

# Моноклинный упорядоченный субоксид ванадия $V_{14}O_6$

© Д.А. Давыдов, А.И. Гусев

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

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2008 г.)

Методами рентгеновской дифракции и симметричного анализа изучена моноклинная (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктура  $V_{14}O_6$ , образующаяся при атомно-вакансионном упорядочении тетрагонального твердого раствора кислорода в ванадии. Моноклинный субоксид  $V_{14}O_6$  наблюдается в синтезированных при 1770 К образцах оксида ванадия  $VO_{0.57}$ ,  $VO_{0.81}$  и  $VO_{0.86}$  и в образцах  $VO_y$  ( $0.87 \leq y \leq 0.98$ ), после синтеза дополнительно отожженных при температуре 1470 К. Установлено, что канал фазового перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием моноклинного субоксида  $V_{14}O_6$ , включает шесть сверхструктурных векторов, принадлежащих трем нелифшицевским звездам одного типа  $\{k_1\}$ . Рассчитана функция распределения атомов кислорода в моноклинной сверхструктуре  $V_{14}O_6$ . Показано, что смещения атомов V искажают объемно центрированную тетрагональную металлическую подрешетку, подготавливая формирование гранцентрированной кубической подрешетки и переход от субоксида  $V_{14}O_6$  к кубическому монооксиду ванадия со структурой  $B1$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00010а).

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

Система V–O по разным данным содержит от 21 до 25 соединений и фаз [1–3], большинство из которых оксиды с высоким (60 at.% и более) содержанием кислорода ( $V_nO_{2n-1}$  с  $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$  и 8,  $VO_2$ ,  $V_nO_{2n+1}$  с  $n = 2, 3$  и 7). Эти оксиды хорошо изучены, поскольку во многих из них наблюдаются фазовые переходы металл–изолятор. Оксиды ванадия, содержащие 60 at.% кислорода и более, как правило, не имеют областей гомогенности.

В отличие от них оксиды ванадия, содержащие менее 50–55 at.% кислорода, обладают широкими областями гомогенности и принадлежат к группе сильно нестехиометрических соединений [4,5]. Нестехиометрические оксиды ванадия граничат с твердым раствором кислорода в ванадии  $V(O)$ , называемым в литературе  $\beta$ -фазой. В нестехиометрических оксидах ванадия и в  $\beta$ -фазе атомы кислорода O и структурные вакансии  $\square$  (незаполненные узлы неметаллической подрешетки) образуют раствор замещения. Высокая концентрация вакансий является предпосылкой атомно-вакансионного упорядочения. Однако упорядочение нестехиометрических оксидных фаз ванадия изучено мало.

Представляет интерес упорядочение твердого раствора кислорода в ванадии, т.е.  $\beta$ -фазы, по составу близкой к  $V_2O$  ( $VO_{0.50}$ ). Первоначально предполагалось [6], что при упорядочении  $\beta$ -фазы образуется моноклинная сверхструктура  $V_2O$ , включающая 125 элементарных ячеек базисной тетрагональной структуры. Однако по данным [7–10] упорядочение атомов кислорода O и вакансий  $\square$  в тетрагональном твердом растворе  $V(O)$  приводит к образованию  $\gamma$ -фазы–упорядоченного субоксида  $V_{14}O_6$  ( $V_{14}O_6\square_8$ ). Формулу этого субоксида записывают также в виде  $V_7O_3$  ( $V_7O_3\square_4$ ) и

$V_2O_{1\pm x}$  [8,9]. Исследования [7–10] подтвердили моноклинную симметрию упорядоченного субоксида ванадия. Параметры элементарной ячейки моноклинного субоксида  $VO_{0.44}$  равны  $a_m = 0.9507$  nm,  $b_m = 0.2935$  nm,  $c_m = 0.7695$  nm и  $\beta_m = 90.84^\circ$  [8], а по данным [9] параметры элементарной ячейки субоксида  $VO_{0.47}$  следующие:  $a_m = 0.9501$  nm,  $b_m = 0.2936$  nm,  $c_m = 0.7753$  nm,  $\beta_m = 90.44^\circ$ . Согласно [8], моноклинный субоксид ванадия имеет область гомогенности от  $VO_{0.42}$  до  $VO_{0.54}$ , хотя по данным [9] верхней границе области гомогенности соответствует  $\sim VO_{0.49}$ . При большем содержании кислорода образцы являются двухфазными и наряду с субоксидом  $V_{14}O_6$  содержат кубический монооксид ванадия  $V_xO_z$ , в котором вакансии присутствуют и в металлической, и в кислородной подрешетках сразу. Авторы работ [8,9] предложили одинаковое размещение атомов в элементарной ячейке идеальной сверхструктуры  $V_{14}O_6$ , но приводят разные координаты. Разница в атомных координатах вызвана тем, что авторы [8] за начало координат выбрали позицию  $2(a)$  и поместили в нее атом ванадия, а в работе [9] в эту же позицию помещен атом кислорода; кроме того, в работах [8,9] направления оси  $a_m$  противоположены. Распределение атомов в сверхструктуре  $V_{14}O_6$ , предложенное в работе [10], отличается от описанного в работах [8,9]. Теоретический анализ превращения  $\beta$ -фаза  $VO_y \rightarrow \gamma$ -фаза  $V_{14}O_6$  никогда не проводился.

В настоящей работе впервые определен канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок, связанного с образованием сверхструктуры  $V_{14}O_6$ , найдено распределение атомов O и V в решетке идеальной сверхструктуры и на основе экспериментальных данных с учетом смещений установлены координаты

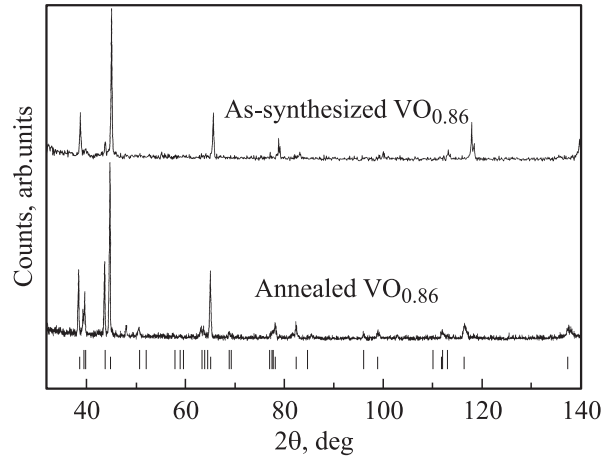
атомов в реальном упорядоченном субоксиде ванадия типа  $V_{14}O_6$ .

