Письма в ЖЭТФ, том 101, вып. 4, с. 276 – 281 © 2015 г. 25 февраля

In situ исследование атомно-вакансионного упорядочения в монооксиде титана стехиометрического состава методом магнитной восприимчивости

А. А. Валеева[+*1)], *С. З. Назарова*[+], *А. А. Ремпель*[+*]

[+]*Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия*

[*]*Уральский федеральный университет им. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 10 сентября 2014 г.
После переработки 23 декабря 2014 г.

С помощью метода магнитной восприимчивости проведено *in situ* температурное исследование изменения степени дальнего порядка в монооксиде титана стехиометрического состава. Измерения проведены на отожженном и закаленном монооксидах титана в интервале температур от 300 до 1200 К. Обнаружено, что величина степени дальнего порядка зависит от режима и температуры отжига исходных образцов. Степень дальнего порядка в процессе измерения магнитной восприимчивости увеличивается от 0.21 до 1.00, причем чем больше величина степени дальнего порядка, тем меньше величина магнитной восприимчивости. Кроме того, параметр дальнего порядка понижается при увеличении температуры выше 1200 К. При достижении температуры перехода порядок–беспорядок он резко уменьшается до нуля. Согласно результатам данной работы критический параметр дальнего порядка равен 0.21, а температура неравновесного перехода беспорядок–порядок составляет около 1073 К.

DOI: 10.7868/S0370274X15040098

Введение. Монооксид титана TiO_y с базисной кубической (типа B1) структурой – исключительное соединение, обладающее следующим уникальным свойством. Имея широкую область гомогенности от $TiO_{0.70}$ до $TiO_{1.25}$, монооксид титана содержит одновременно от 10 до 15 ат. % структурных вакансий в каждой из подрешеток [1–4]. Структурные вакансии в монооксиде титана являются равновесными. Они формируются в процессе синтеза при высоких температурах в вакууме. Кроме того, структурные вакансии как неотъемлемая часть структуры играют важную роль в ее стабилизации и изменении ее свойств. Наличие огромного количества структурных вакансий в двух подрешетках одновременно [5] обусловливает особенности изменения степени порядка и фазовых переходов в этом нестехиометрическом соединении.

Исследования фазовых превращений в нестехиометрических соединениях актуальны, поскольку варьирование концентрации вакансий в подрешетках и их распределение по узлам меняют не только кристаллическую структуру, но и практически важные свойства соединения. Известны работы, в которых нестехиометрический монооксид титана предлагается использовать в качестве тонкопленочного покрытия с многообещающими свойствами в микроэлектронных гетероструктурах [6], как диффузионный барьер для ограничения взаимной диффузии Al и Si [7] и в катализе [8, 9]. В работе [10] показано, что благодаря атомно-вакансионному упорядочению по типу Ti_5O_5 в направлении $[112]_{B1}$ в монооксиде титана образуются сквозные вакансионные каналы. Эти каналы наблюдались с помощью просвечивающей электронной микроскопии с высоким атомным разрешением HRTEM. Такие каналы могли бы быть полезны для газоразделяющих кислородных мембран.

Ранее было установлено, что в монооксиде титана стехиометрического состава $TiO_{1.00}$ при температурах выше 1253 К [11, 12] и ниже 1263 К [3, 4] происходит фазовый переход беспорядок–порядок ($TiO_y \rightarrow Ti_5O_5$). При этом кубическая структура ($Fm\bar{3}m$), стабильная при температурах между 1523 и 2073 К, переходит в моноклинную ($C2/m$) [11, 12]. Сообщается и о другой упорядоченной фазе, образующейся в монооксиде титана при температурах между 1253 и 1523 К [11, 12], с возможными пространственными группами $Fm\bar{3}m$, $F\bar{4}3m$, $F432$, $Fm\bar{3}$. При этом период кристаллической решетки с частично упорядоченным расположением вакансий составляет $a_{B1} = 1.2540$ нм, а на элементарную ячейку приходит-

[1)]e-mail: valeeva@ihim.uran.ru

ся четыре формульные единицы $Ti_{22.5}O_{22.5}$. В работе [13] предложена кубическая модель сверхструктуры Ti_5O_5 ($Ti_{5\blacksquare}O_{5\square}Ti_{90\blacksquare 18}O_{90\square 18}$) нестехиометрического монооксида титана, элементарная ячейка которой имеет утроенный период по сравнению с периодом элементарной ячейки базисной неупорядоченной структуры $B1$. Кроме того, на основании группового симметрийного анализа показано, что кубическая ($Pm\bar{3}m$) сверхструктура Ti_5O_5 является высокотемпературной по отношению к известной моноклинной сверхструктуре Ti_5O_5 ($C2/m$) такого же типа.

