

Ближний порядок и двойники в упорядоченном монооксиде титана

А. А. Валеева, А. И. Гусев¹⁾

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 5 апреля 2004 г.

Методом электронной дифракции изучена структура отожженного монооксида титана $\text{TiO}_{1.087}$, содержащего моноклинную упорядоченную фазу Ti_5O_5 . Дифракционная картина монооксида титана, полученная в сечении $(112)_{B1}^*$ обратной решетки базисной кубической структуры $B1$, наряду с набором структурных, сверхструктурных и дополнительных отражений содержит систему плоских диффузных полос. Показано, что часть дополнительных отражений возникает в результате двойникового моноклинной сверхструктуры по плоскости $(-1 - 1 1)$ обратной решетки базисной кубической фазы. Диффузные контуры охватывают ограниченные плоские области обратного пространства с фиксированными значениями волновых векторов $\mathbf{K}_{100} \sim \pm(h + 0.07)\mathbf{k}_{100}$, $\mathbf{K}_{010} \sim \pm(\mathbf{k} + 0.07)\mathbf{k}_{010}$ и $\mathbf{K}_{001} \sim \pm(l + 0.07)\mathbf{k}_{001}$ структуры $B1$. Их появление связано с ближним порядком смещения.

PACS: 61.14.Hg, 61.16.Bg, 61.66.Fn, 61.72.Dd

Монооксид титана TiO_y ($0.8 < y < 1.25$) входит в группу сильно нестехиометрических соединений внедрения [1] и отличается необычной структурой с большим числом структурных вакансий (не занятых атомами узлов кристаллической решетки) сразу в неметаллической и металлической подрешетках. Неупорядоченный монооксид TiO_y имеет структуру $B1$ и в зависимости от содержания кислорода ведет себя как электронный проводник или как узкощелевой полупроводник [2, 3]. Основной упорядоченной фазой монооксида титана является моноклинная (пр. гр. $C2/m$) фаза Ti_5O_5 (или $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\blacksquare$, где \blacksquare и \blacksquare – структурные вакансии металлической и неметаллической подрешеток) [4]. Особенности структуры фазы Ti_5O_5 до сих пор не объяснены полностью. В данной работе методом электронной дифракции обнаружен и проанализирован ближний порядок смещения в этой упорядоченной фазе, среди наблюдаемых дополнительных отражений выделены и количественно идентифицированы двойниковые отражения упорядоченной фазы.

Образец монооксида $\text{TiO}_{1.087}$ получен высокотемпературным вакуумным синтезом из порошков Ti и TiO_2 . Для достижения неупорядоченного распределения структурных вакансий синтезированный образец закален от 1330 до 283 К со скоростью 200 K c^{-1} . Измеренная плотность $4.968 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ оказалась на 20% меньше теоретической плотности $5.962 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, вычисленной в предположении бездефектной металлической подрешетки. Сопоставление измеренной и теоретической плотностей дает формулу $\text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.906}$.

Это означает, что вакантны 0.167 всех узлов подрешетки титана и 0.094 всех узлов подрешетки кислорода.

Упорядоченный монооксид титана был получен отжигом закаленного образца при 1330 К в течение 3 ч с последующим медленным охлаждением до 300 К со скоростью $10 \text{ K} \cdot \text{ч}^{-1}$. Подробно методика и условия получения и аттестации образцов нестехиометрического неупорядоченного и упорядоченного монооксида титана во всем интервале существования кубической фазы описаны в [5]. Рентгеновская дифракция отожженного монооксида титана обнаружила, что в полученном образце наряду с моноклинной (пр. гр. $C2/m$) упорядоченной фазой типа Ti_5O_5 содержится около 30% неупорядоченного монооксида титана. Кроме того, на рентгенограмме в области углов $2\theta < 36^\circ$ присутствуют несколько линий, интенсивность которых в 2–3 раза меньше интенсивности сверхструктурных отражений фазы Ti_5O_5 . Эти линии являются частью набора сверхструктурных отражений, наблюдаемого на рентгенограмме отожженного монооксида $\text{TiO}_{1.262}$. Определить структуру упорядоченной фазы отожженного монооксида $\text{TiO}_{1.262}$ не удалось, но установлено, что наблюдаемые дифракционные отражения не соответствуют известным тетрагональной, $\text{Ti}_4\blacksquare\text{O}_5$ [6, 7], и ромбическим, $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_6$ [6] и $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$ [8], фазам кубического монооксида титана.