Образцы  $VO_y$  ( $0.43 \leq y \leq 1.11$ ) получены твердофазным спеканием смеси порошков гидрида  $VH_{1.5}$  и оксида  $V_2O_3$  в вакууме  $0.0013 \text{ Pa}$  ( $10^{-5} \text{ mm Hg}$ ) при температуре  $1770 \text{ K}$  в течение  $10 \text{ h}$  с промежуточным перетиранием продуктов спекания через  $5 \text{ h}$ . Затем синтезированные образцы  $VO_y$  с составами  $y = 0.43, 0.57, 0.86$  и  $0.96$  дополнительно отожгли в течение  $2 \text{ h}$  при температуре  $1470 \text{ K}$  с последующим быстрым охлаждением (закалкой) до температуры  $300 \text{ K}$ . Образец  $VO_{0.57}$  отжигали также при температуре  $1070 \text{ K}$  в течение  $1000 \text{ h}$  с последующей закалкой до  $300 \text{ K}$ . Образцы  $VO_{0.81}, VO_{0.87}, VO_{0.98}$  и  $VO_y$  с  $y > 0.98$  отжигали при медленном охлаждении от температуры синтеза  $1770$  до  $1070 \text{ K}$  со скоростью  $25 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ . Отжиг всех образцов проводили в кварцевых ампулах, вакуумированных до  $10^{-5} \text{ Pa}$ . Относительное содержание кислорода в образцах определяли методом термогравиметрии по величине привеса после полного окисления образца до высшего оксида  $V_2O_5$ .

Фазовый состав образцов и параметры кристаллической решетки различных фаз определяли методом рентгеновской дифракции на автодифрактометре ДРОН-УМ1. Дифракционные измерения проводили методом Брэгга–Брентано в  $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов  $2\theta$  от  $10$  до  $140^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$  и временем сканирования  $2 \text{ s}$  в точке. Окончательное уточнение структуры выполняли с помощью программного пакета GSAS [11]. Фон описывали полиномом Чебышева пятого порядка, а для описания профиля дифракционных отражений использовали функцию псевдо-Фойгта.

Рентгеновская дифракция показала, что в синтезированных образцах с содержанием кислорода  $y > 0.87$  присутствовал только кубический (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) монооксид ванадия, образец  $VO_{0.43}$  содержал только упорядоченную моноклинную субоксидную  $\gamma$ -фазу, а в образцах  $VO_{0.57}, VO_{0.81}$  и  $VO_{0.86}$  помимо кубического монооксида содержал упорядоченный моноклинный (пр. гр.  $C2/m$ ) субоксид ванадия  $V_{14}O_6$  в количестве  $86, 30$  и  $13 \text{ wt.}\%$  соответственно. Низкотемпературный отжиг привел к росту количества фазы  $V_{14}O_6$  в образцах  $VO_{0.81}$  и  $VO_{0.86}$  (рис. 1) и появлению этой же фазы в образцах  $VO_y$  ( $0.87 \leq y \leq 0.98$ ), которые до отжига содержали только кубический монооксид  $V_xO_z$ . Период решетки  $a_{B1}$  кубического монооксида ванадия после отжига образцов  $VO_y$  с  $y \leq 0.98$  увеличился. Тетрагональная (пр. гр.  $I4/mmm$ )  $\beta$ -фаза в синтезированных и отожженных образцах не обнаружена. Количество появившейся фазы  $V_{14}O_6$  составляло от  $\sim 33 \text{ wt.}\%$  в  $VO_{0.87}$  до  $\sim 20 \text{ wt.}\%$  в  $VO_{0.96}$  и  $\sim 3 \text{ wt.}\%$  в  $VO_{0.97}$ ; в образце  $VO_{0.57}$ , отожженном в течение  $1000 \text{ h}$ , количество  $\gamma$ -фазы достигло  $90 \text{ wt.}\%$ .

Означает ли наличие  $\gamma$ -фазы  $V_{14}O_6$  в образцах  $VO_{0.81}$  и  $VO_{0.86}$ , синтезированных при  $1770 \text{ K}$ , что ее образование начинается при этой температуре? После прекращения нагрева синтезированные образцы остывали вместе с печью, причем температура быстро снижалась

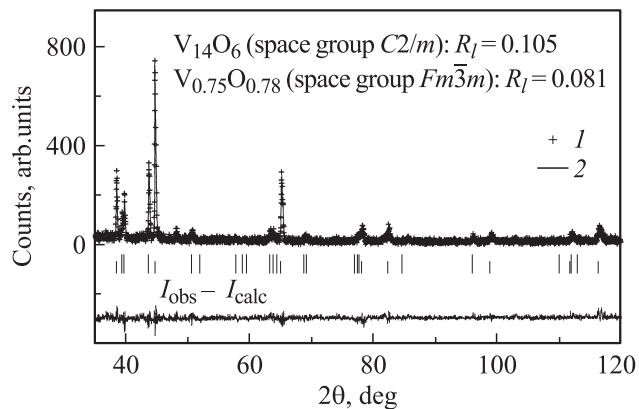


**Рис. 1.** Рентгенограммы образца  $VO_{0.86}$ : синтезированный образец  $VO_{0.86}$  содержал  $13 \text{ wt.}\%$  фазы  $V_{14}O_6$  и  $\sim 87 \text{ wt.}\%$  кубического монооксида ванадия  $V_xO_z$ ; после отжига при температуре  $1070 \text{ K}$  количество фазы  $V_{14}O_6$  выросло до  $\sim 32 \text{ wt.}\%$ . Длинные и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченного субоксида  $V_{14}O_6$  и кубического монооксида ванадия соответственно. Излучение  $CuK\alpha_{1,2}$ .

до  $\sim 1400\text{--}1500 \text{ K}$ , а дальнейшее остывание происходило в течение примерно  $2 \text{ h}$ . Таким образом, при остывании синтезированных образцов происходил их частичный отжиг. Наибольшая температура, от которой закачивали образцы в кварцевых ампулах, составляет  $1470 \text{ K}$ . После таких отжига и закалки содержание  $\gamma$ -фазы выросло в образцах  $VO_{0.81}$  и  $VO_{0.86}$ , а в образцах  $VO_y$  ( $0.87 \leq y \leq 0.98$ ) она появилась. Таким образом,  $\gamma$ -фаза в образцах  $VO_y$  возникает при температуре выше  $1470 \text{ K}$  и ниже  $1770 \text{ K}$ . С учетом точных условий синтеза и отжига можно полагать, что образование  $\gamma$ -фазы начинается при температуре  $\sim 1620 \text{ K}$ , которая на  $150\text{--}200 \text{ K}$  выше, чем предполагаемая в [2,3,12,13] температура ( $\sim 1430\text{--}1460 \text{ K}$ ).

