Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 9, с. 605 – 609

Превращение аргентит–акантит в сульфиде серебра как переход беспорядок–порядок

С. И. Садовников[1], *А. И. Гусев*

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 26 февраля 2019 г.
После переработки 18 марта 2019 г.
Принята к публикации 25 марта 2019 г.

Предложена альтернативная модель фазового превращения "кубический аргентит β-Ag_2S – моноклинный акантит α-Ag_2S" в сульфиде серебра как перехода беспорядок–порядок. Показано, что при понижении температуры ниже температуры перехода $T_{\rm trans}$ атомы S, равновероятно занимавшие узлы объемноцентрированной (оцк) неметаллической подрешетки аргентита, концентрируются на четырех узлах моноклинной неметаллической подрешетки, оставляя остальные узлы вакантными. Определен канал перехода беспорядок–порядок, включающий три сверхструктурных вектора звезд $\{\mathbf{k}_9\}$ и $\{\mathbf{k}_4\}$. Рассчитана функция распределения атомов серы в моноклинном акантите α-Ag_2S. Показано, что смещения атомов серы S искажают объемно-центрированную кубическую неметаллическую подрешетку аргентита, формируя моноклинную решетку, в которой атомы серебра находятся на достаточно больших расстояниях друг от друг и занимают свои кристаллографические позиции вероятностью, равной 1. Определена область допустимых значений параметров дальнего порядка η_9 и η_4 для модельной моноклинной упорядоченной фазы α-Ag_2S.

DOI: 10.1134/S0370274X19090078

Основными фазами сульфида серебра Ag_2S являются моноклинный (пр. гр. $P2_1/c$) акантит α-Ag_2S и объемноцентрированный кубический (пр. гр. $Im\bar{3}m$) аргентит β-Ag_2S [1, 2]. При охлаждении оцк аргентита β-Ag_2S ниже температуры 450 K происходит фазовый переход с образованием моноклинного акантита α-Ag_2S [3, 4].

Согласно [5], структура акантита α-Ag_2S является результатом искажения оцк подрешетки атомов серы S в структуре аргентита β-Ag_2S. Действительно, элементарная ячейка моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) акантита α-Ag_2S, предложенная в работе [5], имеет оси, которые можно представить как комбинации осей $\mathbf{a}_{\rm bcc}$, $\mathbf{b}_{\rm bcc}$ и $\mathbf{c}_{\rm bcc}$ элементарной ячейки оцк аргентита: $\mathbf{a}_{P2_1/c} = (\mathbf{a}_{\rm bcc} + \mathbf{b}_{\rm bcc} - \mathbf{c}_{\rm bcc})/2$, $\mathbf{b}_{P2_1/c} = (\mathbf{a}_{\rm bcc} - \mathbf{b}_{\rm bcc})$ и $\mathbf{c}_{P2_1/c} = 2\mathbf{c}_{\rm bcc}$.

В литературе превращение аргентита в акантит упоминается и рассматривается как переход от беспорядочного распределения атомов серебра в аргентите к упорядоченному распределению атомов Ag в акантите [6–8]. Никакого количественного описания этого превращения с точки зрения симметрии предложено не было.

Превращение аргентит–акантит сопровождается искажением оцк подрешетки атомов S до моноклинной подрешетки и заметными смещениями атомов серы и серебра. Вероятно, именно из-за больших атомных смещений превращение оцк аргентита в низкотемпературный моноклинный акантит никогда не рассматривалось как упорядочение в неметаллической подрешетке.

В данной работе впервые обсуждается альтернативное рассмотрение превращения аргентит–акантит как перехода беспорядок–порядок в неметаллической подрешетке сульфида серебра с количественным симметрийным описанием этого перехода.