Электронную дифракцию и микроструктуру упорядоченного монооксида титана наблюдали с помощью электронного микроскопа Philips CM-200 с шириной пучка 70 нм и длиной волны $\lambda = 0.00251 \text{ нм}$. Методика подготовки образцов описана в [9]. Угол

¹⁾ e-mail: gusev@ihim.uran.ru

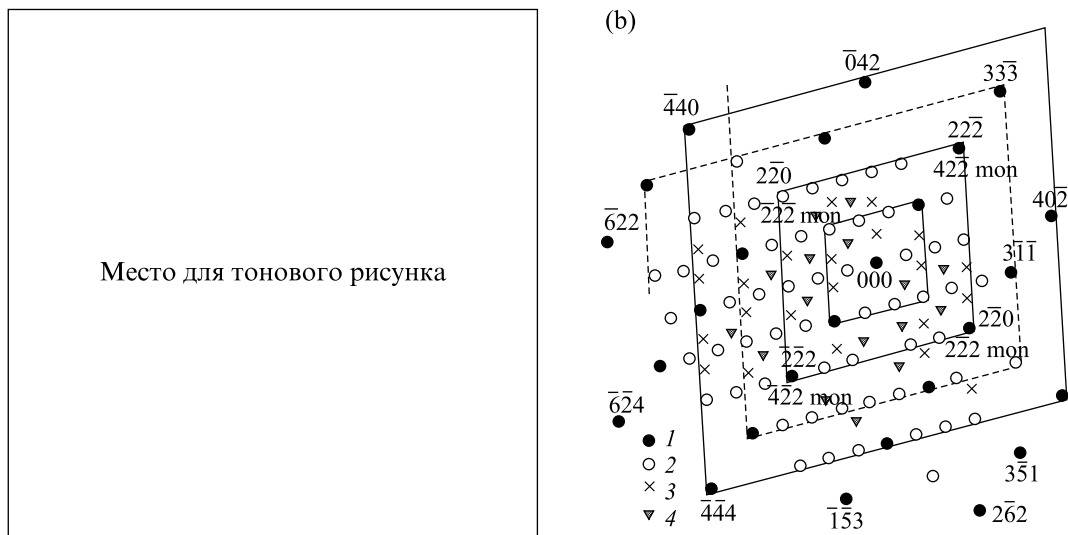


Рис.1. Экспериментальная (а) дифракционная картина упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида титана $TiO_{1.087}$ и схема (b) дифракционной картины: 1 – структурные отражения базисной кубической решетки $B1$ неупорядоченного монооксида титана, 2 – сверхструктурные отражения упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 , 3 – двойниковые отражения упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 , 4 – отражения, которые не удалось идентифицировать, возможно принадлежат неизвестной упорядоченной фазе; диффузные полосы, параллельные направлениям $[02 - 1]_{B1}^*$ и $[20 - 1]_{B1}^*$, показаны сплошной линией (слабо видимые полосы показаны пунктиром). Ось зоны матрицы $[112]_{B1}^* \equiv [011]_{C2/m}^*$. На схеме для ориентации указаны индексы нескольких структурных и сверхструктурных отражений

разворота микродифракции относительно изображений с высоким атомным разрешением был равен нулю. Апертура включала структурные пятна $[111]_{B1}^*$ и $[220]_{B1}^*$. Светлопольное изображение снималось в центральном пятне $[000]_{B1}^*$, а темнопольное – в рефлексе $[111]_{B1}^*$. Константа прибора составляла $L\lambda = 2.33 \sim 2.51 \text{ мм} \cdot \text{нм}$, где L – длина камеры.

