

Влияние нестехиометрии на период решетки кубического карбида ванадия VC_y

© А.С. Курлов, А.И. Гусев[†]

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

[†] E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 6 февраля 2017 г.)

Изучено влияние нестехиометрии на период решетки кубического карбида ванадия VC_y ($0.65 < y < 0.875$). Установлено, что упорядочение карбида ванадия VC_y с образованием сверхструктур V_6C_5 и V_8C_7 приводит к росту периода базисной кристаллической решетки по сравнению с неупорядоченным карбидом. С учетом изменения периода решетки обсуждается вопрос о направлении статических смещений атомов вблизи вакансии.

Исследование выполнено в ИХТТ УрО РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 14-23-00025).

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44748.30

1. Введение

Карбид ванадия принадлежит семейству карбидов переходных металлов IV–VI групп ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$), являющихся одними из самых твердых и тугоплавких соединений. В системе ванадий–углерод V–C наибольший интерес представляет кубический карбид ванадия VC_y . Карбид ванадия VC_y широко используется в металлургической промышленности в качестве легирующей добавки для упрочнения сталей [1–3], а также как ингибитор роста зерен WC в субмикронных и нанокристаллических твердых сплавах WC–Co [4–8], которые применяются для производства самого высококачественного бурильного и режущего инструмента. Другая перспективная область применения карбида ванадия — использование как катализатора для восстановления кислорода и окисления спиртов [9–12].

Влияние нестехиометрии на период базисной кристаллической решетки нестехиометрических карбидов MC_y ($MC_{y \square 1-y}$) со структурой $B1$ изучали многие авторы. Согласно результатам исследований, по мере уменьшения содержания атомов углерода C или, что то же самое, с ростом концентрации структурных вакансий \square наблюдается нелинейное уменьшение периода решетки a_{B1} этих соединений.

Неупорядоченный кубический карбид ванадия VC_y (пространственная группа (пр. гр.) $Fm\bar{3}m$) имеет широкую область гомогенности от $VC_{0.65}$ до $VC_{0.875}$ с уникальным положением верхней границы, существенно удаленной от стехиометрического состава $MC_{1.0}$ [13,14]. Других неупорядоченных кубических карбидов с таким положением верхней границы области гомогенности нет. В области гомогенности неупорядоченного кубического карбида VC_y в результате отжига при температуре ниже 1360 К могут образовываться две упорядоченные

фазы V_6C_5 и V_8C_7 [13–15]. Особенно легко образуется кубическая (пр. гр. $P4_332$) упорядоченная фаза V_8C_7 .

Ранее уже изучалось изменение периода кристаллической решетки в зависимости от состава нестехиометрического кубического карбида ванадия VC_y . Однако в большинстве исследований не было определено, каково структурное состояние изученных образцов — неупорядоченное или упорядоченное.

Упорядочение влияет на период базисной кристаллической решетки карбида ванадия, приводя к его росту [13,14,16–21]. Впервые увеличение периода базисной решетки при превращении $VC_{0.875} \rightarrow V_8C_7$ было зафиксировано в работе [16] при изучении упорядочения нестехиометрического карбида ванадия. Согласно [16], при комнатной температуре период базисной решетки закаленного неупорядоченного карбида $VC_{0.875}$ составлял 0.41662 нм, а упорядоченного карбида этого же состава — 0.41667 нм (или 0.83334 нм для кубической сверхструктуры V_8C_7 с удвоенным периодом решетки). Это хорошо согласуется со скачкообразным изменением периода базисной решетки карбида ванадия от 0.4202 до 0.4200 нм в результате разупорядочения фазы V_8C_7 при нагреве выше температуры превращения порядок–беспорядок $T_{trans} = 1413 \pm 10$ К. Этот эффект был обнаружен при высокотемпературном рентгеновском исследовании [16]. В [20] показано, что при комнатной температуре период базисной решетки упорядоченной фазы V_6C_5 во всей области гомогенности больше, чем период a_{B1} неупорядоченного карбида VC_y .