Относительное содержание y атомов серы S, приходящееся на один атом серебра в аргентите β-Ag_2S (β-$AgS_{0.5}$), равно 0.5. На рисунке 1a с учетом соотношения осей акантита и аргентита показано положение моноклинной элементарной ячейки в базисной оцк неметаллической подрешетке. При понижении температуры ниже температуры перехода $T_{\rm trans}$ атомы S, равновероятно занимавшие узлы оцк неметаллической подрешетки аргентита, концентрируются на четырех узлах моноклинной неметаллической подрешетки, оставляя остальные узлы вакантными (рис. 1b). Это позволяет рассматривать образование моноклинной ячейки как упорядочение в оцк подрешетке атомов серы S. Без учета смещений модельная моноклинная упорядоченная фаза α-Ag_2S принадлежит к пространственной группе $P2/c$. В соответ-

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

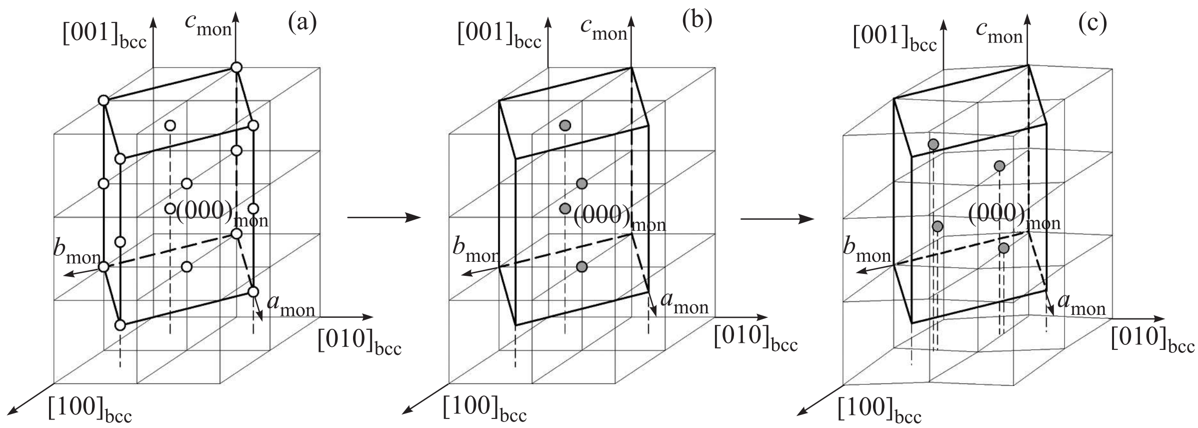

Рис. 1. Положение моноклинной элементарной ячейки акантита в оцк неметаллической подрешетке аргентита (показаны только атомы серы S). (a) – Контуры моноклинной элементарной ячейки акантита. (b) – Модельная моноклинная (пр. гр. $P2/c$) элементарная ячейка упорядоченной фазы α-Ag_2S. (c) – Моноклинная (пр. гр. $P2_1/c$) элементарная ячейка акантита α-Ag_2S с учетом смещений атомов S в искаженной неметаллической подрешетке аргентита. Светлый кружок – атомы S, равновероятно занимающие узлы моноклинной элементарной ячейки; темный кружок – атомы S в моноклинной элементарной ячейке упорядоченной фазы α-Ag_2S

ствии с [9–12] сверхструктура Ag_2S имеет общую для всех известных сверхструктур формулу $M_{2t}X_{2t-1}$, в которой в рассматриваемом случае $M = Ag$, $X = S$ и $t = 1$.

Структуру упорядоченных фаз удобно описывать функцией распределения $n(\mathbf{r})$, которая является вероятностью обнаружения атома данного сорта на узле $r = (x_I, y_I, z_I)$ упорядочивающейся решетки Изинга. В случае оцк аргентита решеткой Изинга, в которой происходит упорядочение, является неметаллическая оцк подрешетка. Отклонение вероятности $n(\mathbf{r})$ от ее значения в случае неупорядоченного распределения можно представить суперпозицией нескольких плоских концентрационных волн [13]. Волновыми векторами этих волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок–порядок [9–11]. В методе статических концентрационных волн [13] функция распределения $n(\mathbf{r})$ имеет вид

