

МОДУЛИРОВАННЫЕ И НЕСОРАЗМЕРНЫЕ СВЕРХСТРУКТУРЫ АТОМНО-ВАКАНСИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

M. Г. Костенко^{a}, С. В. Шарф^b*

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

^b Институт математики и механики им. Н. Н. Красовского
Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 29 мая 2020 г.,
после переработки 25 июня 2020 г.
Принята к публикации 25 июня 2020 г.

Рассмотрено образование частично разупорядоченных модификаций в тугоплавких нестехиометрических карбидах, склонных к упорядочению по типу M_6X_5 . В сверхструктурах M_6X_5 входящий в канал фазового перехода беспорядок–порядок луч $k_9^{(3)}$ лифшицевской звезды $\{k_9\}$ с текущим параметром $\mu_9 = 1/2$ заменен на лучи $k_5^{(6)}$ и $k_5^{(5)}$ нелифшицевской звезды $\{k_5\}$ с переменным текущим параметром $0 < \mu_5 < 1/2$. В зависимости от конкретного значения индекса μ_5 эта замена приводит к разнообразным модулированным структурам, различающимся концентрацией вакансий в дефектных плоскостях $(\bar{1}\bar{1}1)$ углеродной ГЦК-подрешетки и величиной периода модуляции. На дифракционных спектрах положение сверхструктурных рефлексов, обусловленных звездой $\{k_5\}$ при $\mu_5 \approx 0.473$, соответствует несоразмерной упорядоченной фазе, экспериментально обнаруженной в нестехиометрическом карбиде тантала. По ближнему порядку в первой координационной сфере несоразмерная фаза близка к исходным сверхструктурам M_6X_5 с пониженным параметром дальнего порядка $\eta \approx 0.6$.

DOI: 10.31857/S0044451020120081

1. ВВЕДЕНИЕ

Карбиды переходных металлов IV и V группы периодической системы со структурой $B1$ содержат аномально большое количество вакансий в углеродной подрешетке. Их концентрация может достигать 30 ат. % и более [1–3]. Упорядочение вакансий изучалось методами рентгеновской дифракции [4–6], электронной микродифракции [7–11], нейтронографии [12–14] и ядерного магнитного резонанса [7, 8, 15–17]. Для объяснения результатов экспериментов на упорядоченных образцах в области составов приблизительно $MX_{0.8}$ – $MX_{0.9}$ разными авторами предлагались сверхструктуры типа M_6X_5 с моноклининой (пр. гр. $C2$ [9] и $C2/m$ [9, 12, 13]) и тригональной (пр. гр. $P3_1$) [7, 8] симметрией. Анализ понижения симметрии при упорядочении

[18] показал, что возможны две альтернативные последовательности переходов: кубическая ($Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза \rightarrow моноклининная ($C2/m$) упорядоченная фаза \rightarrow моноклининная ($C2$) упорядоченная фаза и кубическая неупорядоченная фаза ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow тригональная ($P3_1$) упорядоченная фаза \rightarrow моноклининная ($C2$) упорядоченная фаза.

По данным термодинамических расчетов [19, 20] образование сверхструктур типа M_6X_5 возможно в системах Ti–C, V–C, Zr–C, Nb–C, Ta–C и Hf–C. Экспериментально сверхструктуры M_6X_5 обнаружены в карбидах ванадия и ниобия [4–17], а также в тонких пленках карбида титана [21].

Необычное поведение структуры наблюдалось в экспериментах по упорядочению нестехиометрического карбида тантала в интервале составов $TaC_{0.79}$ – $TaC_{0.89}$ [22–24]. На нейтронограммах упорядоченных образцов имелся неполный набор ослабленных рефлексов от моноклининной ($C2/m$) сверхструктуры M_6X_5 , но при этом присутствовали от-

* E-mail: makskostenko@yandex.ru

ражения, не характерные ни для одной из известных моделей упорядочения [7–9, 12, 13]. Авторами работ [22–24] такая комбинация рефлексов объясняна несоразмерностью структуры по направлению $[1\bar{1}1]$ ГЦК-подрешетки углерода. Для карбида гафния нет дифракционных данных по упорядочению вакансий. Однако при исследовании температурных зависимостей магнитной восприимчивости [25] обнаружены аномалии, которые можно объяснить наличием ближнего порядка, характерного для сверхструктур M_3X_2 и M_6X_5 .