В литературе имеются немногочисленные данные по магнитным свойствам нестехиометрического монооксида титана TiO_y [14–18]. В указанных работах сообщается об измерениях магнитной восприимчивости в интервале температур от 79 до 1000 K. Анализ литературных данных показал, что монооксид титана характеризуется практически не зависящим от температуры парамагнетизмом. Никаких фазовых переходов в этом температурном интервале обнаружено не было.

Целью настоящей работы является анализ изменения степени дальнего порядка при упорядочении отожженного и закаленного монооксида титана, а также анализ фазовых превращений беспорядок–порядок, происходящих в нестехиометрическом монооксиде титана стехиометрического состава, с помощью магнитной восприимчивости в зависимости от структурного состояния образца. Измерения магнитной восприимчивости позволяют фиксировать фазовые переходы *in situ*. Кроме того, магнитная восприимчивость является чувствительной к изменениям электронной структуры соединения и дальнего порядка.

Эксперимент. Образцы монооксида титана $TiO_y \equiv Ti_xO_z$ стехиометрического состава были синтезированы методом твердофазного спекания из смеси порошков металлического титана (Ti) и диоксида титана (TiO_2) в вакууме 10^{-3} Па при температуре 1773 K. Для достижения неупорядоченного состояния образцы отжигались в вакууме в течение трех часов при температуре 1373 K, превышающей равновесную температуру перехода из неупорядоченного в упорядоченное состояние. Затем ампулы с образцами сбрасывались в воду. Скорость закалки составляла около 200 K/с. Как показал анализ экспериментальных рентгеновских дифракционных спектров, полного беспорядка в образцах достичь не удалось. Степень дальнего порядка η закаленных образцов составила 0.21. Для достижения упорядоченного состояния был проведен низкотемпературный отжиг при 673 K в вакуумированных (10^{-3} Па) кварцевых ампулах в течение четырех часов. После такого отжига ампулы медленно охлаждались до комнатной температуры. Анализ спектров показал, что отжиг при температуре 673 K позволил получить образцы с более высокой степенью дальнего порядка $\eta = 0.62$. Полную аттестацию образцов проводили методами химического, спектрального, пикнометрического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов.

Магнитная восприимчивость была изучена на порошках монооксида титана стехиометрического состава с разной степенью дальнего порядка: закаленном от высоких температур и отожженном при низких. Магнитную восприимчивость χ монооксида титана измеряли в интервале температур от 300 до 1200 K в магнитных полях напряженностью 7.2–8.8 Э методом Фарадея на маятниковых магнитных весах типа Доменикалли в вакууме около 10^{-3} Па. Скорость нагрева и охлаждения образцов при измерении восприимчивости составляла около 1 K/мин. Массу порошка и структуру монооксида титана контролировали до и после измерений магнитной восприимчивости. Анализ результатов проводился только для образцов, масса которых после измерения магнитной восприимчивости сохранялась. Точность измерений магнитной восприимчивости составляла $\pm 0.05 \cdot 10^{-6}$ эме/г.

Рентгеновские дифракционные исследования исходного порошка и порошка после измерений магнитной восприимчивости были выполнены в $CuK\alpha_{1,2}$-излучении на автодифрактометре Shimadzu XRD-7000 с геометрией съемки по Брэггу–Брентано. Съемка рентгеновских дифракционных спектров проводилась в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.02°$ в интервале углов 2θ от 10° до 160° с высоким временем экспозиции на каждом шаге. Для полнопрофильного описания дифракционных рентгеновских отражений была использована функция псевдо-Фойгта:

$$V(\theta) = ca\left[1 + \frac{(\theta-\theta_0)^2}{\theta_L^2}\right] + (1-c)a\exp\left[-\frac{(\theta-\theta_0)^2}{2\theta_G^2}\right], \quad (1)$$

где c – относительный вклад функции Лоренца в общую интенсивность отражения; θ_L и θ_G – параметры функций Лоренца и Гаусса соответственно; a – нормирующий множитель интенсивности; θ_0 – положение максимума дифракционного отражения.