Рост содержания или появление моноклинного субоксида  $V_{14}O_6$  после отжига образцов  $VO_y$  ( $0.81 \leq y \leq 0.98$ ) являются следствием перитектоидной реакции  $\beta\text{-фаза} + V_xO_z \rightarrow V_{14}O_6$ . Концентрация кислорода в моноклинном субоксиде  $V_{14}O_6$  меньше, чем в кубическом монооксиде ванадия, поэтому появление субоксида  $V_{14}O_6$  после отжига образцов сопровождается ростом содержания кислорода в монооксиде  $V_xO_z$  и, как следствие, увеличением периода решетки  $a_{B1}$  кубического монооксида.

Минимизация рентгенограммы отожженного образца  $VO_{0.86}$  (рис. 2) показала, что он содержит  $\sim 32 \text{ wt.}\%$  субоксида  $V_{14}O_6$  и  $\sim 68 \text{ wt.}\%$  кубического монооксида ванадия  $V_{0.75}O_{0.78}$ ; для субоксида  $V_{14}O_6$  фактор достоверности  $R_I = 0.105$ , для монооксида  $R_I = 0.081$ . Согласно уточнению рентгенограммы с помощью программы GSAS [11], параметры элементарной ячейки моноклинного (пр. гр.  $C2/m$ ) упорядоченного субоксида  $V_{14}O_6$  равны  $a_m = 0.95536(6) \text{ nm}$ ,  $b_m = 0.29184(2) \text{ nm}$ ,



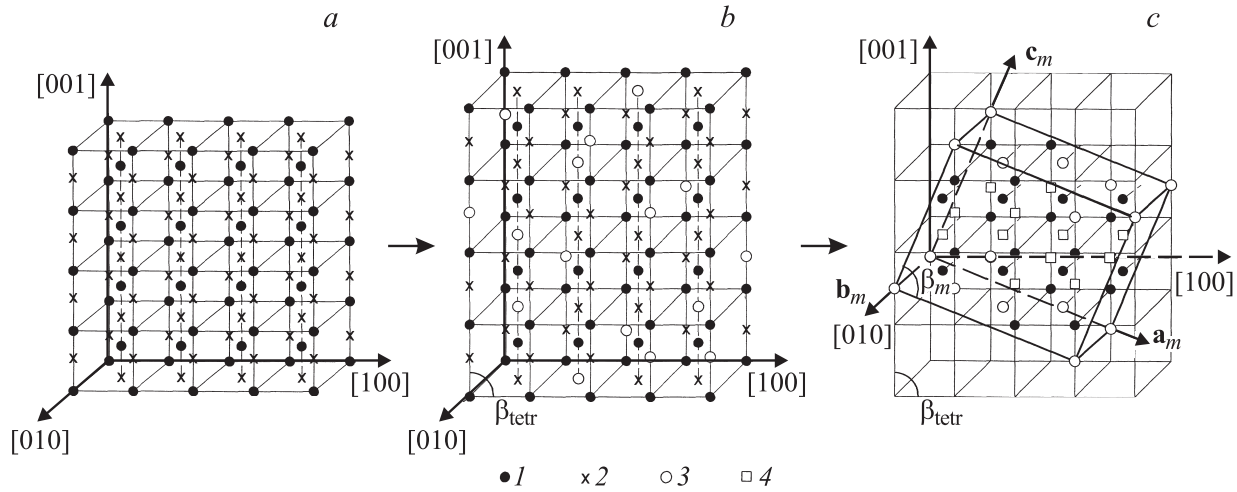
**Рис. 2.** Экспериментальная (1) и расчетная (2) рентгенограммы образца  $VO_{0.86}$ , отожженного при температуре 1070 К и содержащего  $\sim 32$  wt.% упорядоченного моноклинного (пр. гр.  $C2/m$ ) субоксида ванадия  $V_{14}O_6$  и  $\sim 68$  wt.% кубического (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) монооксида ванадия  $V_{0.75}O_{0.78}$ . Длинные и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченного субоксида  $V_{14}O_6$  и кубического монооксида ванадия соответственно. Внизу показана разность ( $I_{obs} - I_{calc}$ ) экспериментальной и расчетной рентгенограмм. Излучение  $CuK_{\alpha 1,2}$ .

$c_m = 0.77622(9)$  nm и  $\beta_m = 90.32(4)^\circ$ , что хорошо согласуется с данными [8,9]. Параметры элементарной ячейки этого же субоксида  $V_{14}O_6$ , найденные минимизацией рентгенограммы образца  $VO_{0.81}$ , почти такие же:  $a_m = 0.95538(7)$  nm,  $b_m = 0.29214(6)$  nm,  $c_m = 0.77690(2)$  nm и  $\beta_m = 90.26(4)^\circ$ . Параметры элементарной ячейки  $\gamma$ -фазы, содержащейся в образце  $VO_{0.57}$ , отожженном при 1070 К в течение 1000 h, равны  $a_m = 0.95431(0)$ ,  $b_m = 0.29347(8)$ ,  $c_m = 0.77019(0)$  и  $\beta_m = 89.69(2)^\circ$ . Малое различие параметров лежит в пределах ошибки определения. Но моноклинный субоксид имеет узкую область гомогенности [8,9], и различие параметров решетки может быть следствием отклонения его состава в изученных образцах от стехиометрического состава  $V_{14}O_6$  идеальной упорядоченной фазы. С учетом параметров решетки  $a \approx b = 0.299 - 0.292$  nm и  $c = 0.327 - 0.358$  nm базисной неупорядоченной тетрагональной  $\beta$ -фазы и геометрии моноклинной фазы  $V_{14}O_6$  трансляционные векторы элементарной ячейки  $V_{14}O_6$  равны  $\mathbf{a}_m = [3\ 0\ -1]_{bct}$ ,  $\mathbf{b}_m = [0\ 1\ 0]_{bct}$  и  $\mathbf{c}_m = [1\ 0\ 2]_{bct}$ . В идеальной моноклинной структуре  $V_{14}O_6$  атомы V занимают позицию  $2(d)$  с координатами  $(0, 1/2, 1/2)$  и три позиции  $4(i)$  с координатами  $(9/14, 0, 1/14)$ ,  $(11/14, 0, 9/14)$  и  $(13/14, 0, 3/14)$ , атомы O находятся в позициях  $2(a)$  с координатами  $(0, 0, 0)$  и  $4(i)$  с координатами  $(2/7, 0, 1/7)$ , а две позиции  $4(i)$  с координатами  $(6/7, 0, 3/7)$  и  $(4/7, 0, 2/7)$  вакантны. Положение элементарной ячейки идеального моноклинного (пр. гр.  $C2/m$ ) субоксида  $V_{14}O_6$  в базисной тетрагональной решетке показано на рис. 3.