$$\begin{aligned}
n(\mathbf{r}) = y + \frac{1}{2}\sum_s \sum_{j\in s} \eta_s\gamma_s[\exp(i\varphi_s^{(j)})\exp(i\mathbf{k}_s^{(j)}\mathbf{r}) + \\
+ \exp(-i\varphi_s^{(j)})\exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)}\mathbf{r})] \equiv \\
\equiv y + \frac{1}{2}\sum_s \eta_s \sum_{j\in s}[\exp(\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)})\exp(i\mathbf{k}_s^{(j)}\mathbf{r}) + \\
+ \gamma^*(\mathbf{k}_s^{(j)})\exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)}\mathbf{r}] \equiv \\
\equiv y + \frac{1}{2}\sum_s \eta_s\gamma_s \sum_{j\in s}[a_s^{(j)}\cos(\mathbf{k}_s^{(j)}\mathbf{r}) + b_s^{(j)}\sin(\mathbf{k}_s^{(j)}\mathbf{r})],
\end{aligned} \quad (1)$$

где y – относительная концентрация атомов данного сорта в упорядочивающейся подрешетке; величина $\frac{1}{2}\eta_s\gamma_s[\exp(i\varphi_s^{(j)})\exp(i\mathbf{k}_s^{(j)}\mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)})\exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)}\mathbf{r})] \equiv \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r})$ есть стоячая плоская статическая концентрационная волна, порождаемая сверхструктурным вектором $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезды $\{\mathbf{k}_s\}$; η_s – параметр дальнего порядка, соответствующий звезде $\{\mathbf{k}_s\}$; $\eta_s\gamma_s$ и $\varphi_s^{(j)}$ – амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны, соответственно. Коэффициенты γ_s и $\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) = \gamma_s\exp(i\varphi_s^{(j)})$ учитывают симметрию кристалла и выбираются так, чтобы полностью упорядоченному кристаллу стехиометрического состава соответствовали параметры дальнего порядка, равные единице. Общее число значений, принимаемых функцией распределения, на единицу больше числа параметров дальнего порядка. На узлах $\mathbf{r}$, расположенных в кристаллографически эквивалентных позициях, функция распределения $n(\mathbf{r})$ при равенстве параметров дальнего порядка η_s принимает одно и то же значение. Суммирование в (1) ведется только по неэквивалентным сверхструктурным векторам первой зоны Бриллюэна.

Для проведения симметрийного анализа и расчета функции распределения атомов серы в моноклинной упорядоченной фазе нужно перейти к обратной решетке этой фазы и найти канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок. Согласно [2, 5], векторы трансляции элементарной ячейки идеальной моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) фазы α-Ag_2S в базисной решетке с оцк структурой имеют вид