Полностью упорядоченное состояние монооксида титана достигается в том случае, когда все параметры дальнего порядка равны 1, т.е. $\eta_1 = \eta_4 = \eta_{10} = 1$. В этом случае, как следует из приводимых ниже функций распределения атомов титана и кислорода, относительная концентрация атомов титана в металлической подрешетке $x = 5/6$, а в атомов кислорода неметаллической $z = 5/6$. Стехиометрический состав идеальной моноклинной сверхструктуры можно представить как $Ti_{5/6}O_{5/6}$ или Ti_5O_5 ($Ti_5{\blacksquare}O_5{\square}$).

Функция распределения атомов титана в моноклинной (пространственная группа $C2/m$) сверхструктуре монооксида титана Ti_xO_z имеет вид [5]

$$n_{\mathrm{Ti}}(x_{\mathrm{I}}, y_{\mathrm{I}}, z_{\mathrm{I}}) = x - (\eta_{10}/6)\cos 2\pi z_{\mathrm{I}} - \\ - (\eta_4/3)\cos[4\pi(x_{\mathrm{I}} + z_{\mathrm{I}})/3] - (\eta_1/3)\cos[2\pi(2x_{\mathrm{I}} - z_{\mathrm{I}})/3], \tag{2}$$

причем $\gamma_{10} = 1/6$, $\varphi_{10}^{(1)} = \pi$; $\gamma_4 = 1/6$, $\varphi_4^{(1)} = \pi$, $\varphi_4^{(2)} = -\pi$; $\gamma_1 = 1/6$, $\varphi_1^{(1)} = \pi$, $\varphi_1^{(2)} = -\pi$. Распределение атомов кислорода в моноклинной ($C2/m$) сверхструктуре монооксида титана Ti_xO_z описывается функцией

$$n_{\mathrm{O}}(x_{\mathrm{I}}, y_{\mathrm{I}}, z_{\mathrm{I}}) = z + (\eta_{10}/6)\cos 2\pi z_{\mathrm{I}} - \\ - (\eta_4/3)\cos[4\pi(x_{\mathrm{I}} + z_{\mathrm{I}})/3] + (\eta_1/3)\cos[2\pi(2x_{\mathrm{I}} - z_{\mathrm{I}})/3] \tag{3}$$

с параметрами $\gamma_{10} = 1/6$, $\varphi_{10}^{(1)} = 0$; $\gamma_4 = 1/6$, $\varphi_4^{(1)} = \pi$, $\varphi_4^{(2)} = -\pi$; $\gamma_1 = 1/6$, $\varphi_1^{(1)} = 0$, $\varphi_1^{(2)} = 2\pi$. В формулах (2) и (3) $\gamma(\mathbf{k}_s^{(1)}) = \gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)})$ – коэффициент, учитывающий симметрию кристалла и выбираемый так, чтобы полностью упорядоченному кристаллу соответствовали параметры дальнего порядка, равные единице; $\varphi_s^{(j)}$ – фазовый сдвиг концентрационной волны.

В данной работе параметры дальнего порядка монооксида титана были рассчитаны по результатам полнопрофильного анализа рентгенодифракционных спектров. Анализировались интенсивности структурных и сверхструктурных отражений и их изменение после измерения магнитной восприимчивости. При расчете интенсивности сверхструктурных отражений фазы Ti_5O_5 необходимо учитывать, что подрешетки сверхструктурных отражений для лучей звезд $\{k_{10}\}$, $\{k_4\}$и $\{k_1\}$ от металлической и неметаллической подрешеток попарно совпадают друг с другом. В связи с этим интенсивность сверхструктурного отражения зависит от разности фазовых сдвигов концентрационных волн металлических и неметаллических атомов, а также от индексов (hkl) структурного узла $\mathbf{H}$, вблизи которого образуется сверхструктурное отражение. С учетом конкретных значений γ_S и φ_S, соответствующих звездам $\{k_S\}$, с одной стороны, и подрешеткам титана и кислорода, с другой, интенсивность сверхструктурных отражений на дифракционном спектре упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 (пространственная группа $C2/m$) описывается формулой [19]