Значительную помощь в исследовании структурного упорядочения дают современные методы предсказания кристаллических структур. В работе [26] с помощью эволюционного алгоритма USPEX [27–29] для сильно нестехиометрического карбида циркония в области составов $ZrC_{1.0}$ – $ZrC_{0.5}$ найдены 8 различных сверхструктур, включая моноклинную (пр. гр. $C2/m$) M_6X_5 . В работе [30] тем же методом предсказаны четыре новых варианта упорядочения по типу M_6X_5 для карбида ниobia состава $NbC_{0.83}$. Расчеты [31] системы Hf–C подтвердили наличие двух возможных сверхструктур M_3X_2 и M_6X_5 . Необходимо отметить, что существующие алгоритмы предсказания кристаллических структур имеют дело только с идеально упорядоченными кристаллическими структурами и не учитывают переходных и частично упорядоченных состояний.

Целью данной работы является исследование структурной модели частичного упорядочения, объясняющей наблюдаемые в дифракционных экспериментах [22–24] эффекты несоразмерности. В последующих разделах рассмотрен канал фазового перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием несоразмерных структур, рассчитаны возможные варианты распределения вакансий в углеродной подрешетке, проведен анализ ближнего порядка в предлагаемой модели упорядочения и в моноклинной ($C2/m$) сверхструктуре M_6X_5 в зависимости от структурных параметров.

2. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И КАНАЛ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА БЕСПОРЯДОК–ПОРЯДОК

Структуру упорядочивающихся соединений MX_y и твердых растворов A_yB_{1-y} можно описать с помощью функции распределения $n(\mathbf{r})$, которая представляет собой вероятность обнаружения атома на узле $\mathbf{r} = (x_I, y_I, z_I)$ кристаллической решетки. В методе статических концентрационных волн [32]

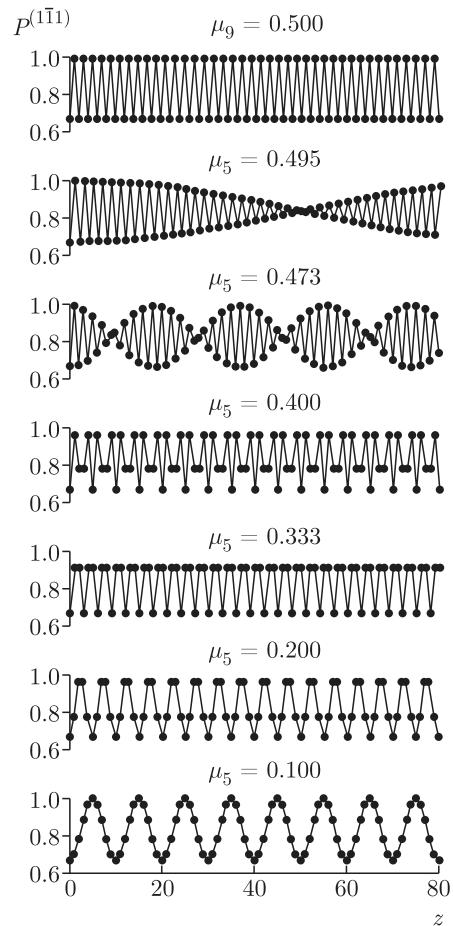


Рис. 1. Графики последовательности (3) при различных значениях параметра μ_5 . Верхний график приведен для луча $\mathbf{k}_9^{(3)}$ ($\mu_9 = 1/2$). Параметр дальнего порядка принят равным единице

функцию $n(\mathbf{r})$ можно представить как суперпозицию плоских волн, волновыми векторами которых являются сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок–порядок [1–3]:

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

В формуле (1) y — концентрация атомов в упорядочивающейся подрешетке, η_s — параметр дальнего порядка, соответствующей звезде $\{\mathbf{k}_s\}$, которой принадлежат лучи $\mathbf{k}_s^{(j)}$, $\eta_s \gamma_s$ и $\varphi_s^{(j)}$ — соответственно амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны.

Расчет каналов фазовых переходов и функций распределения для сверхструктур M_6X_5 нестехиометрических карбидов представлен в работе [18].

