

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

*М. Г. Костенко<sup>a\*</sup>, С. В. Шарф<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> *Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук  
620990, Екатеринбург, Россия*

<sup>b</sup> *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  $\mu_5$  эта замена приводит к разнообразным модулированным структурам, различающимся концентрацией вакансий в дефектных плоскостях  $(1\bar{1}1)$  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 ближайшему 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 групп 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 моноклинной (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  $\rightarrow$  моноклинная ( $C2/m$ ) упорядоченная фаза  $\rightarrow$  моноклинная ( $C2$ ) упорядоченная фаза и кубическая неупорядоченная фаза ( $Fm\bar{3}m$ )  $\rightarrow$  тригональная ( $P3_1$ ) упорядоченная фаза  $\rightarrow$  моноклинная ( $C2$ ) 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 моноклинной ( $C2/m$ ) 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 объяснена несоразмерностью структуры по направлению [111] 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 ниобия 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]

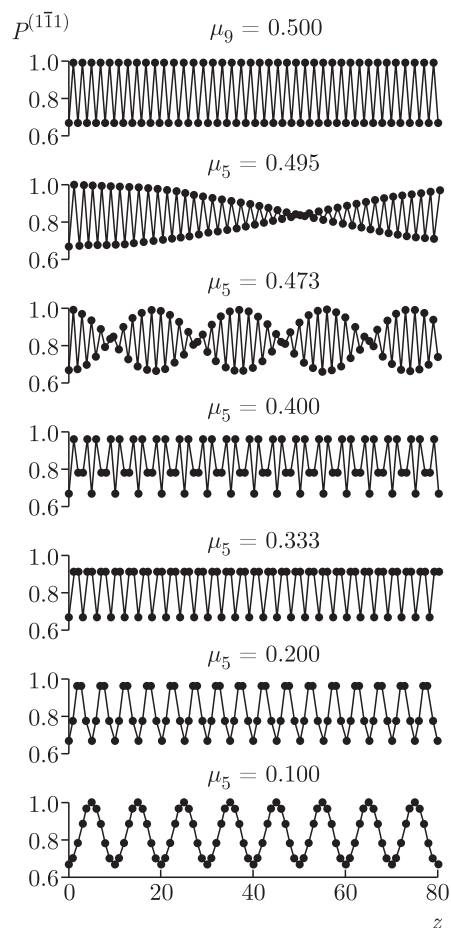


Рис. 1. Графики последовательности (3) при различных значениях параметра  $\mu_5$ . Верхний график приведен для луча  $\mathbf{k}_9^{(3)}$  ( $\mu_9 = 1/2$ ). Параметр дальнего порядка принят равным единице

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,  $\eta_s$  — 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,  $\eta_9$  — 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  $\mu_9$  в последовательности (2) можно рассматривать как переменный параметр аналогично  $\eta_9$ . 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

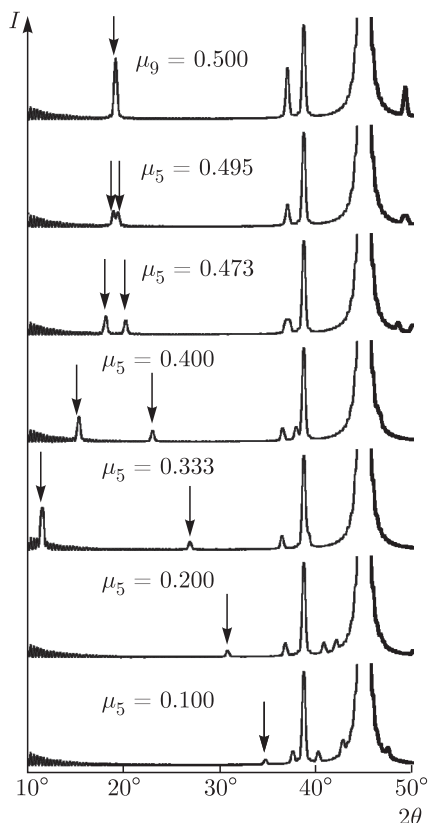
только лучи  $\mathbf{k}_5^{(5)}$  и  $\mathbf{k}_5^{(6)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_5\}$ . Периоды волн вероятности атомов в направлении  $[1\bar{1}1]$  структуры  $B1$  будут определяться значением параметра  $\mu_5$  ( $0 < \mu_5 < 1/2$ ), а их амплитуда — параметром дальнего порядка  $\eta_5$  ( $0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

$$P^{(1\bar{1}1)} = \frac{5}{6} - \frac{\eta_9}{6} \cos(2\pi\mu_9 z). \quad (3)$$

На рис. 1 изображены графики последовательности (3) при различных  $\mu_5$ . 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  $\mu_5$ , достаточно близких к нулю, возникают слои с почти нулевой концентрацией вакансий и слои, состав которых близок к нижней границе области гомогенности нестехиометрических карбидов.