Для понимания сверхструктуры  $V_{14}O_6$  обсудим, как искажается решетка ванадия при внедрении кислорода

и образования  $\beta$ -фазы (неупорядоченного твердого раствора кислорода в ванадии), какие позиции искаженной решетки занимают атомы кислорода.

Ванадий имеет объемно центрированную кубическую (ОЦК, пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) решетку (рис. 3, a), в которой на каждую элементарную ячейку приходится три октаэдрических междуузлия (или полтора междуузлия на один атом ванадия). Центры октаэдрических междуузлий, заполняющих весь объем ОЦК-решетки, совпадают или только с центрами граней, или только с серединами ребер ОЦК-элементарных ячеек. При образовании  $\beta$ -фазы (неупорядоченного твердого раствора кислорода в ванадии) металлическая ОЦК-решетка искажается и становится объемно центрированной тетрагональной (ОЦТ) с пространственной группой  $I4/mmm$ . Но угол  $\beta_{tet}$  между осями  $a$  и  $c$  немного отличается от  $90^\circ$ , поэтому более верно называть решетку псевдотетрагональной. В неупорядоченном твердом растворе октаэдрические междуузлия, в которых могут размещаться атомы кислорода O, также образуют ОЦТ-подрешетку с расстоянием  $d \geq (a^2/2 + c^2/4)^{1/2}$  между ближайшими атомами O ( $a \approx b$  и  $c$  — периоды тетрагональной решетки). Однако расстояния между центрами ближайших октаэдрических междуузлий меньше и равны  $(a^2/2)^{1/2}$  и  $(a^2/4 + c^2/4)^{1/2}$ . Это значит, что ближайшие атомы O заполняют октаэдрические междуузлия, центры которых смещены друг относительно друга не менее чем на вектор  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . Иначе говоря, если один атом кислорода находится в центре грани ОЦТ-ячейки, то ближайший к нему атом O расположен на расстоянии  $d = (a^2/2 + c^2/4)^{1/2}$  на середине ребра ОЦТ-ячейки (рис. 3, b). Эта система центров октаэдрических междуузлий тоже является ОЦТ и смещена относительно ОЦТ-подрешетки ванадия на вектор  $(1/2, 0, 0)$  (или  $(0, 1/2, 0)$  или  $(0, 0, 1/2)$ ) (рис. 3, b). Согласно [14–17], в сильно нестехиометрических соединениях  $MX_y$  ( $M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$ ;  $X = C, N, O$ ;  $y < 1.3$ ), включая оксидные фазы ванадия  $VO_y$  с  $y < 1.3$  [18,19], максимум электронной плотности в области перекрытия  $2p(X)$ - и  $d(M)$ -волновых функций смещен от атомов металла к атомам неметалла, причем наибольший перенос электронной плотности к неметаллическим атомам наблюдается в оксидах. Это значит, что кислород в  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазах ванадия ионизирован и заряжен отрицательно. Отталкивание отрицательно заряженных кислородных ионов не позволяет занимать им октаэдрические междуузлия, расположенные на минимальных расстояниях  $(a^2/2)^{1/2}$  и  $(a^2/4 + c^2/4)^{1/2}$  друг от друга. Таким образом, наблюдаемое заполнение октаэдрических междуузлий атомами кислорода обусловлено близкодействующими взаимодействиями. Между октаэдрическими междуузлиями подрешетки ванадия, расположенными указанным образом, появляются тетраэдрические пустоты. В результате на каждый атом V приходится только одно октаэдрическое междуузлие, и в пределе при заполнении всех таких октаэдрических междуузлий возможно образование монооксида ванадия VO ( $V_xO_z$ ). Это дает основание



**Рис. 3.** Объемно центрированная кубическая (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) решетка ванадия (a), объемно центрированная псевдотетрагональная (пр. гр.  $I4/mmm$ ) решетка  $\beta$ -фазы — неупорядоченного твердого раствора кислорода в ванадии V(O) (b) и положение идеальной моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) элементарной ячейки субоксида ванадия  $V_{14}O_6$  (c) в базисной объемно центрированной псевдотетрагональной решетке. 1 — атомы ванадия, 2 — октаэдрические междуузлия ОЦК-решетки ванадия и ОЦТ-решетки твердого раствора V(O), 3 — атомы кислорода, 4 — вакансии.

полагать, что наличие отмеченного ближнего порядка в расположении атомов кислорода играет важную роль в образовании оксидных фаз ванадия вплоть до кубического монооксида. Система октаэдрических междуузлий при ее частичном или полном заполнении является неметаллической подрешеткой соответствующей фазы.

Неупорядоченный тетрагональный твердый раствор V(O) кислорода в ванадии, или  $\beta$ -фаза, существует при температуре  $T > 800$  К и частичном заполнении кислорода октаэдрических междуузлий: согласно [2,3], максимальное содержание кислорода в однофазных образцах  $\beta$ -фазы достигает 25–28 at.%. Образование сверхструктуры  $V_{14}O_6$  (рис. 3, c) происходит при понижении температуры в результате перераспределения атомов кислорода по узлам неметаллической подрешетки.

Зная трансляционные векторы  $\mathbf{a}_m = [3\ 0\ -1]_{\text{bct}}$ ,  $\mathbf{b}_m = [0\ 1\ 0]_{\text{bct}}$  и  $\mathbf{c}_m = [1\ 0\ 2]_{\text{bct}}$  элементарной ячейки упорядоченной  $\gamma$ -фазы, можно найти векторы обратной решетки и далее сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок–порядок.

Векторы  $\mathbf{b}_i^*$  обратной решетки определяются через трансляционные векторы  $\mathbf{a}_i$  по формуле

$$\mathbf{b}_i^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \equiv \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k, \quad (1)$$

где  $i, j, k = 1, 2, 3$ ;  $\mathbf{a}_1 \equiv \mathbf{a}_m$ ,  $\mathbf{a}_2 \equiv \mathbf{b}_m$  и  $\mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{c}_m$ ;  $\mathbf{b}_1^* \equiv \mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}_2^* \equiv \mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{b}_3^* \equiv \mathbf{c}^*$ . Геометрически смешанное векторное произведение  $\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = V$  есть объем элементарной ячейки, построенной на векторах  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$ .