Все три обсуждаемые в литературе модели упорядочения (пр. гр. $P3_1$, $C2$ и $C2/m$) объединяет наличие луча $\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_9\}$ ($\mathbf{b}_2/2 = \{1, \bar{1}, 1\}$ — базисный вектор обратной решетки гранецентрированного кристалла). Присутствием этого луча в канале фазового перехода объясняется характерное для сверхструктур M_6X_5 чередование дефектных (содержащих вакансии) и бездефектных плоскостей в направлении $[1\bar{1}1]$ неметаллической ГЦК-подрешетки (рис. 1, верхний график). Если состав сверхструктуры соответствует ее формуле ($y = 5/6$), степень заполнения атомами, $P^{(1\bar{1}1)}$, плоскости $(1\bar{1}1)$ углеродной ГЦК-подрешетки с порядковым номером z можно определить следующим образом:

$$P^{(1\bar{1}1)} = \frac{5}{6} - \frac{\eta_9}{6} \cos(2\pi\mu_9 z), \quad (2)$$

где $5/6$ — доля атомов в подрешетке углерода, η_9 — параметр дальнего порядка ($0 \leq \eta_9 \leq 1$), соответствующий звезде $\{\mathbf{k}_9\}$, $\mu_9 = 1/2$ — текущий индекс сверхструктурного вектора $\mathbf{k}_9^{(3)}$ [22–24]. При $\eta_9 = 1$ дефектная плоскость на $4/6$ заполнена атомами, а бездефектная плоскость полностью заполнена. С уменьшением параметра дальнего порядка часть вакансий переходит из дефектных плоскостей в полностью заполненные. При $\eta_9 = 0$ концентрация вакансий в обоих типах плоскостей выравнивается до $1/6$ и структура становится полностью неупорядоченной.

Формально величину μ_9 в последовательности (2) можно рассматривать как переменный параметр аналогично η_9 . В этом случае будет меняться не только амплитуда функции (1), но и ее период. Такая интерпретация была бы допустима в том случае, если бы луч $\mathbf{k}_9^{(3)}$ принадлежал нелифшицевской звезде и имел переменную длину. Так, лучу $\mathbf{k}_9^{(3)}$ коллинеарны лучи $\mathbf{k}_5^{(6)} = \mu_5 \mathbf{b}_2$ и $\mathbf{k}_5^{(5)} = -\mathbf{k}_5^{(6)}$ нелифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_5\}$. В отличие от луча $\mathbf{k}_9^{(3)}$, оканчивающегося на границе первой зоны Бриллюэна, лучи $\mathbf{k}_5^{(5)}$ и $\mathbf{k}_5^{(6)}$ лежат внутри нее и имеют переменный текущий индекс $0 < \mu_5 < 1/2$. Также следует иметь в виду, что сверхструктурные векторы $\mathbf{k}_5^{(5)}$ и $\mathbf{k}_5^{(6)}$ не эквивалентны друг другу и поэтому оба входят в канал перехода [1–3].

3. МОДУЛИРОВАННЫЕ СВЕРХСТРУКТУРЫ

Рассмотрим модельную структуру, образующуюся по каналу фазового перехода, включающему

только лучи $\mathbf{k}_5^{(5)}$ и $\mathbf{k}_5^{(6)}$ звезды $\{\mathbf{k}_5\}$. Периоды волн вероятности атомов в направлении $[1\bar{1}1]$ структуры $B1$ будут определяться значением параметра μ_5 ($0 < \mu_5 < 1/2$), а их амплитуда — параметром дальнего порядка η_5 ($0 \leq \eta_5 \leq 1$):

$$P^{(1\bar{1}1)} = \frac{5}{6} - \frac{\eta_5}{6} \cos(2\pi\mu_5 z). \quad (3)$$

На рис. 1 изображены графики последовательности (3) при различных μ_5 . Изменение длины лучей $\mathbf{k}_5^{(5)}$ и $\mathbf{k}_5^{(6)}$ дает существенно различающиеся дефектные модификации. Возможны модулированные структуры, в которых степени заполнения плоскостей атомами и вакансиями скачкообразно изменяются то в большую, то в меньшую сторону (графики для $\mu_5 = 0.495$ и $\mu_5 = 0.473$ на рис. 1), а также варианты, предполагающие плавное увеличение, а затем плавное уменьшение концентрации дефектов (график для $\mu_5 = 0.1$ на рис. 1). В длиннопериодических структурах при μ_5 , достаточно близких к нулю, возникают слои с почти нулевой концентрацией вакансий и слои, состав которых близок к нижней границе области гомогенности нестехиометрических карбидов.