Ранее [9–11] на дифракционной картине упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида титана Ti_5O_5 наряду со структурными и сверхструктурными отражениями были обнаружены дополнительные рефлексы. Авторы [9, 11] предположили, что это двойниковые рефлексы, но не идентифицировали их. В данной работе проведена количественная идентификация наблюдаемых отражений.

На рис.1а представлена картина электронной дифракции упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида $TiO_{1.087}$, где дополнительные рефлексы наблюдаются наиболее четко. Нормаль к плоскости рисунка, являющаяся осью зоны матрицы, соответствует направлению $[011]_{C2/m}^* \equiv [112]_{B1}^*$ обратной решетки. Дифракционная картина содержит большую и разнообразную информацию: кроме 124 пятен разной интенсивности на ней присутствует система слабых диффузных полос, параллельных направлениям $[02 - 1]_{B1}^*$ и $[20 - 1]_{B1}^*$ и слегка смещенных относительно структурных узлов. Ни одна

из полос не проходит через узел $[000]_{B1}^*$. Наряду со структурными отражениями (28 пятен с большой интенсивностью) видны менее интенсивные сверхструктурные рефлексы и дополнительные отражения, которые могут быть связаны с наличием в образце двойников. В случае двойной дифракции, помимо первичных, могут наблюдаться также вторичные двойниковые отражения. Прямым подтверждением наличия двойников в изученном образце являются микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии: в частности, на рис.2 отчетливо видны пять двойников в форме вытянутых прямоугольников. Рассмотрим сначала разделение отражений на структурные, сверхструктурные и дополнительные. Для удобства анализа на рис.1b показана схема наблюдаемой дифракционной картины.

Расстояния R_{hkl} от центрального пятна $[000]_{B1}^*$ до ближайших структурных пятен $[hkl]_{B1}^*$, расположенных под углом 90° , составляют 9.75 и 15.90 нм. Заметим, что соотношение расстояний между ближайшими структурными отражениями, расположенными в перпендикулярных направлениях $[-110]$ и $[11 - 1]$, равно $\sim 1.63 \cong (2\sqrt{2})/\sqrt{3}$, то есть соответствует соотношению, характерному для сечения (112) обратной решетки кристаллов с ГЦК решеткой. Это дополнительно подтверждает, что наблю-

Место для тонового рисунка

Рис.2. Микрофотографии образца $\text{TiO}_{1.087}$, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (увеличение в 115000 раз). Вытянутые прямоугольники представляют собой двойники: двойник с широкими экстинкционными контурами (справа и чуть выше середины рисунка) имеет большой угол залегания $\sim 90^\circ$, остальные двойники имеют узкие экстинкционные контуры и принадлежат второму семейству

дается дифракционная картина именно этой плоскости обратной решетки. Межплоскостные расстояния $d_{hkl} = L\lambda/R_{hkl}$, вычисленные с использованием константы прибора $L\lambda = 2.33 \sim 2.51 \text{ мкм} \cdot \text{нм}$, равны 0.238 ± 0.012 и $0.147 \pm 0.007 \text{ нм}$ и соответствуют отражениям $[11-1]_{B1}^*$ и $[-220]_{B1}^*$ базисной кубической фазы. Расчет положения сверхструктурных отражений в сечении обратного пространства, содержащем данные рефлексы базисной фазы, позволил сопоставить их со сверхструктурными пятнами $[21-1]_{C2/m}^*$ и $[-22-2]_{C2/m}^*$, соответственно. На схеме дифракционной картины (рис.1b) для лучшей ориентации указаны индексы некоторых наблюдаемых структурных и сверхструктурных отражений. Из анализа ясно, что на дифракционной картине наряду с 28 структурными отражениями присутствуют 57 сверхструктурных отражений.