$$I_{\mathrm{sup}}(q) = \\ = N^2 \sum_{\mathbf{H}} \Bigg\{ \left[\left(f_{\mathrm{Ti}}\eta_{10}^{(\mathrm{Ti})} - (-1)^{(h+k+l)} f_0 \eta_{10}^{(0)} \right)^2 /36 \right] \times \\ \times P(q = |\mathbf{H} + k_{10}^{(j)}|) + \\ + \left[\left(f_{\mathrm{Ti}}\eta_4^{(\mathrm{Ti})} + (-1)^{(h+k+l)} f_0 \eta_4^{(0)} \right)^2 /18 \right] \times \\ \times P(q = |\mathbf{H} + k_4^{(j)}|) + \\ + \left[\left(f_{\mathrm{Ti}}\eta_1^{(\mathrm{Ti})} - (-1)^{(h+k+l)} f_0 \eta_1^{(0)} \right)^2 /18 \right] \times \\ \times P(q = |\mathbf{H} + k_1^{(j)}|) \Bigg\}, \tag{4}$$

где N – число узлов в кристаллической решетке, f_{Ti} и f_0 – атомные факторы рассеяния, q – модуль приведенного дифракционного вектора, P – факторы повторяемости структурных и сверхструктурных отражений от поликристалла. Из формулы (4) следует, что интенсивность сверхструктурных отражений пропорциональна квадрату степени дальнего порядка и быстро понижается при уменьшении степени дальнего порядка в кристалле.

Результаты эксперимента. Как показал эксперимент, в интервале температур от 300 до 1200 K монооксид титана является слабым парамагнетиком. Величина магнитной восприимчивости чистых, без примесей порошков монооксида титана стехиометрического состава увеличивается от $1.18 \cdot 10^{-6}$ до $1.71 \cdot 10^{-6}$ эме/г при изменении температуры в зависимости от степени дальнего порядка монооксида титана.

На рис. 1 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости для закаленного стехиометрического монооксида титана. Нагрев от исходного состояния 1 в интервале температур от 300 до 1000 K и охлаждение от 1000 до 300 K приводят к реверсивному ходу магнитной восприимчивости (открытые символы). Дальнейшее увеличение температуры до 1073 K приводит к диффузии атомов и вакансий титана и кислорода, что переводит образец из неравновесного частично упорядоченного состояния в равновесное упорядоченное состояние. Таким образом, неравновесная температура перехода беспорядок–порядок, определенная в данной работе, составляет 1073 K.

При отжиге в течение трех часов при температуре 1073 K и закалке (черный квадрат на рис. 1) от

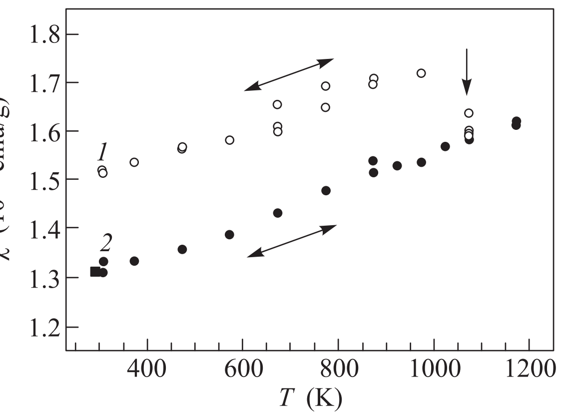

Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для закаленного монооксида титана стехиометрического состава. Цифрами показаны разные состояния: *1* – исходное частично упорядоченное состояние, *2* – после измерения магнитной восприимчивости. Открытые кружки – закаленное неравновесное частично упорядоченное состояние, закрытые кружки – равновесное упорядоченное состояние. Вертикальной стрелкой указан неравновесный необратимый переход из неравновесного частично упорядоченного в равновесное упорядоченное состояние. Двойные стрелки – реверсивный ход магнитной восприимчивости

температуры 1073 K видно, что переход в равновесное упорядоченное состояние сопровождается уменьшением вклада Ван-Флека. Это равновесное упорядоченное состояние стабильно, ход кривой магнитной восприимчивости при нагреве от 300 до 1173 K и охлаждении от 1173 до 300 K имеет реверсивный характер (закрытые символы).