На рис. 2 показаны расчетные нейтронограммы карбида тантала $TaC_{0.83}$ для упорядоченных структур, характеризуемых различной длиной лучей $\mathbf{k}_5^{(5)}$ и $\mathbf{k}_5^{(6)}$. Период базисной структуры принят равным 442.8 пм. Длина волны нейтронов 169.4 пм. Сверхструктурное отражение с углом дифракции $2\theta \approx 19^\circ$ в исходной модели с лучом $\mathbf{k}_9^{(3)}$ при переходе к лучам $\mathbf{k}_5^{(5)}$ и $\mathbf{k}_5^{(6)}$ расщепляется на два рефлекса, по положению которых можно определить значение параметра μ_5 . В нейтронограмме несоразмерной фазы, полученной в эксперименте [22–24], положение рефлексов соответствует значению $\mu_5 \approx 0.473$. Стого говоря, несоразмерность возникает, если μ_5 не выражается рациональным числом. В этом случае структура не обладает трансляцией вдоль направления $[1\bar{1}1]$, так как никакие минимумы и максимумы концентрационной волны не совпадают с положением плоскостей базисной структуры. При $\mu_5 = 0.473$ период трансляции равен 1000. Если ограничиться менее строгим рассмотрением, можно считать последовательность (2) почти периодической и для $\mu_5 = 0.473$ приписать ей период $z = 18$. Минимальную концентрацию вакансий имеют плоскости 18, 37, 54, 73 и т. д. (график для $\mu_5 = 0.473$ на рис. 1).

На нейтронограмме упорядоченной фазы карбида тантала, полученной в эксперименте [22–24], помимо сверхструктурных рефлексов, обусловленных звездой $\{\mathbf{k}_5\}$, имелись дополнительные отражения.

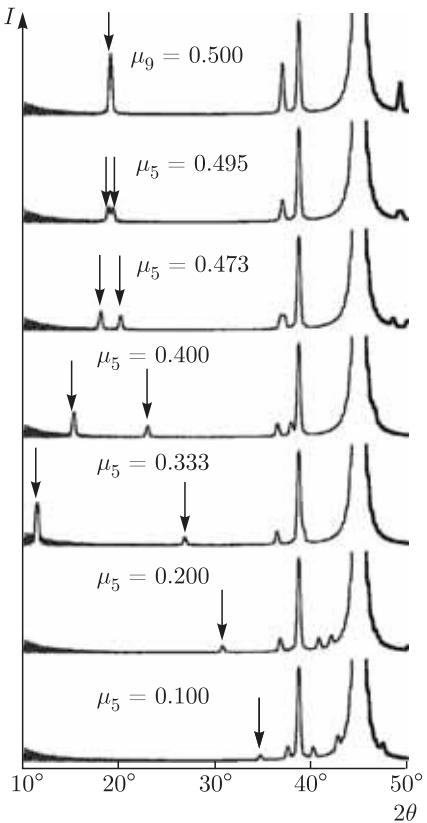


Рис. 2. Расчетные нейтронограммы карбida тантала в зависимости от параметра μ_5 . Период базисной структуры принят равным 442.8 пм в соответствии с экспериментом [22–24]. Длина волн нейтронов 169.4 пм. Атомные факторы рассеяния $f_{\text{Ta}} = 6.91$, $f_C = 6.65$ фм. Стрелками показано положение сверхструктурных рефлексов, образующихся при расщеплении исходного рефлекса, соответствующего лучу $k_9^{(3)}$ в первой зоне Бриллюэна вследствие его замены на сверхструктурные векторы $k_5^{(5)}$ и $k_5^{(6)}$

Часть из них отнесена к паразитным линиям, возникающим из-за наличия в нейтронном излучении длин волн $\lambda/2$ и $\lambda/3$. Остальные рефлексы являлись сверхструктурными. Объяснить их появление можно, если допустить, что в дефектных плоскостях (111) углеродной подрешетки воспроизводится, насколько это возможно, характерное для сверхструктур M_6X_5 упорядоченное расположение вакансий. На рис. 3 расчетная нейтронограмма такой структуры сопоставлена с нейтронограммами из эксперимента [22–24], а также с расчетной нейтронограммой идеально упорядоченной сверхструктуры M_6X_5 (пр. гр. $C2/m$). Видно, что положение всех рефлексов, не являющихся паразитными, объясняется в рамках предложенной модели модулированной структуры с частично упорядоченными вакансиями в дефектных плоскостях.

