Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 8, с. 493 – 498

Диффузное рассеяние электронов при упорядочении твердого раствора бора в палладии PdB_y $(y \approx 1/6)$

А. И. Гусев[1)]

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 9 марта 2011 г.

Рассмотрено применение кластерной модели переходного состояния для объяснения особенностей диффузного рассеяния электронов, наблюдаемого при упорядочении атомов бора и структурных вакансий в кубическом (со структурой $B1$) твердом растворе PdB_y бора в палладии. Для моделирования поверхности диффузной интенсивности при ближнем порядке замещения использованы кластеры в виде тетраэдра, октаэдра, куба и элементарной ячейки гранецентрированной кубической решетки, включающих 4, 6, 9 и 14 узлов неметаллической подрешетки, соответственно. Показано, что экспериментальная форма контуров диффузного рассеяния в $PdB_{0.163}$ наилучшим образом описывается моделью в виде комбинированного кластера, сочетающего октаэдр и куб.

Диффузное рассеяние электронов – один из эффективных методов изучения ближнего порядка в сильно нестехиометрических кубических (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбидах, нитридах, оксидах и боридах MX_y $(MX_y\square_{1-y})$ переходных металлов и в родственных им соединениях [1]. Для сильно нестехиометрических соединений $MX_y\square_{1-y}$ наиболее характерен ближний порядок замещения в распределения неметаллических атомов X и структурных вакансий $\square$. Согласно [2, 3], именно с ближним порядком замещения связаны периодические диффузные эффекты, не проходящие через структурные узлы обратной решетки базисной кубической фазы. На дифракционных картинах наличие ближнего порядка приводит к появлению трехмерных областей диффузного рассеяния в обратном пространстве.

Недавно в работе [4] исследовалась структура твердого раствора PdB_y $(y = 0.158-0.184)$ бора в гранецентрированном кубическом (ГЦК) палладии. При температуре выше 800 K атомы B неупорядоченно размещаются в октаэдрических междоузлиях ГЦК подрешетки атомов Pd, при этом заполненные и незаполненные октаэдрические междоузлия образуют неметаллическую ГЦК (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) подрешетку. С учетом этого неупорядоченный твердый раствор $PdB_y\square_{1-y}$ имеет кубическую базисную структуру типа $B1$. Авторы [4] установили, что отжиг при температуре ниже 710 K приводит к упорядоченному распределению атомов B по октаэдрическим междоузлиям ГЦК подрешетки атомов Pd и образованию моноклинной (пр. гр. $C2/c$ $(C12/c1)$) сверхструктуры Pd_6B $(Pd_6B\square_5)$. Ранее о существовании упорядоченной фазы Pd_6B сообщалось в работе [5].

На картине электронной дифракции, полученной в [4] с образца $PdB_{0.163}$, отожженного в течение одной недели при температуре 630 K, наряду со структурными и сверхструктурными отражениями наблюдалось достаточно интенсивное диффузное рассеяние. На картинах электронной дифракции образцов PdB_y, отожженных в течение 3 недель при температуре 550 K, контуры диффузного рассеяния не видны. Никаких попыток объяснить наличие диффузного рассеяния в PdB_y в [4] не сделано.

В данной работе проанализирована форма контуров диффузного рассеяния, наблюдаемых при ближнем порядке замещения атомов бора B и структурных вакансий $\square$ в твердом растворе PdB_y $(y = 0.158-0.184)$ бора в ГЦК палладии.