Работ по определению периода решетки именно неупорядоченного карбида ванадия мало. Это работы, в которых карбид ванадия был синтезирован при высоких (более 1500 К) температурах с последующей закалкой, что обеспечивало получение неупорядоченного карбида, или работы, где целенаправленно получали кар-

бид VC_y как в неупорядоченном, так и в упорядоченном состояниях.

В работе [22] однофазные образцы кубического карбида ванадия VC_y ($y = 0.762, 0.782, 0.808, 0.825, 0.869$) были синтезированы газовой карбидизацией (gas carburization) волокон ванадия диаметром ~ 0.25 mm в метане CH_4 при ~ 1780 K в течение 8 h. Дополнительно карбид $VC_{0.876}$ был получен горячим прессованием смеси порошков ванадия и графита в вакууме при температуре около 2200 K и давлении прессования ~ 1.6 MPa в течение 30 min.

В работе [23] образцы кубического карбида ванадия VC_y ($y = 0.72, 0.74, 0.76, 0.79, 0.84$ и 0.88) были синтезированы карботермическим восстановлением оксида V_2O_3 газовой сажей при температуре ~ 2300 K в течение 15 h. Согласно предшествующей работе [24], синтезированные образцы от $VC_{0.72}$ до $VC_{0.79}$ содержали до 1.0 at.% примесного кислорода, в образцах $VC_{0.84}$ и $VC_{0.88}$ содержание примесного кислорода было ~ 0.3 at.-%.

В работах [17–21] образцы неупорядоченного кубического карбида ванадия VC_y ($y = 0.66, 0.79, 0.83, 0.87$) были получены горячим прессованием смеси порошков карбида ванадия $VC_{0.87}$ и металлического ванадия в атмосфере аргона Ag при температуре около 2200 K и давлении прессования 35 MPa в течение 30 min. Содержание примесного кислорода в полученных образцах составляло от 0.3 до 0.6 at.-%.

Данная работа посвящена определению зависимости периода решетки от состава неупорядоченного кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбида ванадия VC_y с разной нестехиометрией в пределах его области гомогенности от $VC_{0.65}$ до $VC_{0.875}$.

2. Образцы и экспериментальные методы

Образцы нестехиометрического кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбида ванадия VC_y с разным составом ($y = 0.68, 0.71, 0.73, 0.76, 0.81, 0.85$ и 0.87) в пределах его области гомогенности были синтезированы твердофазным вакуумным спеканием смеси порошков ванадия и черной газовой сажи MT-900. Перед приготовлением шихты сажу для удаления влаги сушили в течение 2 h при температуре 470–500 K в разряженной атмосфере с остаточным давлением 10^3 Pa. Тщательно перемешанные порошки ванадия и просушенной сажи, взятые в требуемых пропорциях с учетом потери углерода при синтезе, прессовали под давлением 200 MPa. Синтез проводили в вакуумной высокотемпературной печи LF-22-2000 (Centorr/Vacuum Industries) при температуре от 1573 до 2073 K в течение 5 h.

Кристаллическую структуру, фазовый состав и параметры решетки синтезированных образцов VC_y определяли методом рентгеновской дифракции на автодифрактометре Shimadzu XRD-7000 с геометрией съемки

плоского образца по Бреггу–Брентано в интервале углов 2θ от 10 до 140° с пошаговым сканированием $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ и временем экспозиции 2 sec в точке в излучении $CuK_{\alpha_{1,2}}$. Рентгенограммы анализировались с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [25]. Кристаллическую структуру упорядоченного карбида V_8C_7 дополнительно исследовали методом TOF-нейтронографии (time-of-flight — по времени пролета).

Морфологию и размер частиц синтезированных образцов VC_y изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390 LA.

Химический анализ образцов VC_y на общее содержание углерода C_{total} и содержание свободного углерода C_{free} проводили с помощью анализатора МЕТАБАК CS-30. Содержание примесных элементов определяли на масс-спектрометре Perkin Elmer SCIEX-ELAN 9000 и энергодисперсионным рентгеновским (EDX) анализом на микроскопе JEOL JSM 6390 LA с анализатором JED 2300.