По расчету векторы обратной решетки упорядоченного субоксида равны  $\mathbf{a}^* = (2/7, 0, -1/7)$ ,  $\mathbf{b}^* = (0, -1, 0)$  и  $\mathbf{c}^* = (1/7, 0, 3/7)$ . Комбинирование и трансляция этих векторов показали, что в пер-

вой зоне Бриллюэна неупорядоченной базисной объемно центрированной тетрагональной неметаллической подрешетки находятся шесть неэквивалентных сверхструктурных векторов. Они принадлежат трем нелифшицевским восьмилучевым звездам  $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$ ,  $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$  и  $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$  одного типа  $\{\mathbf{k}_1\}$ . Для звезды  $\{\mathbf{k}_1\}$  ОЦТ-решетки вектор-представитель имеет вид  $\mathbf{k}_1^{(1)} = \nu \mathbf{b}_2 + \mu(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)$ , где  $\mathbf{b}_1 = (0, \pi/a, \pi/c)$ ,  $\mathbf{b}_2 = (\pi/a, 0, \pi/c)$  и  $\mathbf{b}_3 = (\pi/a, \pi/a, 0)$  — структурные векторы обратной решетки базисной тетрагональной фазы [20]. Звезды, которым принадлежат сверхструктурные векторы, различаются только длиной лучей, т.е. численными значениями текущих параметров  $\nu$  и  $\mu$ . Звезда  $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$  имеет параметры  $\nu_1 = 2/7$  и  $\mu_1 = -1/7$ , для звезды  $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$   $\nu_2 = 1/7$  и  $\mu_2 = 3/7$ ; звезда  $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$  имеет самые длинные лучи, поскольку  $\nu_3 = 4/7$  и  $\mu_3 = -2/7$ . Шесть сверхструктурных векторов, образующих канал перехода беспорядок–порядок  $\beta$ -фаза  $VO_y \rightarrow \gamma$ -фаза  $V_{14}O_6$ , соответствуют лучам  $\mathbf{k}_{1-1}^{(1)} = 2\mathbf{b}_2/7 - (\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/7 = \mathbf{c}^* = (1/7, 0, 3/7)$  и  $\mathbf{k}_{1-1}^{(2)} = -\mathbf{k}_{1-1}^{(1)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$ , лучам  $\mathbf{k}_{1-2}^{(1)} = \mathbf{b}_2/7 + 3(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/7 = 2\mathbf{a}^* = (4/7, 0, -2/7)$  и  $\mathbf{k}_{1-2}^{(2)} = -\mathbf{k}_{1-2}^{(1)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$  и лучам  $\mathbf{k}_{1-3}^{(1)} = 4\mathbf{b}_2/7 - 2(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/7 = 2\mathbf{c}^* = (2/7, 0, 6/7)$  и  $\mathbf{k}_{1-3}^{(2)} = -\mathbf{k}_{1-3}^{(1)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$ . Наличие в канале перехода лучей нескольких нелифшицевских звезд однозначно указывает на первый род обсуждаемого фазового перехода  $\beta$ -фаза  $VO_y \rightarrow \gamma$ -фаза  $V_{14}O_6$ . Заметим, что до сих пор в литературе никогда не был описан фазовый переход беспорядок–порядок, в котором искажение симметрии происходит по нескольким звездам одного типа. Переходы же беспорядок–порядок, происходящие с участием разных звезд волновых векто-

ров, — довольно обычное явление в нестехиометрических соединениях, таких переходов известно не менее десяти [4,5,21].

В неупорядоченном состоянии атомы однородно распределены по всем узлам  $\mathbf{r} = (x_1, y_1, z_1)$  своей подрешетки, поэтому вероятность нахождения атома данного сорта в любом узле  $\mathbf{r}$  равна  $n(\mathbf{r}) = y$ , т.е. относительной доле узлов подрешетки, занятых этими атомами. При переходе беспорядок–порядок однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки неупорядоченной фазы испытывает пространственно-периодическую модуляцию  $\Delta n(\mathbf{r})$ , в результате чего образуется упорядоченная фаза. Эта модуляция есть отклонение вероятности  $n(\mathbf{r})$  от ее значения  $y$  в случае неупорядоченного (статического) распределения, т.е.  $\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - y$ . Согласно [22], модуляцию можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн. Волновыми векторами этих концентрационных волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал фазового перехода беспорядок–порядок. С учетом этого в методе статических концентрационных волн [22] вероятность нахождения атома данного сорта на узле  $\mathbf{r}$  равна  $n(\mathbf{r}) = y + \Delta n(\mathbf{r})$  и выражается в виде функции распределения

$$n(\mathbf{r}) = y + \frac{1}{2} \sum_s \sum_{j \in s} \eta_s \gamma_s \left[ \exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) \right], \quad (2)$$

где второе слагаемое есть модуляция  $\Delta n(\mathbf{r})$ ;  $\eta_s$  — параметр дальнего порядка, соответствующий звезде  $\{\mathbf{k}_s\}$ ;  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  — сверхструктурный вектор  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$ , порождающий плоскую статическую концентрационную волну;  $\eta_s \gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  — амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны соответственно. Легко видеть, что число разных значений функции распределения на единицу больше числа параметров дальнего порядка.

В неупорядоченном твердом растворе кислорода в ванадии V(O) решеткой Изинга, в которой может происходить атомно-вакансионное упорядочение, является ОЦТ-подрешетка кислорода. Векторы, определяющие положение узлов упорядочивающейся неметаллической ОЦТ-подрешетки, имеют вид

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a} + y_1 \mathbf{b} + z_1 \mathbf{c}, \quad (3)$$

где  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$  — основные трансляции базисной ОЦТ-решетки в направлениях [100], [010] и [001], причем  $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = a$ ,  $|\mathbf{c}| = c$ ;  $x_1, y_1, z_1$  — координаты узлов неметаллической ОЦТ-подрешетки. Трех звездам  $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$ ,  $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$  и  $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$ , лучи которых образуют канал перехода беспорядок–порядок, соответствуют параметры дальнего порядка  $\eta_{1-1}$ ,  $\eta_{1-2}$  и  $\eta_{1-3}$ .

Решение уравнения (2) предполагает определение не только параметров дальнего порядка  $\eta_s$ , соответствующих звездам  $\{\mathbf{k}_s\}$ , но также коэффициентов