В состоянии ближнего порядка интенсивность диффузного рассеяния характеризуется трехмерным распределением. В общем случае максимумы интенсивности располагаются в строго определенных кристаллографических позициях. Например, в ГЦК твердых растворах эти максимумы расположены в областях обратного пространства с координатами типа $(1\,0\,0)$, $(1/2\,1/2\,1/2)$, $(1\,1/2\,0)$ и т.д. [6]. По мере перехода в упорядоченное состояние интенсивность диффузного рассеяния постепенно концентрируется в позициях, соответствующих сверхструктурным отражениям. Состояние кристалла при температуре, которая немного выше температуры перехода беспорядок–порядок, то есть состояние, когда в расположении атомов имеется ближний порядок, но дальний порядок еще не возник, рассматривается как переходное [6–12]. Переходное состояние характеризуется наличием на дифракционной картине контуров диффузной интенсивности. Такое состояние упорядочивающегося твердого раствора или не-

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

стехиометрического соединения можно описать с помощью представлений [2, 3, 6–8] о кластерной модели, позднее развитой в работах [9–12].

Согласно [10], геометрическое место $f(\mathbf{g})$ контуров диффузной интенсивности коррелирует с наличием в кристалле небольших кластеров определенного типа, имеющих одну или несколько конфигураций. Под типом кластера понимается число узлов решетки, входящих в кластер, и их пространственное расположение. Конфигурация кластера определяется тем, сколько атомов A и B в случае твердого раствора $\mathrm{A}_y\mathrm{B}_{1-y}$ или атомов внедрения X и вакансий □ в случае нестехиометрического соединения $\mathrm{MX}_y\square_{1-y}$ и в каком порядке друг относительно друга размещено на узлах кластера. В общем случае тип кластера и его конфигурация определяются симметрией решетки и составом y упорядочивающегося кристалла. По мере упорядочения, то есть перехода из неупорядоченного в упорядоченное состояние, происходит перераспределение атомов по узлам решетки и некоторые из возможных типов и конфигураций кластеров становятся преобладающими. В результате интенсивность диффузного рассеяния в некоторых местах трехмерной обратной решетки усиливается так, что на дифракционной картине появляются контуры диффузной интенсивности (плоские сечения трехмерного распределения диффузной интенсивности). На окончательной стадии упорядочения вся интенсивность диффузного рассеяния концентрируется в сверхструктурных отражениях.

Пусть геометрическое положение контуров области диффузного рассеяния в обратной решетке описывается уравнением

$$f(\mathbf{g}) = 0, \tag{1}$$

где $\mathbf{g}$ – вектор обратной решетки. Интенсивность диффузного рассеяния должна иметь трансляционную симметрию обратной решетки, поэтому (1) можно представить как сумму Фурье

$$f(\mathbf{g}) = \sum_k \omega_k \exp(-i2\pi\mathbf{g}\mathbf{r}_k) = 0, \tag{2}$$

где $\mathbf{r}_k$ – векторы решетки и ω_k – коэффициенты Фурье. Если интенсивность диффузного рассеяния локализована внутри контура, описываемого уравнением (1), то $f(\mathbf{g})$ связана с амплитудой $F_{\mathrm{D}}(\mathbf{g})$ диффузного рассеяния тождеством

$$f(\mathbf{g})F_{\mathrm{D}}(\mathbf{g}) \equiv 0. \tag{3}$$

Это тождество означает, что интенсивность $I_{\mathrm{D}}(\mathbf{g}) = |F_{\mathrm{D}}(\mathbf{g})|^2$ и амплитуда диффузного рассеяния могут отличаться от нуля только вдоль контура, определяемого уравнением (1). В [11] показано, что с учетом тождества (3) и явного вида амплитуды $F_{\mathrm{D}}(\mathbf{g})$ для всех узлов j кластера можно получить систему однородных линейных уравнений

$$\sum_k \omega_k \sigma_{j+k} = 0. \tag{4}$$

Соотношение (4) описывает кластер, положение узлов которого дано векторами $(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_k)$, где $k = 0$, 1, 2 ... В идеальном случае в (4) все коэффициенты $\omega_k = 1$ и $\sum_k \sigma_{j+k} = 0$, что соответствует кластерам одинакового состава, совпадающего со средним составом кристалла. В действительности соотношение (4) несколько отличается от нуля, так как в реальной структуре оно, будучи выполнимо для некоторого произвольно выбранного кластера, окажется невыполнимым для соседнего кластера. Наименьшие отклонения от нуля дают кластеры, вероятность существования которых в рассматриваемой структуре наиболее велика и именно для них интенсивность диффузного рассеяния будет локализована в геометрической области, определяемой выражением (1).