3. Обсуждение результатов

На рис. 1 показаны рентгенограммы синтезированных карбидов ванадия VC_y с разным относительным содержанием углерода y в интервале от 0.68 до 0.87. О высокой степени гомогенности синтезированных карбидов ванадия VC_y свидетельствует расщепление $CuK_{\alpha_{1,2}}$ -дублетов, которое наблюдается уже для линии (200) в области малых углов $2\theta \approx 43^\circ$ (см. правую вставку на рис. 1). Образцы VC_y ($y = 0.68, 0.71, 0.73, 0.76, 0.81, 0.85$) содержат только неупорядоченный кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбид ванадия. Уточнение дифракционных данных образца $VC_{0.87}$ показало, что даже после закалики от температуры ~ 2000 K этот образец содержит ~ 82 wt.% упорядоченной кубической (пр. гр. $P4_332$) фазы V_8C_7 ($VC_{0.875}$) и ~ 18 wt.% неупорядоченного карбида $VC_{0.87}$ с периодом 0.4162 nm (см. рис. 1, левая вставка). Период решетки a_{ord} упорядоченной фазы V_8C_7 равен 0.8336 nm. Период решетки базисной неупорядоченной кубической фазы равен половине периода решетки a_{ord} упорядоченной фазы, т. е. $a_{ord}/2 = 0.4168$ nm, и больше периода $a_{B1} = 0.4162$ nm неупорядоченного карбида $VC_{0.875}$. Это согласуется с данными [16,19] о скачкообразном увеличении периода базисной решетки карбида ванадия при превращении беспорядок–порядок $VC_{0.875}$ – V_8C_7 .

Изменение периода решетки $a_{B1}(y)$ синтезированного карбида ванадия в области гомогенности кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченной фазы VC_y показано на рис. 2. Для сравнения приведены данные предшествующих исследований [18,20,22,23]. В пределах точности экспериментальных результатов все концентрационные зависимости периода являются квадратичными функциями от содержания атомов углерода y , т. е. $\sim a_{B1}(y) = a_0 + a_{1y} + a_{2y}^2$. Данные [23] явно занижены из-за большого содержания примесного кислоро-