$\mathbf{a}_{P2_1/c} = (\mathbf{a}_{\rm bcc} + \mathbf{b}_{\rm bcc} - \mathbf{c}_{\rm bcc})/2 = \{1/2\,1/2\,-1/2\}_{\rm bcc}$, $\mathbf{b}_{P2_1/c} = (\mathbf{a}_{\rm bcc} - \mathbf{b}_{\rm bcc}) = \{1\,-1\,0\}_{\rm bcc}$ и $\mathbf{c}_{P2_1/c} = 2\mathbf{c}_{\rm bcc} = \{0\,0\,2\}_{\rm bcc}$ (см. рис. 1а). Базисные векторы $\mathbf{b}^*_i$ ($\mathbf{b}^*_1 \equiv \mathbf{a}^*_{P2_1/c}, \mathbf{b}^*_2 \equiv \mathbf{b}^*_{P2_1/c}, \mathbf{b}^*_3 \equiv \mathbf{c}^*_{P2_1/c}$) обратной решетки определяются через трансляционные векторы $\mathbf{a}_i$ ($\mathbf{a}_1 \equiv \mathbf{a}_{P2_1/c}, \mathbf{a}_2 \equiv \mathbf{b}_{P2_1/c}, \mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{c}_{P2_1/c}$) элементарной ячейки по обычной формуле $\mathbf{b}^*_i = 2\pi\frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3)}$, где i, j, k = 1, 2, 3. Согласно выполненному расчету, векторы обратной решетки моноклинного акантита α-Ag_2S равны $\mathbf{a}^* = \{1\,1\,0\}$, $\mathbf{b}^* = \{-1/2\,-1/2\,0\}$ и $\mathbf{c}^* = \{1/4\,1/4\,1/2\}$ в единицах $2\pi/a$. Комбинирование и трансляция этих векторов показали, что в первой зоне Бриллюэна базисной объемно-центрированной кубической неметаллической подрешетки, имеющей форму ромбододекаэдра, находятся три неэквивалентных сверхструктурных вектора. Один сверхструктурный вектор $\mathbf{k}_9^{(1)} = \mathbf{b}_3/2 = (1/2, 1/2, 0)$ принадлежит 6-лучевой лифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_9\}$ с элементами-представителями симметрии h_1, h_2, h_5, h_6, h_9 и h_{11}, и два вектора $\mathbf{k}_4^{(1)} = \mu\mathbf{b}_3 = (1/4, 1/4, 0)$ и $\mathbf{k}_4^{(2)} = \mu(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1) = (1/4, -1/4, 0)$ принадлежат 12-лучевой нелифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_4\}$ с текущим параметром $\mu_4 = 1/4$ и элементами симметрии h_1, h_2, h_5, h_6, h_9, h_{11}, h_{25}, h_{26}, h_{29}, h_{30}, h_{33} и h_{35} (здесь и далее нумерация и описание звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов и их лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ даны в соответствии с [14]; $\mathbf{b}_1 = (0, 1, 1)$, $\mathbf{b}_2 = (1, 0, 1)$ и $\mathbf{b}_3 = (1, 1, 0)$ – структурные векторы обратной решетки базисной оцк решетки в единицах $2\pi/a$; поворотные элементы симметрии h_i кубической группы в матричном виде описаны в [9–11, 15]). Эти 3 сверхструктурных вектора входят в канал фазового перехода, связанный с образованием обсуждаемой моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) сверхструктуры α-Ag_2S (рис. 2).

С учетом (1) и найденного канала перехода функция распределения атомов серы в моноклинном (пр. гр. $P2/c$) модельном сульфиде серебра α-Ag_2S ($AgS_{0.5}$) зависит от двух параметров дальнего порядка η_9 и η_4, соответствующих звездам $\{\mathbf{k}_9\}$ и $\{\mathbf{k}_4\}$, и имеет вид

$$n(x_{\rm I}, y_{\rm I}, z_{\rm I}) = y + (\eta_9/2)\cos[\pi(x_{\rm I} + y_{\rm I})] + \\ + \eta_4\cos[\pi(x_{\rm I} + y_{\rm I})/2] + \cos[\pi(x_{\rm I} - y_{\rm I})/2]. \qquad (2)$$

Функция распределения (2), описывающая моноклинную фазу сульфида серебра, на всех узлах базисной неметаллической оцк подрешетки принимает три разных значения n_1, n_2 и n_3 (табл. 1). Это означает, что неметаллическая подрешетка оцк аргентита β-Ag_2S при описываемом упорядочении разбивается на три неэквивалентные подрешетки, отличающиеся вероятностями n_1, n_2 и n_3 заполнения их узлов атомами S. Для идеальной моноклинной упорядоченной фазы α-Ag_2S ($AgS_{0.5}$ в функции распределения (2) величина y, т.е. относительное содержание атомов серы, равна 1/2, и параметры $\eta_9 = \eta_4 = 1$. В соответствии с этим функция распределения (2) в идеальной упорядоченной фазе α-Ag_2S ($AgS_{0.5}$) вырождается и принимает два значения: 0 на вакантных узлах и 1 на узлах, занятых атомами S.

