (пространственная группа  $C2/m$  ( $A2/m$ )) и высокотемпературной кубической сверхструктуры  $M_5X_{5cub}$  (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ). Ранее считалось, что именно  $M_5X_{5cub}$  является самостоятельной сверхструктурой высокотемпературной фазы  $\beta$ -TiO. Поэтому предлагаемую структурную модель можно рассматривать как переходное состояние порядок–порядок. С другой стороны, термодинамические расчеты показали, что фазовый переход не может заканчиваться образованием  $M_5X_{5cub}$ , а структура переходного состояния при высоких температурах должна быть термодинамически равновесной.

Структуру переходного состояния можно рассматривать как самостоятельную сверхструктуру, для которой предложено обозначение  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$ , где индекс  $i$  учитывает увеличение количества позиций вакансионных подрешеток по сравнению со сверхструктурами типа  $M_5X_5$  и может принимать три значения: 1, 14/18 и 11/18 в зависимости от взаимного расположения исходных моноклинной и кубической сверхструктур  $M_5X_5$  в матрице базисной кристаллической структуры  $B1$  монооксида титана. Сверхструктура  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  обладает моноклинной симметрией и принадлежит к пространственной группе  $P1m1$ . Ее элементарная ячейка соответствует элементарной ячейке сверхструктуры  $M_5X_{5cub}$ . Базис включает 144 узла, из которых 36 узлов занимают однократные кристаллографические позиции  $a$ , столько же узлов — однократные позиции  $b$  и 72 узла — двукратные позиции  $c$ .

Дифрактограммы сверхструктур  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  и  $M_5X_{5cub}$  могут полностью совпадать по расположению сверхструктурных рефлексов, но различаются по их интенсивностям. Сверхструктура  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  обладает уникальным набором соотношений интенсивностей рефлексов, который не может быть получен в рамках модели кубической сверхструктуры  $M_5X_{5cub}$ . Помимо сверхструктурных рефлексов, свойственных исходным сверхструктурам  $M_5X_{5mon}$  и  $M_5X_{5cub}$ , комбинированная сверхструктура

$M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  может давать собственные уникальные дифракционные отражения в зависимости от конкретного распределения вероятностей нахождения вакансий в ее узлах.

По аналогии с монооксидом титана может быть проанализировано поведение структурных вакансий, атомов замещения или внедрения во множестве других соединений. Интерес представляют переходные состояния в сплавах и твердых растворах, для которых известны низкотемпературные и высокотемпературные упорядоченные фазы. Многие высокотемпературные упорядоченные фазы, возможно, представляют собой сочетания двух либо более сверхструктур, так как повышенные температуры предполагают некоторую долю беспорядка вследствие роста вклада конфигурационной энтропии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-02-00037).

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo (2001).
2. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, УрО РАН, Екатеринбург (2001).
3. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, Москва (2007).
4. M. D. Banus, M. D. Reed, and A. J. Strauss, *Phys. Rev. B* **5**, 2775 (1972).
5. J. L. Murray, and H. A. Wriedt, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **8**, 148 (1987).
6. A. A. Valeeva, A. A. Rempel, W. Sprengel et al., *Phys. Rev. B* **75**, 094107 (2007).
7. H. Okamoto, *J. Phase Equil. Diffus.* **32**, 473 (2011).
8. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons et al., *Nature* **210**, 934 (1966).
9. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons et al., *Acta Cryst.* **23**, 307 (1967).
10. D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons et al, in *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, ed. by L. Eyring and M. O'Keefe, North-Holland, Amsterdam (1970).
11. E. Hilti and F. Laves, *Naturwissenschaften* **55**, 131 (1968).
12. E. Hilti, *Naturwissenschaften* **55**, 130 (1968).
13. S. Möhr, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **620**, 1175 (1994).
14. S. Amano, D. Bogdanovski, H. Yamane et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 1652 (2016).
15. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **71**, 675 (2000).
16. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Неорганические материалы **37**, 716 (2001).
17. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, М. А. Müller et al., *Phys. Stat. Sol. B* **224**, R1 (2001).
18. А. А. Валеева, Г. Танг, А. И. Гусев и др., Письма в ЖЭТФ **77**, 28 (2003).
19. А. А. Валеева, Г. Танг, А. И. Гусев и др., ФТТ **45**, 84 (2003).
20. А. А. Валеева, А. И. Гусев, ФТТ **48**, 1598 (2006).
21. А. И. Гусев, А. А. Валеева, Письма в ЖЭТФ **96**, 400 (2012).
22. А. И. Гусев, ЖЭТФ **144**, 340 (2013).
23. A. I. Gusev, *J. Sol. St. Chem.* **199**, 181 (2013).
24. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, Письма в ЖЭТФ **97**, 712 (2013).
25. M. G. Kostenko, A. V. Lukoyanov, V. P. Zhukov, and A. A. Rempel, *Nanosystems: Phys., Chem., Math.* **5**, 540 (2014).
26. *International Tables for X-ray Crystallography*, v. A: Space Group Symmetry (ed. by T. Hahn), Springer, Dordrecht (2005).
27. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, Изв. РАН. Сер. Физ. **79**, 775 (2015).
28. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, Письма в ЖЭТФ **102**, 94 (2015).
29. М. Г. Костенко, С. В. Шарф, А. А. Ремпель, Изв. РАН. Сер. Физ. **81**, 402 (2017).
30. А. И. Гусев, ЖЭТФ **147**, 984 (2015).
31. А. И. Гусев, УФН **184**, 908 (2014).