$\gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)}) \equiv \gamma_s^{(j)}$ . С учетом (2), (3) и сверхструктурных векторов, образующих канал перехода, функцию распределения атомов углерода в упорядоченном моноклинном (пр. гр.  $C2/m$ ) субоксиде ванадия V<sub>14</sub>O<sub>6</sub> можно записать в виде

$$\begin{aligned} n_O(x_1, y_1, z_1) = & y \\ & + (\eta_{1-1} \gamma_{1-1} / 2) \{ \exp(i\varphi_{1-1}^{(1)}) \exp[-i2\pi(x_1 + 3z_1)/7] \\ & + \exp(-i\varphi_{1-1}^{(1)}) \exp[i2\pi(x_1 + 3z_1)/7] \\ & + \exp(i\varphi_{1-1}^{(2)}) \exp[i2\pi(x_1 + 3z_1)/7] \\ & + \exp(-i\varphi_{1-1}^{(2)}) \exp[-i2\pi(x_1 + 3z_1)/7] \} \\ & + (\eta_{1-2} \gamma_{1-2} / 2) \{ \exp(i\varphi_{1-2}^{(1)}) \exp[-i2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] \\ & + \exp(-i\varphi_{1-2}^{(1)}) \exp[i2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] \\ & + \exp(i\varphi_{1-2}^{(2)}) \exp[i2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] \\ & + \exp(-i\varphi_{1-2}^{(2)}) \exp[-i2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] \} \\ & + (\eta_{1-3} \gamma_{1-3} / 2) \{ \exp(i\varphi_{1-3}^{(1)}) \exp(-i2\pi(2x_1 + 6z_1)/7) \\ & + \exp(-i\varphi_{1-3}^{(1)}) \exp[i2\pi(2x_1 + 6z_1)/7] \\ & + \exp(i\varphi_{1-3}^{(2)}) \exp[i2\pi(2x_1 + 6z_1)/7] \\ & + \exp(-i\varphi_{1-3}^{(2)}) \exp[-i2\pi(2x_1 + 6z_1)/7] \}. \end{aligned} \quad (4)$$

Заменяя в (4)  $\gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)})$  на  $\gamma_s^{(j)}$  и переходя к тригонометрической форме записи уравнения (4), получим

$$\begin{aligned} n_O(x_1, y_1, z_1) = & y + \eta_{1-1} \{ \gamma_{1-1}^{(1)} \cos[2\pi(x_1 + 3z_1)/7] \\ & + \gamma_{1-1}^{(2)} \sin[2\pi(x_1 + 3z_1)/7] \} \\ & + \eta_{1-2} \{ \gamma_{1-2}^{(1)} \cos[2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] \\ & + \gamma_{1-2}^{(2)} \sin[2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] \} \\ & + \eta_{1-3} \{ \gamma_{1-3}^{(1)} \cos[2\pi(2x_1 + 6z_1)/7] \\ & + \gamma_{1-3}^{(2)} \sin[2\pi(2x_1 + 6z_1)/7] \}. \end{aligned} \quad (5)$$

Дальнейший расчет функции распределения, описывающей сверхструктуру V<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, сводится к определению численных значений коэффициентов  $\gamma_s^{(j)}$  таким образом, чтобы полностью упорядоченному состоянию субоксида V<sub>14</sub>O<sub>6</sub> соответствовали параметры дальнего порядка, равные единице, т.е.  $\eta_{1-1} = \eta_{1-2} = \eta_{1-3} = 1$ . При этом условии функция распределения  $n_O(x_1, y_1, z_1)$  на всем множестве узлов идеальной упорядоченной подрешетки принимает только два разных значения: 1 на узлах, занятых атомами кислорода, и 0 на вакантных узлах.

**Таблица 1.** Идеальный моноклинный (пр. гр. № 12– $C2/m(C_{2h}^3)$ ) упорядоченный субоксид  $V_{14}O_6$ :  $\mathbf{a} = \langle 3\ 0\ -1 \rangle_{\text{bct}}$ ,  $\mathbf{b} = \langle 0\ 1\ 0 \rangle_{\text{bct}}$ ,  $\mathbf{c} = \langle 1\ 0\ 2 \rangle_{\text{bct}}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в базисной неупорядоченной тетрагональной структуре (по рис. 3, с)			Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения атомов кислорода $n_O(x_1, y_1, z_1)^*$
		$x/a_{\text{bct}}$	$y/a_{\text{bct}}$	$z/a_{\text{bct}}$	$x/a_m$	$y/b_m$	$z/c_m$	
O1	2(a)	0	0	0	0	0	0	$n_{1(O)} = y + \gamma_{1-1}^{(1)}\eta_{1-1} + \gamma_{1-2}^{(1)}\eta_{1-2} + \gamma_{1-3}^{(1)}\eta_{1-3}$
O2	4(i)	1	0	0	2/7	0	1/7	$n_{2(O)} = y + \cos(2\pi/7)\gamma_{1-1}^{(1)}\eta_{1-1} - \cos(\pi/7)\gamma_{1-2}^{(1)}\eta_{1-2} - \cos(3\pi/7)\gamma_{1-3}^{(1)}\eta_{1-3}$
O3 (вакансия)	4(i)	3	0	0	6/7	0	3/7	$n_{3(O)} = y - \cos(\pi/7)\gamma_{1-1}^{(1)}\eta_{1-1} - \cos(3\pi/7)\gamma_{1-2}^{(1)}\eta_{1-2} + \cos(2\pi/7)\gamma_{1-3}^{(1)}\eta_{1-3}$
O4 (вакансия)	4(i)	2	0	0	4/7	0	2/7	$n_{4(O)} = y - \eta_{1-1}/7 - \eta_{1-2}/7 - \eta_{1-3}/7$
V1	2(d)	1/2	1/2	1	0	1/2	1/2	
V2	4(i)	2	0	-1/2	9/14	0	1/14	
V3	4(i)	3	0	1/2	11/14	0	9/14	
V4	4(i)	3	0	-1/2	13/14	0	3/14	

$$* \gamma_{1-1}^{(1)} = 1/[7 \cos(3\pi/7)], \gamma_{1-2}^{(1)} = -1/[7 \cos(2\pi/7)], \gamma_{1-3}^{(1)} = 1/[7 \cos(\pi/7)].$$

Для определения коэффициентов  $\gamma_s^{(j)}$  нужно рассчитать значения функции распределения (5) на 14 узлах неметаллической подрешетки, входящих в элементарную ячейку упорядоченной фазы. Проведенный расчет показал, что коэффициенты  $\gamma_{1-1}^{(2)}$ ,  $\gamma_{1-2}^{(2)}$  и  $\gamma_{1-3}^{(2)}$  равны нулю. С учетом этого оказывается, что достаточно рассмотреть значения функции распределения только на четырех узлах, соответствующих четырем разным кристаллографическим позициям (табл. 1). В сверхструктуре  $V_{14}O_6$  это занятый атомом кислорода узел, находящийся в позиции (a), занятый атомом O узел, располагающийся в позиции (i), и два вакантных узла, находящихся в позициях (i). В базисной ОЦТ-структуре эти узлы имеют следующие координаты  $(x_1, y_1, z_1)$ : (000), (100), (300) и (200) соответственно (рис. 3, с, табл. 1). Последовательно подставляя в уравнение (5) координаты этих узлов, получим систему из четырех независимых уравнений

$$\begin{cases} y + \gamma_{1-1}^{(1)} + \gamma_{1-2}^{(1)} + \gamma_{1-3}^{(1)} = 1, \\ y + \cos(2\pi/7)\gamma_{1-1}^{(1)} - \cos(\pi/7)\gamma_{1-2}^{(1)} - \cos(3\pi/7)\gamma_{1-3}^{(1)} = 1, \\ y - \cos(\pi/7)\gamma_{1-1}^{(1)} - \cos(3\pi/7)\gamma_{1-2}^{(1)} + \cos(2\pi/7)\gamma_{1-3}^{(1)} = 0, \\ y - \cos(3\pi/7)\gamma_{1-1}^{(1)} + \cos(2\pi/7)\gamma_{1-2}^{(1)} - \cos(\pi/7)\gamma_{1-3}^{(1)} = 0. \end{cases} \quad (6)$$