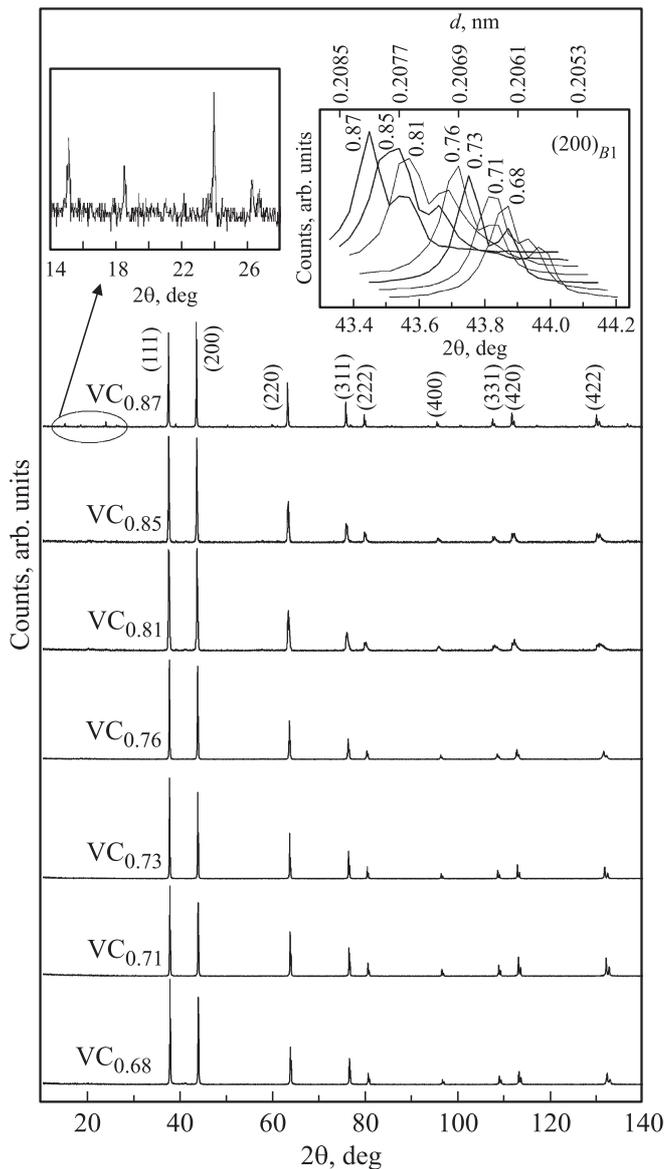


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных образцов VC_y . На вставке справа показано расщепление дифракционных отражений $(200)_{B1}$ синтезированных карбидов VC_y и их смещение в область меньших углов 2θ (и больших межплоскостных расстояний d) при увеличении содержания углерода. На левой вставке показан участок рентгенограммы карбида $VC_{0.87}$ с дифракционными отражениями, характерными для упорядоченной фазы V_8C_7 . Все рентгенограммы записаны в излучении $CuK_{\alpha_{1,2}}$.

да в неметаллической подрешетке карбидов, особенно в области от $VC_{0.72}$ до $VC_{0.79}$. Наибольшее согласование данных разных работ наблюдается для VC_y в области $y = 0.80-0.87$. Период решетки синтезированного в данной работе неупорядоченного карбида ванадия VC_y с кубической структурой $B1$ описывается функцией $a_{B1}(y) = a_0 + a_1y + a_2y^2$ с параметрами $a_0 = 0.38954$, $a_1 = 0.04550$ и $a_2 = -0.01693$ nm.

В нестехиометрических карбидах с базисной структурой $B1$ каждый атом металла находится в ближайшем окружении шести узлов неметаллической подрешетки, которые могут быть заняты атомами углерода или вакантны. Это дает возможность представить кристалл со структурой $B1$ как совокупность кластеров в форме многогранников Дирихле–Вороного, т.е. искаженной ячейки Вигнера–Зейтца (в структуре $B1$ ячейкой Вигнера–Зейтца является ромбододекаэдр). Каждый кластер включает в себя атом металла, расположенный в центре, и шесть узлов углеродной подрешетки (рис. 3), которые могут быть заняты атомами углерода или вакантны. Такие кластеры заполняют весь объем кристалла, обеспечивают непрерывность среды, учитывают все узлы кристаллической решетки и позволяют описать изменение объема или периода элементарной

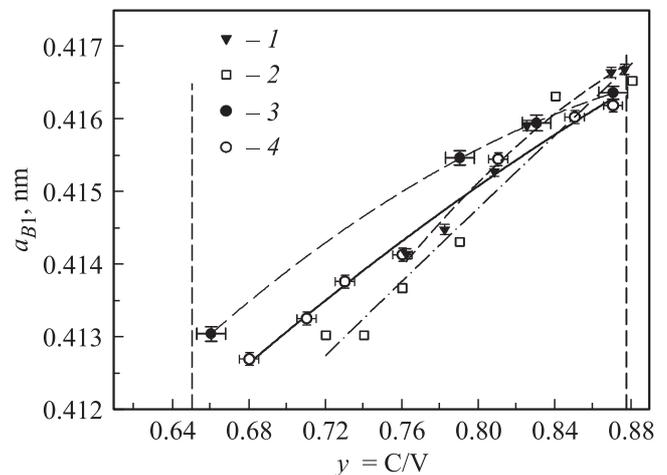


Рис. 2. Период решетки $a_{B1}(y)$ карбида ванадия в области гомогенности кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченной фазы VC_y по данным разных работ: 1 — [22], 2 — [23], 3 — [18,20], 4 — данные настоящей работы. Границы области гомогенности фазы VC_y показаны вертикальными пунктирными линиями.

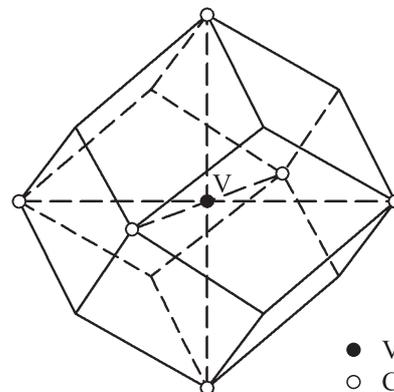


Рис. 3. Кластерная фигура в виде ромбододекаэдра, используемая для описания кристаллической решетки нестехиометрического карбида ванадия VC_y с базисной кубической структурой типа $B1$.