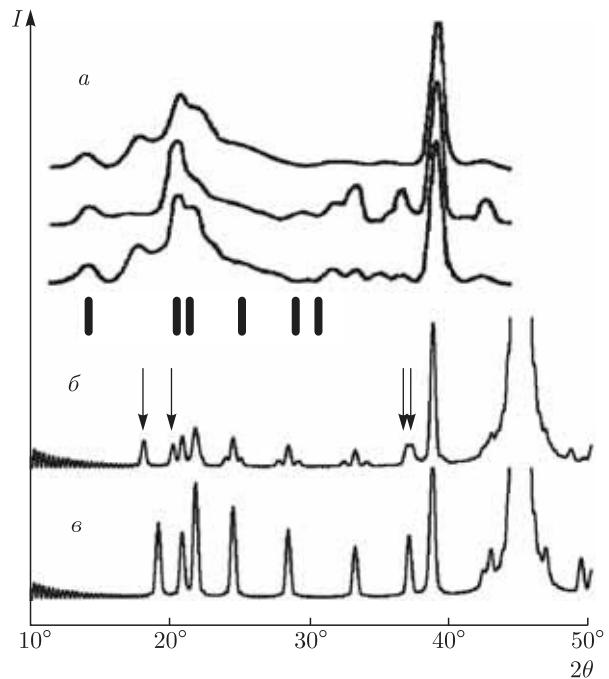


Рис. 3. *a)* Экспериментальные нейтронограммы карбida тантала состава $TaC_{0.83}$ [22–24]. *б)* Расчетная нейтронограмма модулированной сверхструктуры при $\mu_5 \approx 0.473$, в которой имеется остаточное упорядочение в плоскостях (111) ГЦК-подрешетки углерода, характерное для сверхструктур M_6X_5 . *в)* Нейтронограмма идеально упорядоченной сверхструктуры M_6X_5 (пр. гр. $C2/m$). Экспериментальные спектры получены для образцов с разной степенью порядка в зависимости от использованного для упорядочения режима термообработки. Стрелками отмечено положение сверхструктурных рефлексов, объясняемых наличием в канале фазового перехода звезды $\{k_5\}$, штрихами — положение паразитных линий

Причины появления модулированных модификаций при атомно-вакансационном упорядочении остаются неясными. С одной стороны, их можно рассматривать как метастабильные и переходные состояния. К примеру, в одном из экспериментов по упорядочению вакансий в карбиде ванадия [6] упоминается о переходной структуре, которая по данным рентгенографического исследования была отнесена к несоразмерным. В то же время, если в карбиде ванадия всегда удавалось получить исходные сверхструктуры M_6X_5 [6], то в карбиде тантала не установлено наличие иных упорядоченных фаз помимо несоразмерной. Процесс упорядочения проходит быстро, а положение рефлексов модулированной структуры на нейтронограммах (а значит, и параметр μ_5) практически не зависит от состава карбida или способа получения упорядоченного состояния [22–24].

4. БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК И ПЕРИОД МОДУЛЯЦИИ

Определенную ясность относительно периода модуляции полученной в эксперименте [22–24] фазы дает анализ дефектной структуры на локальном уровне. На рис. 4 показаны рассчитанные по данным компьютерного моделирования зависимости вероятностей конфигураций элементарных октаэдрических кластеров структуры $B1$ от параметра μ_5 для моделей с неупорядоченными и частично упорядоченными плоскостями ($1\bar{1}1$) углеродной подрешетки. Экспериментальное значение $\mu_5 = 0.473$ примерно соответствует границе области резкого изменения ближнего порядка (рис. 4 δ). Приблизительно такие же вероятности кластерных конфигураций, как и в модулированной структуре для $\mu_5 = 0.473$, реализуются при частичном разупорядочении сверхструктуры M_6X_5 ($C2/m$) до параметра дальнего порядка $\eta \approx 0.6$ (рис. 4 ε, ϑ). По-видимому, дальнейшая перестройка локальных корреляций в несоразмерной фазе до идеально упорядо-