Использование кластерной модели переходного состояния сводится к моделированию поверхности диффузной интенсивности тем или иным кластером, расчету формы сечений модельной поверхности разными плоскостями и сравнению полученных сечений с экспериментальными дифракционными картинами, на которых имеются максимумы распределения диффузной интенсивности. При моделировании диффузного рассеяния кластером из n узлов функция $f(\mathbf{g})$ определяется как экспоненциальная сумма по всем узлам кластера:

$$f(\mathbf{g}) = \sum_{j=1}^{n} \exp[i2\pi(h_j + k_j + l_j)] = 0. \tag{5}$$

Кластерами, которые соответствуют геометрии ГЦК решетки и позволяют моделировать диффузную интенсивность для соединений с упорядочивающейся ГЦК решеткой, являются октаэдр из шести узлов, куб из восьми узлов и тетраэдр из четырех узлов или их сочетания. Вывод явного вида функций $f(\mathbf{g})$ (5), соответствующих этим кластерам, сделан в [13].

Узлы октаэдра имеют координаты $(h/2\,0\,l/2)$, $(h/2\,k/2\,0)$, $(0\,k/2\,l/2)$, $(h/2\,k\,l/2)$, $(h/2\,k/2\,l)$ и $(h\,k/2\,l/2)$. В соответствии с (5) и этими координатами функция $f(\mathbf{g}) = 0$ в тригонометрической форме имеет вид

$$\cos\pi h + \cos\pi k + \cos\pi l = 0. \tag{6}$$

Узлы кубического кластера имеют координаты (000), (h00), (0k0), (00l), (hk0), (h0l), (0kl) и (hkl), в соответствии с чем уравнение, описывающее поверхность диффузного рассеяния, имеет следующую тригонометрическую форму:

$$\cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l = 0. \tag{7}$$

Для тетраэдрического кластера с узлами (000), $(h/2\,k/2\,0)$, $(h/2\,0\,l/2)$ и $(0\,k/2\,l/2)$

$$f(\mathbf{g}) = 1 + \exp[i\pi(h+k)] + \exp[i\pi(h+l)] + \exp[i\pi(k+l)]. \tag{8}$$

Тетраэдрический кластер был использован в работе [11] для анализа экспериментальных результатов [14] по дифракции электронов в монооксиде титана. Поверхность диффузного рассеяния в монооксиде титана TiO_y $(1.00 \le y \le 1.25)$ авторы [11] описали как

$$f(\mathbf{g}) \times f^*(\mathbf{g}) - C_\mathrm{t} = 0, \tag{9}$$

где $f(\mathbf{g})$ описывается формулой (8), $f^*(g)$– комплексно сопряженная функция, C_t – численный параметр, по величине близкий к 1 и слабо зависящий от состава монооксида титана. В [11, 13] показано, что после стандартных преобразований уравнение (9) сводится к виду

$$[4\cos(\pi h/2)\cos(\pi k/2)\cos(\pi l/2)]^2 +$$

$$+[4\sin(\pi h/2)\sin(\pi k/2)\sin(\pi l/2)]^2 - C_t = 0$$

или эквивалентной тригонометрической форме

$$\cos \pi h \cos \pi k + \cos \pi h \cos \pi l + \cos \pi k \cos \pi l + (1 - C_\mathrm{t}/4) = 0. \tag{10}$$

В уравнениях (6)–(8) и (10), описывающих положение контура диффузного рассеяния, h, k, l есть координаты пространства обратной решетки.