Анализ экспериментальных рентгеновских дифракционных спектров исходного закаленного образца и образца после измерения магнитной восприимчивости показал, что образец в исходном состоянии дополнительно к кубической фазе γ-TiO ($Fm\bar{3}m$) содержит упорядоченную фазу α-TiO (фаза Ti_5O_5, $C2/m$). При этом параметр дальнего порядка η составил 0.21. После измерений магнитной восприимчивости на спектре наблюдался рост интенсивности отражений упорядоченной фазы Ti_5O_5. Анализ изменения интенсивности структурных и сверхструктурных отражений показал, что параметр дальнего порядка достиг величины $\eta = 0.54$. Таким образом, медленный отжиг до высоких температур и медленное охлаждение до комнатной температуры позволили увеличить степень дальнего порядка в закаленном монооксиде титана.

Иная картина наблюдалась на температурной зависимости магнитной восприимчивости монооксида титана стехиометрического состава, отожженного при низких температурах (рис. 2). На *in situ* кри-

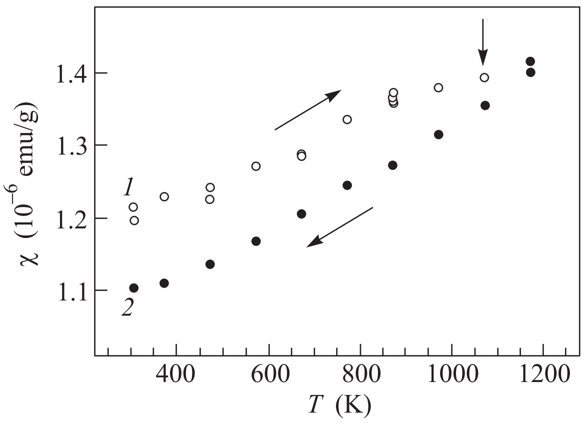

Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для отожженного монооксида титана стехиометрического состава. Цифрами отмечены значения восприимчивости при комнатной температуре в разных состояниях: *1* – исходное отожженное состояние до измерения восприимчивости, *2* – после измерения магнитной восприимчивости

вой цифрой *1* обозначена величина магнитной восприимчивости исследуемого образца в исходном состоянии, т.е. до последующей температурной обработки, которая происходит при измерении магнитной восприимчивости, цифрой *2* – значение магнитной восприимчивости при комнатной температуре после измерения магнитной восприимчивости. При увеличении температуры (открытые символы) магнитная восприимчивость монотонно растет. При температуре 1073 K образец переходит в более упорядоченное состояние. При дальнейшем нагреве до 1200 K и охлаждении до 300 K (закрытые символы) температурный ход магнитной восприимчивости при нагреве уже не повторяется. Анализ изменения интенсивности структурных и сверхструктурных отражений экспериментальных рентгеновских дифракционных спектров показал, что исходный отожженный монооксид титана после отжига при низкой температуре (673 K) в вакуумированных (10^{-3} Па) кварцевых ампулах в течение четырех часов не достиг полного упорядочения, а параметр дальнего порядка η составил 0.62. Анализ экспериментального рентгеновского дифракционного спектра показал, что процесс упорядочения не прошел полностью, сверхструктурные рефлексы сформированы не до конца. После цикла измерений магнитной восприимчивости согласно экспериментальному рентгеновскому дифракционному спектру структура образца осталась моноклинной (пространственная группа $C2/m$), но степень упорядочения повысилась. Таким образом, медленный отжиг образца до 1200 K и его дальнейшее охлаждение до комнатной температуры привели к полному упорядочению. Параметр дальнего порядка увеличился и достиг своего максимального значения, близкого к единице ($\eta = 1.00$). Кроме того, при подготовке образцов для упорядочения низкотемпературный (при 673 K), но долгий отжиг (в течение четырех часов) монооксида титана позволил достичь большего значения параметра дальнего порядка ($\eta = 0.62$), чем более быстрый отжиг до 1200 K и охлаждение до 300 K, при которых удалось достичь только $\eta = 0.54$.

Следует отметить, что величина магнитной восприимчивости упорядоченного монооксида титана меньше, чем неупорядоченного, как это ранее также наблюдалось в эксперименте на карбиде ниобия NbC_y [20, 21]. Это объясняется тем, что чем больше степень дальнего порядка, тем меньше парамагнитный вклад Ван-Флека χ при упорядочении:

$$\chi = \frac{2N|\langle s|\mu_z|0\rangle|^2}{\Delta}, \tag{5}$$

где N – число молекул в единице объема, μ_z – оператор z-составляющей суммарного орбитального и спинового моментов всех электронов системы, квадрат модуля $|\langle s|\mu_z|0\rangle|^2$ недиагональных матричных элементов оператора M_z определяет вероятность квантовых переходов, описываемых оператором $(H \cdot M_z)$.