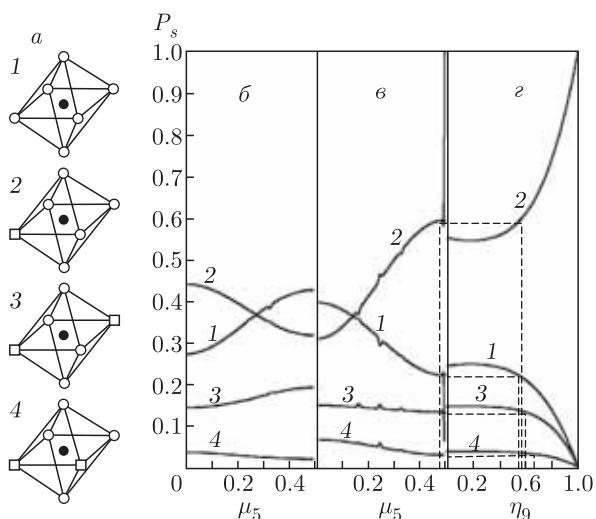


Рис. 4. Основные конфигурации октаэдрических кластеров [36, 37] в дефектной структуре $B1$ (а) относительно узла металлической подрешетки и вероятности P_s их нахождения в структуре в зависимости от параметра μ_5 в модулированных структурах без упорядочения (б) и с упорядочением (в) вакансий в плоскостях ($1\bar{1}1$) неметаллической ГЦК-подрешетки, а также в зависимости от параметра дальнего порядка η в сверхструктуре M_6X_5 (пр. гр. $C2/m$) (г). Штриховыми линиями обозначено соответствие вероятностей нахождения кластеров в модулированной структуре с частичным упорядочением вероятностям нахождения тех же кластерных конфигураций в сверхструктуре M_6X_5

ченной сверхструктуре оказывается энергетически невыгодной. Заметим, что по данным расчетов для схожих систем с вакансиями [33–35] характерные для сверхструктур локальные корреляции стабилизируют неупорядоченную фазу и частично разупорядоченные модификации. В случае карбида тантала, вероятно, речь может идти о несколько иных механизмах уменьшения энергии дефектной структуры и, как следствие, о другом типе ближнего порядка в исходной неупорядоченной фазе.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрен один из возможных вариантов частичного упорядочения углеродных вакансий в карбидах переходных металлов со структурой $B1$. Предложены структурные модели, образующиеся по каналу фазового перехода беспорядок–порядок, включающему лучи $\mathbf{k}_5^{(5)}$ и $\mathbf{k}_5^{(6)}$ нелифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_5\}$ с переменным текущим параметром $0 < \mu_5 < 1/2$. В данных структурах наблюдаются модуляции в концентрации вакансий вдоль направления $[1\bar{1}1]$ ГЦК-подрешетки углерода. В зависимости от конкретного значения параметра μ_5 возможны модулированные модификации с разнообразными вариантами чередования дефектных плоскостей. Наличие дополнительного упорядочения вакансий в дефектных плоскостях объясняет специфические дифракционные спектры упорядоченного карбида тантала, на которых присутствуют одновременно рефлексы как от модулированной структуры, обусловленные наличием лучей звезды $\{\mathbf{k}_5\}$ в канале фазового перехода, так и отражения, характерные для известной [9, 12, 13] моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры типа M_6X_5 .

Анализ ближнего порядка в модулированной структуре с упорядоченными дефектными плоскостями в зависимости от параметра μ_5 показал, что при росте μ_5 выше примерно 0.48 происходит резкая перестройка локальных атомно-вакансационных группировок. Экспериментально наблюдаемая упорядоченная фаза в карбиде тантала описывается предложенной структурной моделью с параметром $\mu_5 = 0.473$. При таком значении текущего параметра модулированная структура близка по ближнему порядку в первой координационной сфере к моноклинной сверхструктуре M_6X_5 , частично разупорядоченной до параметра дальнего порядка $\eta \approx 0.6$. Подробное исследование роли ближнего порядка в стабилизации неупорядоченных и переходных структур может быть востребованным в связи с интересом к системам на основе карбида тантала как к супертугоплавким материалам [38, 39].