Анализ экспериментальных результатов [15] по диффузному рассеянию электронов упорядочивающимися карбидами ванадия, ниобия и тантала и нитридом титана, выполненный авторами [8], показал, что для этих нестехиометрических соединений более точное описание формы области диффузного рассеяния достигается при использовании функции

$$(\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l) - \mathrm{C} \cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l = 0, \tag{11}$$

объединяющей уравнения (6) и (7).

Согласно [8], параметр C формулы (11), определяющий форму контуров диффузного рассеяния, можно определить из экспериментальной картины диффузного рассеяния как

$$C = -3C_{111} = (1 + 2\cos 2\pi F)/(\cos^2 2\pi F), \tag{12}$$

где $F = [D_{(000-220)} - D_\mathrm{diff}]/2D_{(000-220)}$, $D_{(000-220)}$ – расстояние между структурными отражениями (000) и (220), D_diff – расстояние между диффузными полосами, расположенными между отражениями (000) и (220). Для нестехиометрических карбидов и нитридов MX_y с кубической структурой $B1$ параметр C_{111} лежит в интервале $0 > C_{111} > -1$, а параметр C меняется в пределах от 0 до 3. Для сложных литиевых оксидов (например, $LiFeO_2$) параметр C в формуле (11) составляет от 6 до 10 [11]. Описание поверхности диффузного рассеяния функцией (11) означает использование в качестве модельного кластера элементарной ячейки ГЦК решетки.

Оценка параметра C, сделанная по формуле (12) с использованием экспериментальных данных [4] для PdB_y, дала следующие результаты: межплоскостное расстояние $D_{(000-220)} = 0.1415$ нм, $D_\mathrm{diff} \approx$ $\approx 2D_{(000-220)}/3 \approx 0.095 \pm 0.005$ нм, $F \approx 0.165 \pm 0.015$ и $C \approx 8.3 \pm 1.5$.

В работе [4] диффузное рассеяние электронов в отожженном $PdB_{0.163}$ наблюдалось в сечении (−33−2).

Рассмотрим сначала, каков вид сечения поверхности диффузного рассеяния, соответствующей использованию тетраэдрического кластера и описываемой уравнением (10), плоскостью (−33−2) обратной решетки упорядочивающегося ГЦК кристалла. Уравнение (10) не имеет аналитического решения для сечений поверхности диффузного рассеяния произвольными плоскостями (hkl) обратной решетки упорядочивающегося ГЦК кристалла с h, k, $l \neq 0$. Но форму контуров диффузного рассеяния в сечениях (hkl) с h, k, $l \neq 0$ можно найти численно. Из уравнения (10) следует, что

$$\cos \pi k(\cos \pi h + \cos \pi l) = -\cos \pi h \cos \pi l - (1 - C_\mathrm{t}/4),$$

откуда

$$k = \pm \frac{1}{\pi} \arccos \left[\frac{C_\mathrm{t}/4 - 1 - \cos \pi h \cos \pi l}{\cos \pi h + \cos \pi l} \right] + 2m. \tag{13}$$

Для сечения поверхности диффузного рассеяния плоскостью (−33−2), проходящей через узел (000) обратной решетки, выполняется условие $-3h + 3k - 2l = 0$ или $k = h + 2l/3$. С учетом этого

$$h = \pm \frac{1}{\pi} \arccos \left[\frac{C_\mathrm{t}/4 - 1 - \cos \pi h \cos \pi l}{\cos \pi h + \cos \pi l} \right] - 2l/3 + 2m, \tag{14}$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \ldots$ – целое число, учитывающее периодичность тригонометрической функции. Самосогласованное решение уравнения (14) позволяет найти значения h, l и, следовательно, k, соответствующие контуру диффузного рассеяния в плоскости $(-33-2)$ обратной решетки. Рассчитанное сечение поверхности диффузного рассеяния, соответствующей модели (10) с параметром $C_{\rm t} = 1$, показано на рис. 1.