На рис. 3 приведена зависимость магнитной восприимчивости от параметра дальнего порядка. Экс-

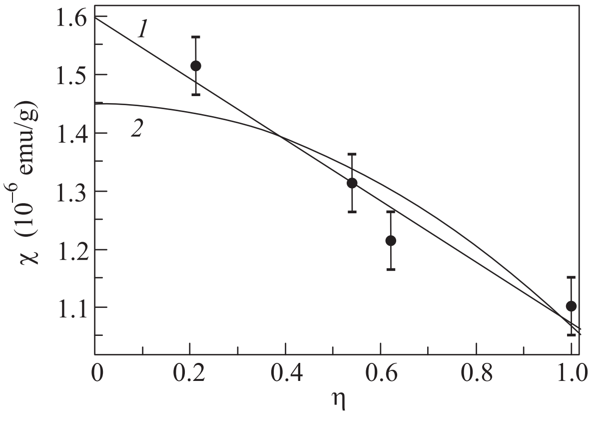

Рис. 3. Зависимость магнитной восприимчивости от степени дальнего порядка, описанная двумя разными функциями: линейной (*1*) и квадратичной (*2*)

периментальные данные описаны двумя функциями: линейной (*1*) $\chi = \chi_0 + b\eta$ с коэффициентами $\chi_0 = 1.60$, $b = -0.52$ и квадратичной (*2*) $\chi = \chi_0 + b\eta^2$ с коэффициентами $\chi_0 = 1.45$, $b = -0.38$. Как видно из рисунка, известная для спиновых систем квадратичная зависимость намагниченности от параметра дальнего порядка в данном случае не работает. Полученные нами результаты показывают, что в случае атомного упорядочения экспериментальные точки лучше описываются линейной зависимостью. Это связано с тем, что магнитная восприимчивость зависит от вклада Ван-Флека, который в системе с атомно-вакансионным упорядочением изменяется пропорционально степени порядка.

На рис. 4 приведена зависимость степени дальнего порядка от температуры для стехиометрического

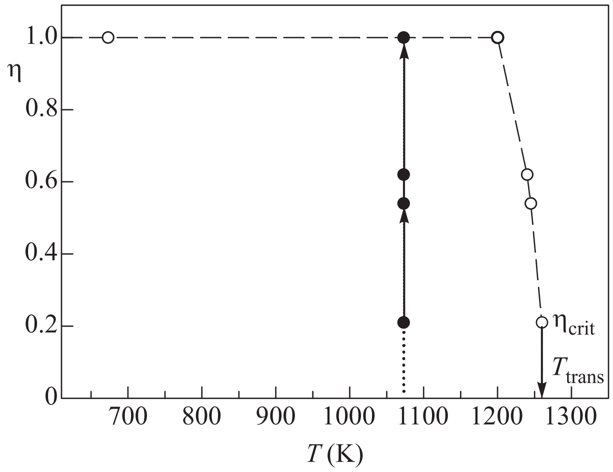

Рис. 4. Изменение степени дальнего порядка в зависимости от температуры. Параметр дальнего порядка понижается при увеличении температуры. При достижении температуры перехода порядок–беспорядок он резко уменьшается до нуля. Указан критический параметр дальнего порядка для монооксида титана стехиометрического состава $\eta_{\text{crit}} = 0.21$, температура неравновесного перехода беспорядок–порядок составляет около 1073 K

монооксида титана. При увеличении температуры параметр дальнего порядка понижается. При достижении температуры перехода порядок–беспорядок он резко уменьшается до нуля. Температура скачкообразного перехода параметра дальнего порядка в нуль соответствует температуре перехода I рода. При этой температуре наблюдается локальный минимум полной энергии. Таким образом, согласно результатам данной работы, критический параметр дальнего порядка равен $\eta_{\text{crit}} = 0.21$, а неравновесная температура перехода беспорядок–порядок составляет $T_{\text{trans}} = 1073$ K.