ячейки карбида VC_y как функцию состава y и степени дальнего порядка η .

В первом приближении будем полагать, что объем кластера V_m зависит только от числа вакансий m в нем. В этом случае объем кристалла V можно представить в виде

$$V = N \sum_{m=0}^6 \lambda_m P_m(y, \eta) V_m, \quad (1)$$

где $P_m(y, \eta)$ — вероятность образования в кристалле кластера с числом вакансий, равным m ; η — параметр дальнего порядка; $\lambda_m = C_6^m$ — мультиплетность m -конфигурации кластера; N — число узлов металлической подрешетки. С другой стороны, объем неупорядоченного карбида можно представить через период решетки $a_{B1}(y) = a_0 + a_1 y + a_2 y^2$ как $V = (N/4) a_{B1}^3(y)$. С учетом этого уравнение (1) для неупорядоченного карбида примет вид

$$\sum_{m=0}^6 \lambda_m P_m(y, 0) V_m = \frac{(a_0 + a_1 y + a_2 y^2)^3}{4}, \quad (2)$$

где $P_m(y, 0) = (1 - y)^m y^{(6-m)}$ — вероятность образования в неупорядоченном карбиде кластера, включающего m вакансий. Решением уравнения (2) является выражение для объема кластера:

$$V_m = \frac{1}{4} \sum_{k=m}^6 A_{6-k} \frac{k!(6-m)!}{6!(k-m)!}, \quad (3)$$

где A_{6-k} — коэффициенты при y^k в правой части уравнения (2).

Вклад каждого типа кластера в общий объем кристалла пропорционален вероятности его образования P_m . Для равновесных условий вероятность $P_m(y, \eta)$ существования кластера, содержащего m вакансий, в упорядоченной фазе типа $M_{2t}C_{2t-1}$ с любой степенью дальнего порядка можно представить [13,14] в виде

$$P_{m,t}(y, \eta) = \frac{1}{\Phi} \sum_j \frac{g_f}{C_6^{v(t,f)}} \sum_{v=0}^{v(t,f)} C_{6-m}^{v(t,f)-v} C_m^v n_1^{[v(t,f)-v]} \times n_2^{[6-m-v(t,f)+v]} (1 - n_1)^v (1 - n_2)^{m-v}, \quad (4)$$

где $n_1 = y - (2t - 1)\eta/2t$ и $n_2 = y + \eta/2t$ — вероятности обнаружения атома углерода на узле вакансионной и углеродной подрешеток соответственно при образовании сверхструктуры типа $M_{2t}C_{2t-1}$; g_f — мультиплетность неэквивалентных позиций металлических атомов, находящихся в центре каждого кластера ($\sum_f g_f = \Phi$); $v(t, f)$ — число узлов вакансионной подрешетки, принадлежащих кластеру с мультиплетностью g_f в сверхструктуре типа $M_{2t}C_{2t-1}$.

Используя уравнения (1), (3) и (4), можно найти объем кристалла и, соответственно, период базисной решетки a_{B1} нестехиометрического карбида VC_y с любой

степенью порядка η . В упорядоченном карбиде величина η может изменяться от η_{trans} (значение параметра порядка в точке перехода) до η_{max} , поэтому период a_{B1} упорядоченного карбида можно рассчитать для этих двух предельных случаев.