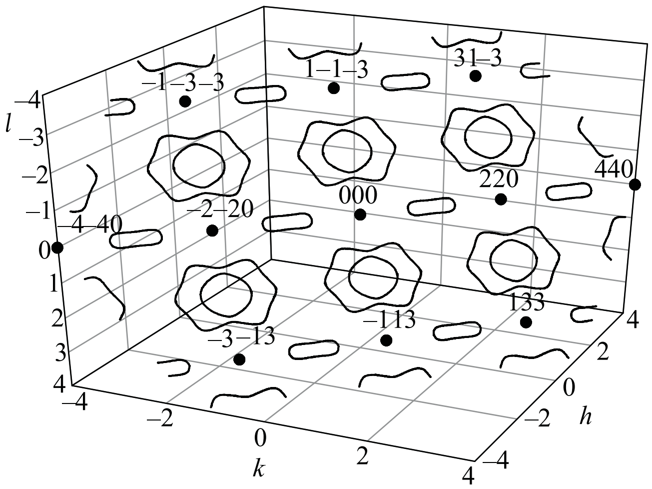

Рис. 1. Схема контуров диффузного рассеяния и положение структурных узлов (•) в сечении $(-33-2)$ обратной решетки ГЦК кристалла PdB_y. Ближний порядок замещения смоделирован кластером в виде тетраэдра, в соответствии с чем поверхность диффузного рассеяния описана функцией (10) с параметром $C_{\rm t} = 1$

Октаэдрический кластер или кластер в виде ГЦК элементарной ячейки (сочетание октаэдрического и кубического кластеров) используются для моделирования диффузного рассеяния, связанного с ближним порядком замещения, значительно чаще, чем тетраэдрический кластер. Пусть контур диффузного рассеяния описывается функцией (6) (или функцией (11) при $C = 0$), соответствующей октаэдрическому кластеру. Определение сечения сводится к решению уравнения (6) при условии $(-3h + 3k - 2l) = 0$. Поскольку в этом случае $k = h + 2l/3$, то после стандартных преобразований уравнения (6) получим

$$\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l = 2 \cos \pi (h + l/3) \cos \pi (l/3) +$$
$$+ 4 \cos^3 \pi (l/3) - 3 \cos \pi (l/3) = 0. \quad (15)$$

Уравнение (15) имеет два решения. Первое решение представляет собой набор прямых

$$l = (3/2)(1 + 2m) \text{ при любых } h \text{ и } k, \quad (16)$$

а второе имеет вид

$$h = \pm \frac{1}{\pi} \{\arccos[3/2 - 2\cos^2 \pi (l/3)]\} - l/3 + 2m, \quad (17a)$$

$$k = h + 2l/3 \text{ или}$$
$$k = \pm \frac{1}{\pi} \{\arccos[3/2 - 2\cos^2 \pi (l/3)]\} + l/3 + 2m, \quad (17b)$$

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \ldots$ – коэффициент, являющийся целым числом и учитывающий периодичность тригонометрической функции. Рассчитанный по уравнениям (16), (17) контур диффузного рассеяния в плоскости $(-33-2)$ обратной решетки, соответствующий октаэдрической модели (6) (или (11) при $C = 0$), показан на рис. 2.

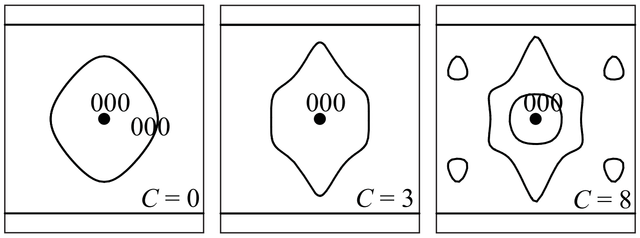

Рис. 2. Влияние параметра C функции (11) на форму контуров диффузного рассеяния в сечении $(-33-2)$ обратной решетки ГЦК кристалла при моделировании ближнего порядка замещения кластером в виде октаэдра ($C = 0$) или элементарной ячейки ГЦК решетки ($C = 3$ и $C = 8$)