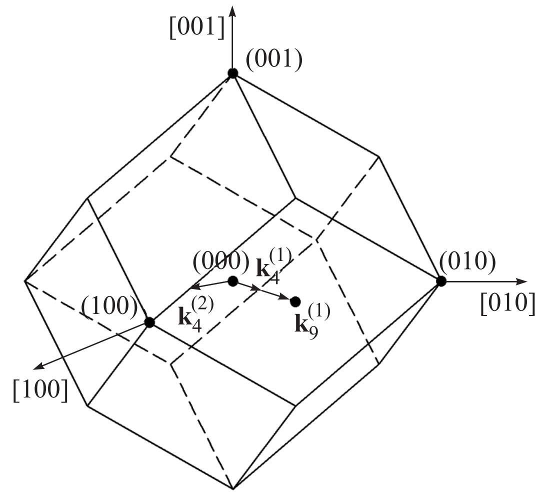

Рис. 2. Сверхструктурные векторы обратной решетки модельной моноклинной (пр. гр. $P2/c$) упорядоченной фазы α-Ag_2S, входящие в канал фазового перехода беспорядок–порядок, и их положение в первой зоне Бриллюэна оцк решетки

Точечная группа симметрии $2/m(C_{2h})$ моноклинной фазы α-Ag_2S включает 4 элемента симметрии h_1, h_4, h_{25} и h_{28}, а в точечную группу $m\bar{3}m$ (O_h) оцк аргентита β-Ag_2S входят все 48 элементов симметрии h_1–h_{48} кубической группы [9–11, 14], поэтому поворотное снижение симметрии равно 12. Понижение трансляционной симметрии соответствует относительному увеличению объема элементарной ячейки при переходе из неупорядоченного состояния в упорядоченное и в данном случае равно 2. Общее понижение симметрии N есть произведение поворотного понижения симметрии на понижение трансляционной симметрии. С учетом этого при переходе аргентита в акантит общее понижение симметрии $N = 24$.

По высокотемпературным рентгеновским данным [16, 17], в элементарной ячейке оцк аргентита β-Ag_2S четыре атома Ag статистически распределены по 54 позициям $6(b)$ и $48(j)$ с вероятностями заполнения ~ 0.0978 и ~ 0.0711. В решетке аргентита возможные расстояния между атомами серебра слишком малы

Таблица 1. Размещение атомов S в моноклинной фазе α-Ag_2S ($AgS_{0.5}$): $\mathbf{a}_{P2_1/c} = \{1/2\,1/2\,-1/2\}_{\rm bcc}$, $\mathbf{b}_{P2_1/c} = \{1\,-1\,0\}_{\rm bcc}$, $\mathbf{c}_{P2_1/c} = \{0\,0\,2\}_{\rm bcc}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в базисной оцк неметаллической подрешетке аргентита (по рис. 1)			Атомные координаты в идеальной упорядоченной моноклинной фазе без атомных смещений (пр. гр. $P2/c$)			Значения функции распределения $n(x_{\rm I}, y_{\rm I}, z_{\rm I})$	Атомные координаты в моноклинной фазе α-Ag_2S с учетом атомных смещений (пр. гр. $P2_1/c$)		
		$x/a_{\rm bcc}$	$y/a_{\rm bcc}$	$z/a_{\rm bcc}$	$x/a_{\rm mon}$	$y/b_{\rm mon}$	$z/c_{\rm mon}$		$x_{\rm Idmon}$	$y_{\rm Idmon}$	$z_{\rm Idmon}$
S (вакансия)	$2(a)$	0	1	1	0	0	0	$n_1 = y - \eta_9/2$			
		0	1	2	0	0	1/2	$n_1 = y - \eta_9/2$			
S	$2(e)$	1	1	1	1	1/2	1/4	$n_2 = y + \eta_9/2$	0.492	0.234	0.132
		1/2	1/2	3/2	0	1/2	1/4	$n_3 = y - \eta_9/2 + \eta_4$	0.508	0.734	0.368

для того, чтобы позиции $6(b)$ и $48(j)$ были заняты атомами Ag с вероятностью, равной 1.

При переходе аргентита β-Ag_2S в акантит α-Ag_2S перераспределение атомов S из кристаллографических позиций (a) оцк аргентита в позиции (e) моноклинного акантита сопровождается смещениями этих атомов (рис. 1c). В таблице 1 приведены экспериментальные координаты атомов серы S в моноклинном (пр. гр. $P2_1/c$) акантите α-Ag_2S по данным [5, 18]. Видно, что в реальном моноклинном акантите по сравнению с модельной упорядоченной фазой наблюдаются заметные смещения атомов серы. Благодаря смещениям атомы Ag в акантите α-Ag_2S находятся на достаточно больших (больше, чем в аргентите) расстояниях друг от друга и занимают позиции $4(e)$ акантита с вероятностью, равной 1.