Согласно [13,14] зависимости η_{max} и η_{trans} от состава карбида MC_y при образовании упорядоченной фазы типа $M_{2t}C_{2t-1}$ без учета ее границ имеют вид

$$\eta_{max}(y) = \begin{cases} 2t(1 - y), & \text{если } y > (2t - 1)/2t \\ 2ty/(2t - 1), & \text{если } y < (2t - 1)/2t \end{cases} \quad (5)$$

и

$$(\eta_{trans}/2)[\partial S_c(y, \eta)/\partial \eta]_{\eta=\eta_{trans}} - S_c(y, \eta_{trans}) + S_c(y, 0) = 0, \quad (6)$$

где конфигурационная энтропия $S_c(y, \eta)$ равна

$$S_c(y, \eta) = - (k_B/2t) \{ n_1 \ln n_1 + (1 - n_1) \ln(1 - n_1) + (2t - 1)[n_2 \ln n_2 + (1 - n_2) \ln(1 - n_2)] \}. \quad (7)$$

Области гомогенности упорядоченных фаз $M_{2t}C_{2t-1}$ ограничены нижней y_{lower} и верхней y_{upper} границами. На границах области гомогенности параметр дальнего порядка обращается в ноль, а максимальная величина η может быть достигнута для стехиометрического состава $y_{st} = (2t - 1)/2t$ упорядоченной фазы. Это можно учесть, представив зависимость параметра дальнего порядка η_b от состава y упорядоченной фазы как

$$\eta_b = \begin{cases} \eta_{id}(y - y_{lower})/(y_{st} - y_{lower}), & \text{если } y_{st} \geq y \geq y_{lower} \\ \eta_{id}(y - y_{upper})/(y_{st} - y_{upper}), & \text{если } y_{st} \leq y \leq y_{upper} \end{cases}, \quad (8)$$

где $\eta_{id}(y)$ — зависимость максимального или равновесного параметра дальнего порядка для сверхструктуры $M_{2t}C_{2t-1}$ от ее состава y , рассчитанная без учета границ области гомогенности по формулам (5) или (6) соответственно.

Фаза V₆C₅ имеет область гомогенности от VC_{0.75} до VC_{0.845} [13,18,20], фаза V₈C₇ имеет очень узкую область гомогенности от VC_{0.871} (V₈C_{6.97}) до VC_{0.877} (V₈C_{7.02}) [26].

В первом варианте расчета предполагалось, что в нестехиометрическом карбиде ванадия VC_y достигнута максимальная степень дальнего порядка η_{b-max} . Во втором варианте расчета предполагалось, что в упорядоченном карбиде параметр дальнего порядка имеет такую же величину, как при температуре фазового перехода беспорядок–порядок T_{trans} , т.е. $\eta_{b-trans}$.

Рассчитанные изменения периода базисной решетки a_{B1} неупорядоченного карбида ванадия VC_y и упорядоченных фаз V₆C₅ и V₈C₇ в их областях гомогенности показаны на рис. 4. Видно, что упорядочение сопровождается некоторым ростом периода a_{B1} по сравнению с неупорядоченным карбидом. Сравнение результатов расчета с литературными данными по периоду базисной

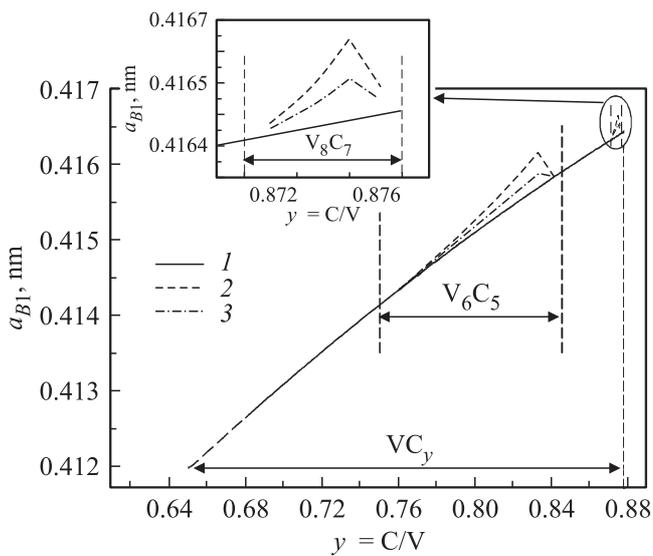


Рис. 4. Зависимости периода базисной кубической решетки a_{B1} от состава карбида ванадия VC_y в неупорядоченном (1) и упорядоченных (2,3) состояниях при температуре 300 К. 2 — расчет в приближении максимальной степени дальнего порядка η_{b-max} в упорядоченных фазах, 3 — расчет в приближении степени дальнего порядка, равной параметру дальнего порядка при температуре фазового перехода беспорядок–порядок T_{trans} , т. е. $\eta_{b-trans}$. Границы областей гомогенности фаз VC_y , V_6C_5 и V_8C_7 показаны вертикальными пунктирными линиями.