Выводы. Выполненные *in situ* измерения магнитной восприимчивости в интервале температур от 300 до 1200 K показали, что монооксид титана стехиометрического состава является слабым парамагнетиком. Значение его магнитной восприимчивости варьируется от $1.18 \cdot 10^{-6}$ до $1.72 \cdot 10^{-6}$ эме/г при изменении температуры и степени дальнего порядка в образце. Измерения магнитной восприимчивости выявили, что закаленный монооксид титана при температуре около 1073 К необратимо переходит из неравновесного частично упорядоченного ($C2/m$) в более равновесное упорядоченное состояние с той же структурой. При этом параметр η дальнего порядка изменяется от 0.21 до 0.54. Параметр дальнего порядка предварительно отожженного монооксида титана ($\eta = 0.62$) после цикла измерений магнитной восприимчивости достиг максимального значения близкого к единице ($\eta = 1.00$). Таким образом, в данной работе на примере монооксида титана показано, что с помощью метода магнитной восприимчивости можно проводить *in situ* измерения степени дальнего порядка и наблюдать фазовые переходы беспорядок–порядок и порядок–беспорядок в сложных оксидных системах.

Исследование поддержано проектами РФФИ # 13-03-00077а и 15-03-00453а.

1. M. D. Banus and T. B. Reed, *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, ed. by L. Eyring and M. O. Keeffe, Amsterdam-London: North-Holland Publ. (1970), p. 488.
2. S. Anderson, B. Collen, U. Kuylenstierna, and A. Magneli, Acta Chem. Scand. **11**, 1641 (1957).
3. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostson, and A. S. Malin, Nature **210**, 934 (1966).
4. D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Malin, Acta Cryst. **23**, 307 (1967).
5. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Неорг. материалы **37**, 603 (2001).
6. I. N. Martev, Vacuum **58**, 327 (2000).
7. F. Lapostolle and A. Billard, J. Stebut. Surf. Coat. Technol. **135**, 1 (2000).
8. V. P. Ananikov, L. L. Khemchyan, Yu. V. Ivanova, V. I. Bukhtiyarov, A. M. Sorokin, I. P. Prosvirin, S. Z. Vatsadze, A. V. Medved'ko, V. N. Nuriev, A. D. Dilman, V. V. Levin, I. V. Koptyug, K. V. Kovtunov, V. V. Zhivonitko, V. A. Likholobov, A. V. Romanenko, P. A. Simonov, V. G. Nenajdenko, O. I. Shmatova, V. M. Muzalevskiy, M. S. Nechaev, A. F. Asachenko, O. S. Morozov, P. B. Dzhevakov, S. N. Osipov, D. V. Vorobyeva, M. A. Topchiy, M. A. Zotova, S. A. Ponomarenko, O. V. Borshchev, Y. N. Luponosov, A. A. Rempel, A. A. Valeeva, A. Yu. Stakheev, O. V. Turova, I. S. Mashkovsky, S. V. Sysolyatin, V. V. Malykhin, G. A. Bukhtiyarova, A. O. Terent'ev, and I. B. Krylov, Russ. Chem. Rev. **83**, 885 (2014).
9. А. А. Ремпель, Изв. АН. Сер. хим. **62**, 857 (2013).
10. А. А. Валеева, Г. Танг, А. И. Гусев, А. А. Ремпель, Письма в ЖЭТФ **77**, 28 (2003).
11. E. Hilti, Naturwissenschaften **55**, 130 (1968).
12. E. Hilti and F. Laves, Naturwissenschaften **55**, 131 (1968).
13. А. И. Гусев, А. А. Валеева, Письма в ЖЭТФ **96**, 400 (2012).
14. P. Erlich, Z. Elektrochem. **45**, 362 (1939).
15. S. P. Denker, J. of Appl. Phys. **37**, 142 (1966).
16. Я. В. Васильев, Д. Д. Хрычова, С. М. Ария, Ж. неорган. химии **8**, 788 (1963).
17. М. И. Айвазов, С. В. Гуров, И. А. Домашнев, А. Г. Саркисян, Изв. АН СССР. Неорган. материалы **7**, 1180 (1971).
18. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **73**, 702 (2001).
19. А. А. Ремпель, *Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения*, Наука, Екатеринбург (1992), 232 с.
20. A. I. Gusev and A. A. Rempel, Phys. Stat. Sol. (a) **84**, 527 (1984).
21. А. А. Ремпель, Л. Б. Дубровская, А. И. Гусев, Г. П. Швейкин, Неорган. материалы **21**, 596 (1985).