При $C > 0$ уравнение (11) не имеет аналитического решения для сечения поверхности диффузного рассеяния плоскостью $(-33-2)$ обратной решетки упорядочивающегося ГЦК кристалла. Поэтому форму контуров диффузного рассеяния в этом сечении находим численно. При $C \neq 0$ уравнение (11) имеет решение (16), дающее в сечении набор прямых $l = (3/2)(1 + 2m)$ при любых h и k, и второе решение

$$h = \pm \frac{1}{\pi} \arccos \left[\frac{\cos \pi h + \cos \pi l}{C \cos \pi h \cos \pi l - 1} \right] - 2l/3 + 2m. \quad (18)$$

Контуры диффузного рассеяния в плоскости $(-33-2)$ обратной решетки, рассчитанные по уравнениям (16) и (18) при $C = 3$ и $C = 8$, показаны на рис. 2. Видно, что переход от октаэдрического кластера ($C = 0$) к учету более сложного кластера в виде элементарной ячейки ГЦК решетки приводит сначала к модификации контура диффузного рассеяния (при $C = 3$), а затем и к расщеплению контура на два соседних (при $C = 8$). В реальном дифракционном эксперименте интенсивности близко расположенных концентрических соседних контуров перекрываются, что проявляется в виде широкого размытого диффузного контура. Такой эффект наблюдали, например, в работе [11] на картине электронной дифракции в сечении (111) обратной решетки феррата лития $LiFeO_2$, имеющего кубическую структуру типа $B1$.

Контуры диффузного рассеяния в сечении $(-33-2)$ обратной решетки ГЦК кристалла PdB_y, найденные по уравнениям (16) и (18) для модели (11) с параметром $C = 8$, показаны на рис. 3.

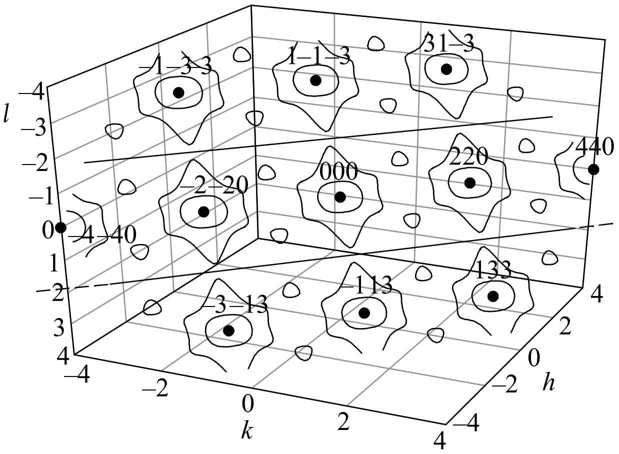

Рис. 3. Схема контуров диффузного рассеяния и положение структурных узлов (•) в сечении $(-33-2)$ обратной решетки ГЦК кристалла PdB_y. Ближний порядок замещения смоделирован кластером в виде элементарной ячейки ГЦК решетки, поверхность диффузного рассеяния описана функцией (11) при $C = 8$. В сечении $(-33-2)$ горизонтальные линии контура существуют при любых значениях параметра C