решетки a_{B1} упорядоченных фаз V_6C_5 [17,18,20] и V_8C_7 [16,19] показало, что к экспериментальным значениям a_{B1} наиболее близки значения периода, рассчитанные в приближении $\eta = \eta_{b-trans}$. Это значит, что в результате отжига в нестехиометрическом карбиде ванадия достигается степень дальнего порядка, соответствующая термодинамически равновесному распределению атомов углерода и вакансий в решетке.

Рентгеновское и нейтронографическое исследование [26,27] упорядоченной фазы V_8C_7 показали, что атомы V, образующие октаэдрическое окружение вакантных узлов \square неметаллической подрешетки, смещены по направлению к вакансии. Если в неупорядоченном карбиде VC_y атомы V тоже смещаются к вакансии, то рост концентрации вакантных междоузлий $\square V_6$, имеющих меньший линейный размер по сравнению с заполненными октаэдрическими междоузлиями CV_6 , должен сопровождаться уменьшением периода a_{B1} . Действительно, увеличение концентрации вакансий (или уменьшение концентрации атомов углерода) сопровождается наблюдаемым уменьшением периода решетки неупорядоченного карбида ванадия VC_y .

В последние годы основное внимание обращено на получение и применение нанокристаллических порошков карбида ванадия [9,10,28–30]. Как правило, синтезированные нанопорошки аттестуют по составу и кристаллической структуре путем сравнения экспериментальных данных по рентгеновской дифракции со

стандартными дифракционными данными фазы V_8C_7 без полнопрофильного уточнения структуры [9,10]. Однако в работах [9,10] нет никаких доказательств наличия сверхструктуры V_8C_7 в синтезированных образцах карбида ванадия, а наблюдаемые дифракционные отражения принадлежат не фазе V_8C_7 , а неупорядоченному кубическому карбиду VC_y , $y \sim 0.88$.

Другой неудачный способ аттестации нанопорошков карбида ванадия — сравнение периода решетки с концентрационной зависимостью периода решетки крупнозернистого (bulk) карбида ванадия VC_y . Это тоже совершенно неправильно, так как нанопорошки имеют чрезвычайно большую удельную поверхность и обладают высокой химической активностью по отношению к парам воды и газовым примесям, особенно к кислороду. Нанопорошки карбида ванадия химически более активны, чем нанопорошки других карбидов с таким же средним размером частиц. Хранение нанопорошков карбида ванадия на воздухе приводит к их быстрому, в течение 1–2 h, загрязнению и окислению кислородом, а также к поверхностной адсорбции воды. В наших предшествующих работах [27,31,32] было показано, что содержание примесного кислорода в нанопорошках карбида ванадия со средним размером частиц менее 80–100 nm достигает ~ 3 wt.%, содержание физически адсорбированной воды составляет от 2 до 8 wt.%. Период кристаллической решетки таких нанопорошков существенно отличается от такового для крупнозернистого (bulk) карбида ванадия VC_y и не может служить надежной характеристикой их состава.

Таким образом, изучение и применение нанокристаллических порошков карбида ванадия требует их тщательной всесторонней аттестации по химическому составу, содержанию примесей и параметрам кристаллической структуры.

4. Заключение

Уменьшение периода решетки карбида ванадия VC_y в области гомогенности неупорядоченной фазы при уменьшении содержания углерода (или увеличении концентрации структурных вакансий) обусловлено смещением атомов ванадия по направлению к вакансии, аналогичном таковому смещению в упорядоченной фазе V_8C_7 . Упорядочение карбида ванадия VC_y с образованием сверхструктур V_6C_5 и V_8C_7 приводит к росту периода базисной кристаллической решетки по сравнению с неупорядоченным карбидом.