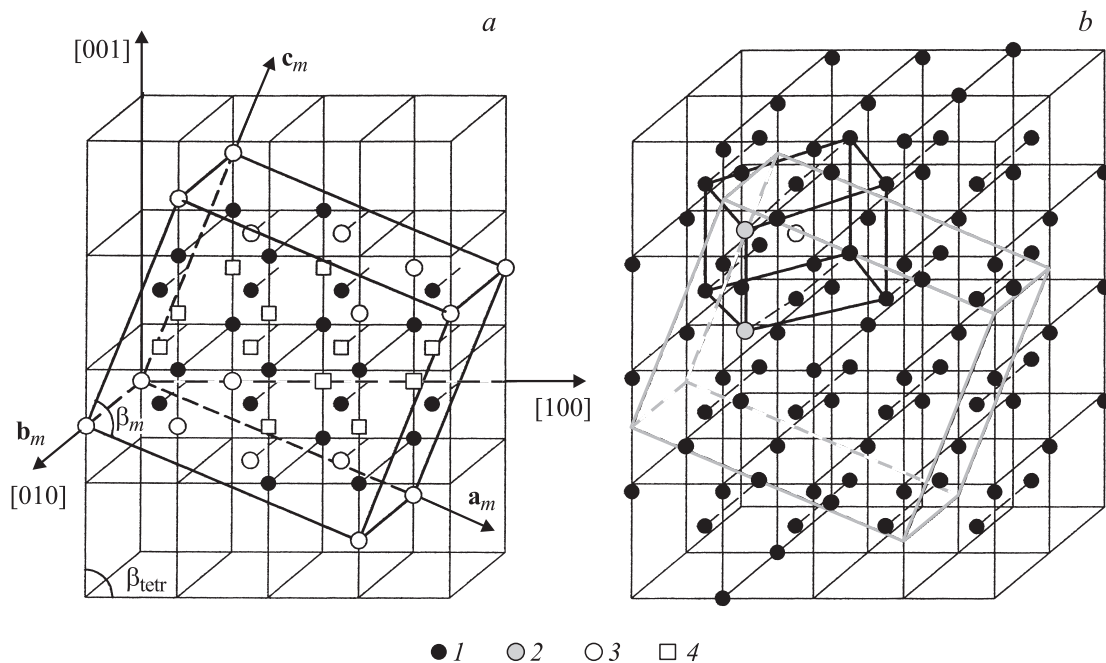
Система уравнений (6) позволяет однозначно определить состав  $y$  идеальной полностью упорядоченной фазы субоксида ванадия и коэффициенты  $\gamma_s^{(j)}$  и имеет следующее решение:  $y = 3/7$ ,  $\gamma_{1-1}^{(1)} = 1/[7 \cos(3\pi/7)]$ ,  $\gamma_{1-2}^{(1)} = -1/[7 \cos(2\pi/7)]$ ,  $\gamma_{1-3}^{(1)} = 1/[7 \cos(\pi/7)]$ . Таким образом, решение системы уравнений (6) дает стехиометрический состав упорядоченной фазы  $VO_{3/7} \equiv V_{14}O_6$ ,

что согласуется с литературными данными [7,9,10]. В соответствии с найденным решением функция распределения атомов кислорода в моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуре типа  $V_{14}O_6$  с любой степенью порядка имеет вид

$$\begin{aligned} n_O(x_1, y_1, z_1) = & y + \frac{\eta_{1-1}}{7 \cos(3\pi/7)} \cos[2\pi(x_1 + 3z_1)/7] \\ & - \frac{\eta_{1-2}}{7 \cos(2\pi/7)} \cos[2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] \\ & + \frac{\eta_{1-3}}{7 \cos(\pi/7)} \cos[2\pi(2x_1 + 6z_1)/7]. \end{aligned} \quad (7)$$

При произвольной величине параметров дальнего порядка  $\eta$  функция распределения (3) принимает четыре разных значения (табл. 1). При максимальной величине параметров дальнего порядка  $\eta_{1-1} = \eta_{1-2} = \eta_{1-3} = 1$  четыре значения функции (7) вырождаются в два:  $n_{1(O)} = n_{2(O)} = 1$  и  $n_{3(O)} = n_{4(O)} = 0$ .

Точечная группа симметрии  $2/m(C_{2h})$  моноклинного субоксида  $V_{14}O_6$  включает четыре элемента симметрии  $h_1, h_4, h_{25}$  и  $h_{28}$ , а в точечную группу  $4/mmm(D_{4h})$  базисной тетрагональной неупорядоченной  $\beta$ -фазы  $V(O)$  входят 16 элементов  $h_1-h_4, h_{13}-h_{16}, h_{25}-h_{28}$  и  $h_{37}-h_{40}$  [4,5,20], поэтому поворотное снижение симметрии равно 4. Понижение трансляционной симметрии равно отношению объемов элементарных ячеек упорядоченной и неупорядоченной фаз или отношению количества узлов в этих ячейках. При переходе от неупорядоченного тетрагонального твердого раствора кислорода в ванадии  $V(O)$  к моноклинному субоксиду  $V_{14}O_6$  объем элементарной ячейки увеличивается в 7 раз, поэтому понижение трансляционной симметрии равно 7.



**Рис. 4.** Элементарная ячейка упорядоченного моноклинного (пр. гр.  $C2/m$ ) субоксида ванадия  $V_{14}O_6$ . *a* — идеальная ячейка, *b* — размещение атомов V с учетом их смещений в реальной решетке субоксида  $V_{14}O_6$ . В реальной решетке субоксида выделена ячейка сильно искаженной формирующейся ГЦК-подрешетки ванадия с атомом кислорода в центре октаэдрического междуузлия. 1 — атомы ванадия, 2 — атомы ванадия, находящиеся за пределами объемно центрированной тетрагональной решетки, 3 — атомы кислорода, 4 — вакансии.