Для определения функции распределения атомов S с учетом атомных смещений нужно перейти от моноклинных координат $x_{\rm Idmon}$, $y_{\rm Idmon}$, $z_{\rm Idmon}$ (табл. 1) к кубическим координатам решетки Изинга с учетом смещений. Это можно сделать с помощью трансформационных соотношений $x_{\rm cub} = x_{\rm mon}/2 + y_{\rm mon}$, $y_{\rm cub} = x_{\rm mon}/2 - y_{\rm mon} + 1$, $z_{\rm cub} = -x_{\rm mon}/2 + 2z_{\rm mon} + 1$. В результате функцию распределения атомов S в моноклинном акантите с учетом смещений можно записать в виде

$$n(x_{\rm I\mathit{d}}, y_{\rm I\mathit{d}}, z_{\rm I\mathit{d}}) = y + (\eta_9/2)\cos[\pi(x_{\rm I} + y_{\rm I})] + $$
$$+ \eta_4\{\cos[\pi(x_{\rm I} + y_{\rm I})/2] + \cos[\pi(x_{\rm I} - y_{\rm I})/2]\}, \quad (3)$$

где $x_{\rm I\mathit{d}} = x_{\rm I} + \Delta x_{\rm I}$, $y_{\rm I\mathit{d}} = y_{\rm I} + \Delta y_{\rm I}$, $z_{\rm I\mathit{d}} = z_{\rm I} + \Delta z_{\rm I}$ – координаты решетки Изинга с учетом смещений $\Delta x_{\rm I}$, $\Delta y_{\rm I}$, $\Delta z_{\rm I}$. Использование трансформационных соотношений позволяет оценить величину относительных смещений $\Delta x_{\rm I}, \Delta y_{\rm I}, \Delta z_{\rm I}$. Например, для атома S с моноклинными координатами $(0.492\ 0.234\ 0.132)_{\rm mon}$ (табл. 1) рассчитанные относительные смещения составляют $\Delta x_{\rm I} = 0.082$, $\Delta y_{\rm I} = 0.020$ и $\Delta z_{\rm I} = 0.018$. Смещения других атомов серы примерно такие же по абсолютной величине.

Образование моноклинной фазы α-Ag_2S, рассматриваемое как упорядочение в неметаллической подрешетке, происходит с искажением симметрии по лифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_9\}$ и нелифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_4\}$. Наличие в канале перехода лучей нелифшицевской звезды означает, что превращение "аргентит β-Ag_2S – акантит α-Ag_2S" не удовлетворяет теоретико-групповому критерию Ландау для фазовых переходов второго рода и реализуется по механизму перехода первого рода. Это согласуется с экспериментальными данными [1–3, 16, 17, 19].

Функция распределения $n(\mathbf{r})$ по своему смыслу является вероятностью и в общем случае может принимать значения от нуля до единицы в зависимости от состава упорядочивающейся фазы, y. Параметры дальнего порядка зависят от типа образующейся сверхструктуры $M_{2t}X_{2t-1}$ и состава упорядочивающейся фазы. Согласно [9–11], для любого параметра порядка выполняется условие

$$0 \le \eta_s \le m^*, \quad (4)$$

где $m^* = 2t(1 - y)$, если $y \ge (2t - 1)/2t$ и $m^* = 2ty/(2t - 1)$, если $y < (2t - 1)/2t$.