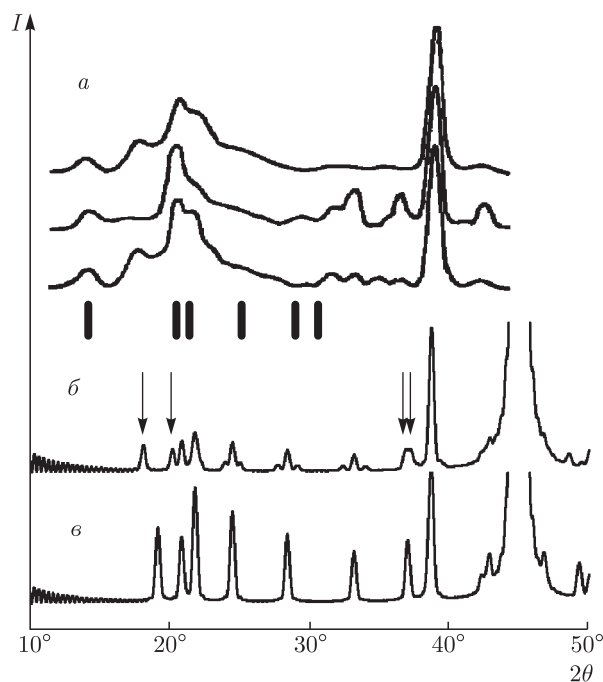
На рис. 2 показаны расчетные нейтронограммы карбида тантала  $TaC_{0.83}$  для упорядоченных структур, характеризующихся различной длиной лучей  $\mathbf{k}_5^{(5)}$  и  $\mathbf{k}_5^{(6)}$ . Период базисной структуры принят равным 442.8 пм. Длина волны нейтронов 169.4 пм. Сверхструктурное отражение 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  $\mu_5$ . В нейтронограмме несоразмерной фазы, полученной в эксперименте [22–24], положение рефлексов соответствует значению  $\mu_5 \approx 0.473$ . Строго говоря, несоразмерность возникает, если  $\mu_5$  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 карбида тантала в зависимости от параметра  $\mu_5$ . Период базисной структуры принят равным 442.8 пм в соответствии с экспериментом [22–24]. Длина волны нейтронов 169.4 пм. Атомные факторы рассеяния  $f_{Ta} = 6.91$ ,  $f_C = 6.65$  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  $(1\bar{1}1)$  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.

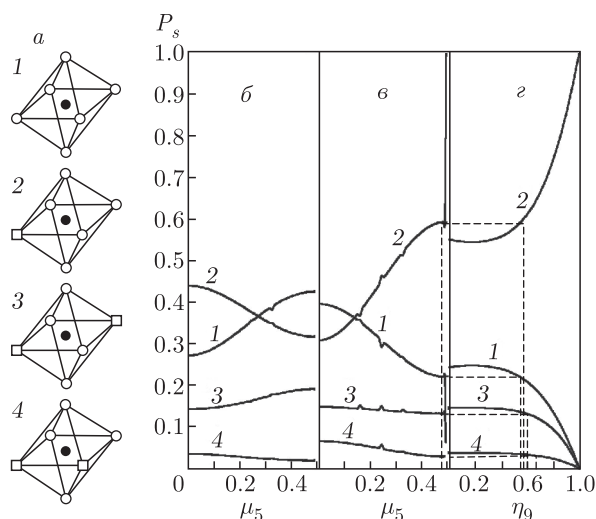


**Рис. 3.** а) Экспериментальные нейтронограммы карбида тантала состава  $TaC_{0.83}$  [22–24]. б) Расчетная нейтронограмма модулированной сверхструктуры при  $\mu_5 \approx 0.473$ , в которой имеется остаточное упорядочение в плоскостях  $(1\bar{1}1)$  ГЦК-подрешетки углерода, характерное для сверхструктур  $M_6X_5$ . 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-вакансионном 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 несоизмерным. 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 несоизмерной. Процесс упорядочения проходит быстро, а положение рефлексов модулированной структуры на нейтронограммах (а значит, и параметр  $\mu_5$ ) практически не зависит от состава карбида 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  $\mu_5$  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. 4б). 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. 4в,г). По-видимому, дальнейшая перестройка локальных корреляций в несоизмерной 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  $\mu_5$  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  $\eta$  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 сверхструктуры 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  $\mu_5$  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  $\mu_5$  показал, что при росте  $\mu_5$  выше примерно 0.48 происходит резкая перестройка локальных атомно-вакансионных 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. Ремпель (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, ближний 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. Кну, *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. Hमार-Тhibault, *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. Джалабадзе, 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. Валева, 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).