Сопоставление экспериментальной картины дифракции электронов в $\mathrm{PdB}_{0.163}$ (рис. 4a) с рассчитанными контурами диффузного рассеяния (см. рис. 1 и 3) показывает, что лучшее согласие с экспериментом достигается при использовании модельного кластера в виде элементарной ячейки ГЦК решетки и описании поверхности диффузного рассеяния функцией (11) с параметром $C = 8$. Характерным признаком, указывающим на предпочтительное описание диффузного рассеяния моделью (11), является присутствие на экспериментальной картине электронной дифракции (рис. 4a) горизонтальных линий контура. О большой величине параметра C модели (11) свидетельствует широкое диффузное рассеяние вокруг структурных узлов (см. рис. 4a). Заметим, что дифракция электронов получена с отожженного образца $\mathrm{PdB}_{0.163}$, в котором уже образовалась моноклинная (пр. гр. $C2/c$) сверхструктура $\mathrm{Pd_6B}$, о чем свидетельствует наличие сверхструктурных отражений. Но образование сверхструктуры еще не завершилось и на картине электронной дифракции присутствуют остаточные следы диффузного рассеяния, обусловленного сохранившимся ближним порядком замещения в распределении атомов B и вакансий □. На рис. 4b показана рассчитанная схема геометрических контуров диффузного рассеяния в сечении $(-33-2)_{B1}$ обратной решетки базисной кубической структуры, эквивалентном сечению $(001)_{C2/c}$ обратной решетки моноклинной (пр. гр. $C2/c$) сверхструктуры $\mathrm{Pd_6B}$, а на рис. 4c – контуры диффузного рассеяния и дифракционные отражения с учетом

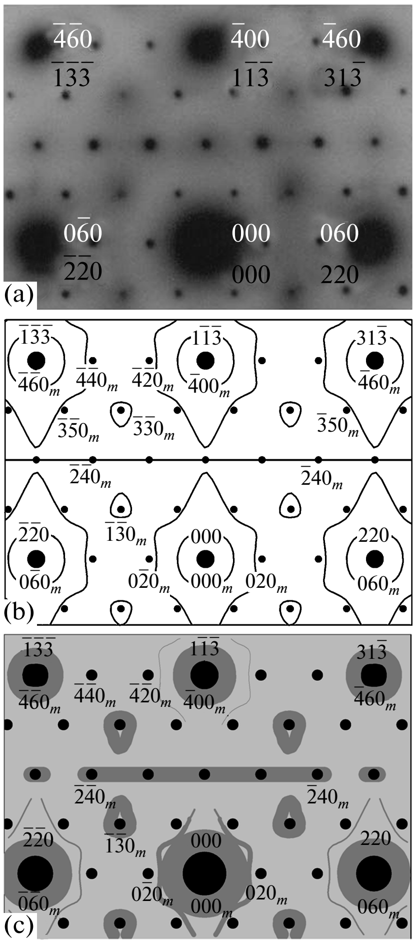

Рис. 4. Картина дифракции электронов в сечении $(-33-2)_{B1}$ обратной решетки базисной кубической решетки отожженного образца $\mathrm{PdB}_{0.163}$ (сечение $(-33-2)_{B1}$ эквивалентно сечению $(001)_{C2/c}$ обратной решетки моноклинной (пр. гр. $C2/c$) сверхструктуры $\mathrm{Pd_6B}$): (a) на экспериментальной картине [4] дифракции электронов наряду со структурными отражениями наблюдаются сверхструктурные отражения упорядоченной фазы $\mathrm{Pd_6B}$ и остаточные следы диффузного рассеяния; (b) рассчитанная схема геометрического положения контуров диффузного рассеяния, структурных (●) и сверхструктурых (•) отражений; (c) схема контуров диффузного рассеяния и дифракционных отражений с учетом размытия, перекрывания и ослабления их интенсивности. Обозначения (hkl) отражений моноклинной сверхструктуры помечены подстрочным индексом m

размытия, перекрывания и ослабления их интенсивности.