Условие (4) определяет одномерные области допустимых значений параметров дальнего порядка для сверхструктур, которые описываются одним параметром η. В упорядоченных фазах, описываемые несколькими параметрами дальнего порядка, возникают физические ограничения на величину параметров η, связанные с тем, что вероятность заполнения любого узла (или значение функции распределения $n(\mathbf{r})$) не может быть меньше 0 или больше 1. С учетом значений n_1, n_2 и n_3 (см. табл. 1), принимаемых функцией распределения (2), и накладываемых на них ограничений, область допустимых значений параметров дальнего порядка η_9 и η_4 для модельной моноклинной (пр. гр. $P2/c$) упорядоченной фазы α-Ag_2S определяется условиями

$$\left.\begin{array}{c} -m^* \le -\eta_9 + 2\eta_4 \le m^* \\ 0 \le \eta_9 \le m^* \end{array}\right\}. \tag{5}$$

Область допустимых значений параметров $\eta_9(y)$ и $\eta_4(y)$ для модельной моноклинной (пр. гр. $P2/c$) упорядоченной фазы α-Ag_2S показана на рис. 3. В сульфиде серебра с фиксированным относительным содержанием $y = 0.5$ атомов S и $t = 1$, $m^* = 1$. Из рисунка 3 видно, что максимальная степень упорядочения достигается при равных параметрах дальнего порядка $\eta_9 = \eta_4 = 1$. В этом случае функция распределения атомов серы принимает два значения 0 и 1, что соответствует отсутствию атомов S в вершинах моноклинной элементарной ячейки и размещению атомов S только на позициях типа (e) внутри элементарной ячейки (см. рис. 2b, c).

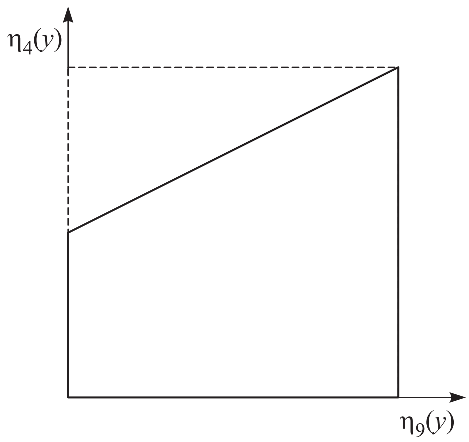

Рис. 3. Двумерная область допустимых значений параметров дальнего порядка η_9 и η_4 для модельной моноклинной (пр. гр. $P2/c$) упорядоченной фазы α-Ag_2S

В целом симметрийный анализ кристаллических структур оцк аргентита β-Ag_2S и моноклинного акантита α-Ag_2S показывает возможность альтернативного рассмотрения превращения между этими фазами как перехода беспорядок–порядок в неметаллической подрешетке, усложненного статическими атомными смещениями.

1. R. C. Sharma and Y. A. Chang, Bull. Alloy Phase Diagrams **7**, 263 (1986).
2. S. I. Sadovnikov, A. A. Rempel, and A. I. Gusev, *Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties*, Springer Intern. Publ. AG, Cham–Heidelberg (2018), 331 p.
3. W. T. Thompson and S. N. Flengas, Can. J. Chem. **49**, 1550 (1971).
4. А. И. Гусев, С. И. Садовников, ФТП **50**, 694 (2016).
5. R. Sadanaga and S. Sueno, Mineralog. J. Japan. **5**, 124 (1967).
6. J. B. Boyce and B. A. Hubermam, Phys. Rep. **51**, 189 (1979).
7. K. Honma and K. Iida, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 1828 (1987).
8. O. Alekperov, Z. Jahangirli, and R. Paucar, Phys. Stat. Sol. (b) **253**, 1 (2016).
9. 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), 607 p.
10. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, М. (2007), 856 с.
11. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Нестехиометрия в твердом теле*, Физматлит, М. (2018), 640 с.
12. A. I. Gusev and A. A. Rempel, Phys. Stat. Sol. (a) **135**, 15 (1993).
13. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, М. (1974), 384 с.
14. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, М. (1986), 368 с.
15. Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров, *Нейтронография магнетиков*, Атомиздат, М. (1981), 312 с.
16. T. Blanton, S. Misture, N. Dontula, and S. Zdzieszynski, Powder Diffraction **26**, 110 (2011).
17. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 20495 (2015).
18. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Superlatt. Microstr. **83**, 35 (2015).
19. F. Grønvold and E. F. Westrum, J. Chem. Therm. **18**, 381 (1986).