Общее понижение симметрии  $N$  равно произведению поворотного понижения симметрии на понижение трансляционной симметрии, т.е. отношению  $n(G)/n(G_D)$ , где  $n(G)$  и  $n(G_D)$  — порядок пространственной группы  $G$  высокосимметричной неупорядоченной фазы и порядок пространственной группы  $G_D$  низкосимметричной упорядоченной фазы соответственно. С учетом этого в переходе  $\beta$ -фаза  $VO_y$  (пр. гр.  $I4/mmm$ )  $\rightarrow$   $\gamma$ -фаза  $V_{14}O_6$  (пр. гр.  $C2/m$ ) общее понижение симметрии  $N = 28$ .

**Таблица 2.** Реальная структура моноклинного (пр. гр.  $C2/m(C_{2h}^3)$ ) упорядоченного субоксида  $V_{14}O_{6.16}$ , содержащегося в образце  $VO_{0.86}$ , отожженном в течение 2 h при 1070 K, с учетом смещений атомов ванадия и кислорода:  $a_m = 0.95536(6)$  nm,  $b_m = 0.29184(2)$  nm,  $c_m = 0.77622(9)$  nm,  $\beta_m = 90.32(4)^\circ$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в упорядоченной структуре			Степень заполнения
		$x/a_m$	$y/b_m$	$z/c_m$	
O1	2(a)	0	0	0	1
O2	4(i)	0.288	0	0.136	1
O3 (вакансия)	4(i)	6/7	0	3/7	0.02
O4 (вакансия)	4(i)	4/7	0	2/7	0.02
V1	2(d)	0	1/2	1/2	1
V2	4(i)	0.653	0	0.041	1
V3	4(i)	0.796	0	0.613	1
V4	4(i)	0.939	0	0.184	1

Выполненное уточнение кристаллической структуры  $\gamma$ -фазы в отожженном при 1070 K образце  $VO_{0.86}$  показало, что в изученном моноклинном субоксиде небольшое количество атомов кислорода размещается на позициях 4(i) с координатами  $(6/7, 0, 3/7)$  и  $(4/7, 0, 2/7)$ , тогда как в идеальной упорядоченной структуре эти позиции вакантны. В соответствии с этим изученный субоксид имеет состав  $V_{14}O_{6.16}$  ( $VO_{0.44}$ ) (табл. 2). Моноклинная  $\gamma$ -фаза, содержащаяся в образце  $VO_{0.57}$ , отожженном при 1070 K в течение 1000 h, имеет состав  $V_{14}O_{6.48}$  ( $VO_{0.46}$ ) и в ней степень заполнения позиций 4(i) с координатами  $(6/7, 0, 3/7)$  и  $(4/7, 0, 2/7)$  еще выше и достигает 0.06. В реальной структуре моноклинного субоксида атомы V, занимающие позиции 4(i), заметно смещены (табл. 2). Смещения атомов кислорода в позициях 4(i) с идеальными координатами  $(2/7, 0, 1/7)$  примерно в 5 раз меньше смещений атомов ванадия (табл. 2). Величины относительных атомных смещений вдоль осей  $a_m$  и  $c_m$  моноклинной элементарной ячейки соответственно равны  $\pm\delta$  и  $\mp 3\delta$ , где  $\delta = 0.01$ . Соотношение величины моноклинных смещений таково, что в базисной ОЦТ-решетке атомы ванадия смещаются только вдоль оси  $c_{\text{бст}} \equiv [001]_{\text{бст}}$ . Найденное направление смещений атомов ванадия совпадает с направлением смещений, установленным в работе [8], и противоположно направлению смещений для позиций ванадия с координатами  $(9/14, 0, 1/14)$  и  $(13/14, 0, 3/14)$ , которое предложено в работе [9]. Для уточнения величины и направления смещений нужно провести дополнительное нейтрографическое исследование структуры моноклин-

ного субоксида  $V_{14}O_6$ . Заметим, что установленные в настоящей работе атомные смещения искажают ОЦТ-подрешетку атомов ванадия так, что подготавливают ее превращение в гранецентрированную кубическую (ГЦК) подрешетку (рис. 4). Это искажение металлической подрешетки вместе с увеличением степени заполнения октаэдрических междуузлий атомами кислорода приводит к превращению субоксида  $V_{14}O_6$  в кубический монооксид ванадия  $V_xO_z$  со структурой  $B1$ .

Полученные результаты могут быть использованы для уточнения положения фазовых границ на диаграмме системы  $V-O$  в области между моноклинным субоксидом  $V_{14}O_6$  и кубическим монооксидом  $V_xO_z$  ванадия.

## Список литературы

- [1] H.A. Wriedt. Bull. Alloy Phase Diagrams **10**, 3, 271 (1989).
- [2] H.A. Wriedt. In: Phase diagrams of binary vanadium alloys / Ed. J.F. Smith. ASM International, Materials Park, OH, USA (1989) p. 175.
- [3] Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. Машиностроение, М. (2001). Т. 3. С. 715.
- [4] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides. Springer, Berlin-Heidelberg-N.Y.-London (2001). 607 p.
- [5] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [6] S. Westman. Acta Chem. Scand. **17**, 3, 749 (1963).
- [7] M. Cambini, G. Pellergini, S. Amelinckx. Mater. Res. Bull. **6**, 9, 791 (1971).
- [8] K. Hiraga, M. Hirabayashi. J. Solid State Chem. **14**, 3, 219 (1975).
- [9] Л.Н. Галкин, В.В. Вавилова, Л.Е. Фыкин. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **13**, 10, 1839 (1977).
- [10] М.П. Арбузов, Н.Т. Бугайчук, Б.В. Хаенко. Докл. АН УССР. Сер. А **4**, 307 (1979).
- [11] A.C. Larson, R.B. von Dreele. General structure analysis system (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. Los Alamos (2004). 231 p.
- [12] J. Stringer. J. Less-Comm. Met. **8**, 1, 1 (1965).
- [13] D.G. Alexander, O.N. Carlson. Metallurgical Trans. **2**, 2805 (1971).
- [14] P. Marksteiner, P. Weinberger, A. Neckel, R. Zeller, P.H. Dederichs. Phys. Rev. B **33**, 2, 812 (1986).
- [15] В.А. Губанов, А.Л. Ивановский, М.В. Ръжков. Квантовая химия в материаловедении. Наука, М. (1987). 336 с.
- [16] K. Schwarz. Critical Reviews in the Solid State and Mater. Sci. **13**, 3, 211 (1987).
- [17] G. Hobiger, P. Herzig, R. Eibler, F. Schalapansky, A. Neckel. J. Phys.: Cond. Matter **2**, 20, 4595 (1990).
- [18] L.F. Mattheis. Phys. Rev. B **5**, 2, 290 (1972).
- [19] F. Kutzler, D.E. Ellis. Phys. Rev. B **29**, 10, 6890 (1984).
- [20] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986). 368 с.
- [21] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Status Solidia A **135**, 1, 15 (1993).
- [22] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.