Компьютерное моделирование и расчеты проведены на суперкомпьютере «Уран» ИММ УрО РАН.

Благодарности. Авторы благодарят А. И. Гусева (ИХТТ УрО РАН) и А. А. Ремпеля (ИМЕТ УрО РАН) за обсуждение результатов.

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 (2001).
2. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, близкий и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, Москва (2007).
3. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Нестехиометрия в твердом теле*, Физматлит, Москва (2018).
4. V. N. Lipatnikov, W. Lengauer, P. Ettmayer, E. Keil, G. Groboth and E. Kny, *J. Alloys Comp.* **261**, 192 (1997).
5. V. N. Lipatnikov, A. I. Gusev, P. Ettmayer and W. Lengauer, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 163 (1999).
6. Б. В. Хаенко, В. В. Куколь, Л. С. Ершова, Изв. АН СССР, Неорган. материалы **25**, 263 (1989).
7. J. D. Venables, D. Kahn and R. G. Lye, *Phil. Mag.* **18**, 177 (1968).
8. J. D. Venables and R. G. Lye, *Phil. Mag.* **19**, 565 (1969).
9. J. Billingham, P. S. Bell and M. H. Lewis, *Phil. Mag.* **25**, 661 (1972).
10. J. Billingham, P. S. Bell and M. H. Lewis, *Acta Crystallogr. A* **28**, 602 (1972).
11. R. Kersi and S. Hamar-Thibault, *Acta Metall.* **36**, 149 (1988).
12. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *ФТТ* **26**, 3622 (1984).
13. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **93**, 803 (1986).
14. A. N. Christensen, *Acta Chem. Scand. A* **39**, 803 (1985).
15. C. Froidevaux and D. Rossier, *J. Phys. Chem. Sol.* **28**, 1197 (1967).
16. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *ФТТ* **25**, 3169 (1983).
17. A. A. Rempel, A. I. Gusev and M. Yu. Belyaev, *J. Phys. C* **20**, 5655 (1987).
18. А. И. Гусев, *ЖЭТФ* **136**, 486-504 (2009).
19. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **163**, 273 (1997).
20. А. И. Гусев, *ЖФХ* **74**, 600 (2000).
21. Н. В. Джалаабадзе, Б. Г. Эристави, Н. И. Майсурадзе, Р. Кутелия, *ФММ* **86**, 85 (1998).
22. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, В. Н. Липатников, *ФТТ* **33**, 2298 (1991).
23. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and V. N. Lipatnikov, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 8277 (1996).
24. В. Н. Липатников, А. А. Ремпель, Письма в *ЖЭТФ* **81**, 410 (2005).
25. А. И. Гусев, А. Н. Зырянова, Письма в *ЖЭТФ* **69**, 296 (1999).
26. C. Xie, A. R. Oganov, D. Li, T. T. Debela, N. Liu, D. Dong, and Q. Zeng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, paper 12299 (2016).
27. A. R. Oganov and C. W. Glass, *Phys. Chem.* **124**, 244704 (2006).
28. A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, *Acc. Chem. Res.* **44**, 227 (2011).
29. A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stoke, and Q. Zhu, *Acc. Chem. Res.* **184**, 1172 (2013).
30. М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, А. А. Валеева, А. И. Гусев, *ЖЭТФ* **156**, 934 (2019).
31. Q. Zeng, J. Peng, A. R. Oganov et al., *Phys. Rev. B* **88**, 214107 (2013).
32. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974).
33. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, Письма в *ЖЭТФ* **97**, 712 (2013).
34. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, Письма в *ЖЭТФ* **102**, 94 (2015).
35. M. G. Kostenko, A. A. Rempel, S. V. Sharf and A. V. Lukoyanov, *Mendeleev Comm.* **27**, 147 (2017).
36. M. G. Kostenko, A. A. Valeeva and A. A. Rempel, *Mendeleev Comm.* **22**, 245 (2012).
37. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, *ЖЭТФ* **142**, 1142 (2012).
38. O. Cedillos-Barraza, D. Manara, K. Boboridis et al., *Sci. Rep.* **6**, paper 37962 (2016).
39. Q-J. Hong and A. van de Walle, *Phys. Rev. B* **92**, 020104(R) (2015).