Согласие результатов эксперимента (рис. 4а) и расчета (рис. 4с) означает, что в упорядочивающемся твердом растворе PdB_y имеются кластеры в виде элементарной ячейки ГЦК решетки с одной или несколькими конфигурациями. Действительно, анализ структуры моноклинной упорядоченной фазы Pd_6B показывает, что в ней есть только две конфигурации кластеров в виде ячейки ГЦК неметаллической подрешетки (рис. 5): Pd_1^1 (атом Pd с одним атомом B в

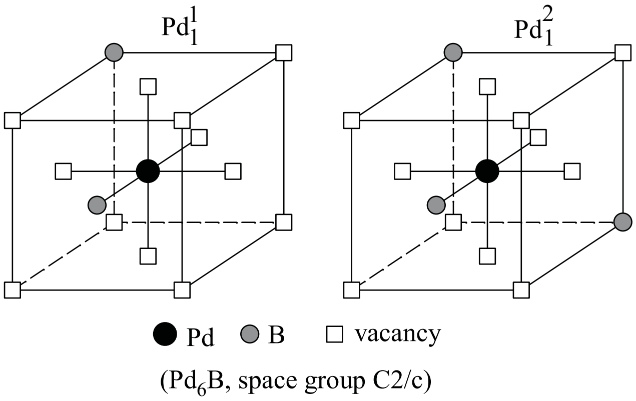

Рис. 5. Две конфигурации Pd_1^1 и Pd_1^2 кластеров в виде элементарной ячейки ГЦК неметаллической подрешетки упорядочивающегося твердого раствора PdB_y. В упорядоченном моноклинном (пр. гр. $C2/c$) твердом растворе Pd_6B две трети всех атомов палладия имеют ближайшее окружение, соответствующее конфигурации Pd_1^1, и одна треть – конфигурации Pd_1^2

первой и одним атомом B во второй координационных сферах) и Pd_1^2 (атом палладия с одним атомом B в первой и двумя атомами B во второй координационных сферах). Ближайшее окружение 2/3 всех атомов Pd соответствует конфигурации Pd_1^1 и 1/3 – конфигурации Pd_1^2. Октаэдрические кластеры в обеих конфигурациях Pd_1^1 и Pd_1^2 одинаковы (рис. 5). Поэтому использование только октаэдрического кластера не позволило бы учесть все особенности ближнего порядка замещения и, соответственно, диффузного рассеяния в PdB_y.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 10-03-00023а) и Уральским отделением РАН (междисциплинарный проект # 09-М-23-2001).

1. А. И. Гусев, УФН **176**, 717 (2006).
2. J. M. Cowley, Phys. Rev. **77**, 669 (1950).
3. J. M. Cowley, *Diffraction Physics*, 3rd revised edition, Amsterdam, North-Holland Publ., 1995.
4. T. G. Berger, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer et al., Zeitschrift fur Kristallographie **221**, 450 (2006).
5. P. Rogl, In: *Phase diagrams of ternary metal-boron-carbon systems*, Materials Park, OH (USA), ASM International, 1998, p. 234.
6. P. C. Clapp and S. C. Moss, Phys. Rev. **171**, 754 (1968).
7. M. Brunel and F. de Bergevin, J. Phys. Chem. Solids **30**, 2011 (1969).
8. M. Sauvage and E. Parthe, Acta Crystallogr. A **28**, 607 (1972).
9. R. de Ridder, G. van Tendeloo, and S. Amelinckx, Acta Crystallogr. A **32**, 216 (1976).
10. R. de Ridder, G. van Tendeloo, D. van Dyck, and S. Amelinckx, Phys. Stat. Sol.(a) **38**, 663 (1976).
11. R. de Ridder, D. van Dyck, G. van Tendeloo, and S. Amelinckx, Phys. Stat. Sol.(a) **40**, 669 (1977).
12. R. de Ridder, In: *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science*, Eds. S. Amelinckx, R. Gevers, J. von Landuyt, Amsterdam – New York – Oxford, North-Holland Publ., 1978, p. 429.
13. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, М.: Физматлит, 2007.
14. J. R. Castles, J. M. Cowley, and A. E. C. Spargo, Acta Crystallogr. A **27**, 376 (1971).
15. J. Billingham, P. S. Bell, and M. H. Lewis, Acta Crystallogr. A **28**, 602 (1972).