Список литературы

- [1] H.J. Goldschmidt. Interstitial Alloys. Plenum Press, N. Y. (1967). 820 p.
- [2] R. Kesri, S. Hamar-Thibault. Acta Met. **36**, 1, 149 (1988).
- [3] T.N. Baker. Mater. Sci. Techn. **25**, 9, 1083 (2009).

- [4] Z.Z. Fang, X. Wang, T. Ryu, K.S. Hwang, H.Y. Sohn. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.* **27**, 2, 288 (2009).
- [5] J. Poetschke, V. Richter, R. Holke. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.* **31**, 218 (2012).
- [6] A.S. Kurlov, A.I. Gusev. *Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals*. Springer, Cham–Heidelberg–N. Y.–Dordrecht–London (2013). 256 p.
- [7] А.С. Курлов, А.И. Гусев. *Физика и химия карбидов вольфрама*. Физматлит, М. (2013). 272 с.
- [8] J.M. Marshall, A. Kusoffsky. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.* **40**, 23 (2013).
- [9] Z. Hu, C. Chen, H. Meng, R. Wang, P.K. Shen, H. Fu. *Electrochem. Commun.* **13**, 763 (2011).
- [10] Z. Yan., M. Zhang, J. Xie, P.K. Shen. *J. Power Source* **243**, 336 (2013).
- [11] T. Huang, J. Yu, J. Han, Z. Zhang, Y. Xing, C. Wen, X. Wu, Y. Zhang. *J. Power Source* **300**, 483 (2015).
- [12] J. Yu, X. Gao, G. Chen, X. Yuan. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 4150 (2016).
- [13] 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.
- [14] А.И. Гусев. *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [15] А.И. Гусев. *ЖФХ* **74**, 600 (2000).
- [16] T. Athanassiadis, N. Lorenzelli, C.H. de Novion. *Ann. Chum. France* **12**, 2, 129 (1987).
- [17] V.N. Lipatnikov, P. Ettmayer. In: *Proc. of the Intern. Plansee Seminar / Eds G. Kneringer, P. Rodhammer, P. Wilhartitz. Plansee Group, Reutte Austria (1997)*. V. 2. P. 485–497.
- [18] V.N. Lipatnikov, W. Lengauer, P. Ettmayer, E. Keil, G. Groboth, E. Кны. *J. Alloys Comp.* **261**, 192 (1997).
- [19] D. Rafaja, W. Lengauer, P. Ettmayer, V.N. Lipatnikov. *J. Alloys Comp.* **269**, 60 (1998).
- [20] V.N. Lipatnikov, A.I. Gusev, P. Ettmayer, W. Lengauer. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 1, 163 (1999).
- [21] В.Н. Липатников, А.И. Гусев, П. Эттмайер, В. Ленгауэр. *ФТТ* **41**, 529 (1999).
- [22] L. Ramqvist. *Jernkontorets Annaler* **152**, 9, 467 (1968).
- [23] А.С. Борухович, Н.М. Волкова. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **7**, 9, 1529 (1971).
- [24] Н.М. Волкова, П.В. Гельд. *Труды Института химии УФАН СССР. Вып. 14*, 41–46 (1967).
- [25] X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). © 2009 PANalytical B. V., Almelo, The Netherlands.
- [26] А.И. Гусев, А.С. Курлов, А.А. Ремпель. *Письма в ЖЭТФ* **101**, 8, 589 (2015).
- [27] А.И. Гусев, А.С. Курлов, И.А. Бобриков, А.М. Балагуров. *Письма в ЖЭТФ* **102**, 3, 179 (2015).
- [28] J. Ma, M. Wu, Y. Du, S. Chen, J. Ye, L. Jin. *Mater. Lett.* **63**, 11, 905 (2009).
- [29] Z. Zhao, H. Zuo, Y. Liu, W.Q. Song, S.F. Mao, Y.R. Wang. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.* **27**, 6, 971 (2009).
- [30] M. Mahajan, K. Singh, O.P. Pandey. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.* **36**, 106 (2013).
- [31] А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *Письма в ЖЭТФ* **69**, 6, 436 (1999).
- [32] A.S. Kurlov, A.I. Gusev, E.Yu. Gerasimov, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, A.A. Rempel. *Superlatt. Microstr.* **90**, 148 (2016).