Если разделение структурных отражений базисной фазы типа $B1$ и сверхструктурных отражений моноклинной фазы является достаточно тривиальной задачей, то для идентификации оставшихся 39 допол-

нительных отражений были проведены специальные расчеты. При этом были учтены результаты просвечивающей электронной микроскопии (рис.2): судя по экстинкционным контурам, наблюдаемые на фотографии двойники принадлежат двум семействам. К первому семейству относится двойник, расположенный справа и чуть выше середины рис.2 и окаймленный широкими контурными линиями; остальные двойники принадлежат второму семейству. Углы разворота между двойниками равны $\sim 67-68^\circ$. Для ГЦК кристаллов при двойниковании по плоскостям семейства (111) такой угол разворота ($\sim 67.8^\circ$) может наблюдаться, если ось зоны матрицы имеет направление $[112]$ [12]. Наиболее вероятной причиной наличия экстинкционного контура является то, что плоскость залегания двойников находится под некоторым углом к поверхности рассматриваемого образца (фольги). Угол залегания φ можно найти как угол между осью зоны матрицы $[112]$ и нормалью к плоскости двойникования. Для плоскости двойникования (111) угол $\varphi \approx 19.5^\circ$, для плоскостей (-111) и $(1-11)$ $\varphi \approx 61.9^\circ$, а в случае плоскости $(-1-11)$ угол залегания равен 90° . Экстинкционные контуры двойника первого семейства достаточно широкие, поэтому угол его залегания близок к 90° . С учетом этой предварительной оценки можно считать, что двойникование осуществляется, скорее всего, по плоскости $(-1-11)$.

Из дифракционной картины (рис.1) ясно, что дополнительные отражения не являются первичными двойниковыми отражениями базисной кубической фазы, так как в сечении (112) обратной решетки при двойниковании ГЦК кристалла по любой из плоскостей семейства (111) все двойниковые отражения совпадают с некоторыми структурными отражениями. В обсуждаемом случае такого совпадения нет, поэтому те дополнительные отражения, которые являются двойниковыми, связаны с упорядоченной моноклинной фазой.

Для индентирования двойниковых рефлексов индексы всех отражений представили в кубических координатах. В этом случае при двойниковании по плоскости $(p_1 p_2 p_3)$ индексы двойников $h_{tw1}^* h_{tw2}^* h_{tw3}^*$ и матричных рефлексов $(h_1^* h_2^* h_3^*)$ связаны формулой

$$h_{tw i}^* = \frac{p_i \left[\left(2 \sum_{i=1}^3 p_i h_i^* \right) - p_i h_i^* \right] - h_i^* \left[\left(\sum_{i=1}^3 p_i^2 \right) - p_i^2 \right]}{\sum_{i=1}^3 p_i^2}, \quad (1)$$

в которой для сокращения записи использованы обозначения $h_1^* \equiv h_{\text{cub}}^*$, $h_2^* \equiv k_{\text{cub}}^*$ и $h_3^* \equiv l_{\text{cub}}^*$. Заметим, что формула (1) инварианта относительно замены $h_{\text{tw}i}^*$ на h_i^* , и с ее помощью можно найти индексы двойниковых отражений для заданных матричных рефлексов или же индексы матричных рефлексов для предполагаемых двойниковых отражений. Переход в обратной решетке от найденных кубических индексов к моноклинным описывается следующими соотношениями: $h_{\text{mon}}^* = h_{\text{cub}}^* - l_{\text{cub}}^*$, $k_{\text{mon}}^* = k_{\text{cub}}^*$ и $l_{\text{mon}}^* = h_{\text{cub}}^* + 2l_{\text{cub}}^*$ (аналогичные соотношения между моноклинными и кубическими координатами узлов прямой решетки упорядоченной фазы Ti_5O_5 имеют вид $h_{\text{mon}} = (2h_{\text{cub}} - l_{\text{cub}})/3$, $k_{\text{mon}} = k_{\text{cub}}$ и $l_{\text{mon}} = (h_{\text{cub}} + l_{\text{cub}})/3$).

В проведенном расчете была учтена возможность двойникового по любой из плоскостей (111) , (-111) , $(1-11)$ и $(-1-11)$ обратной решетки кристалла со структурой $B1$. Расчет показал, что 23 из 39 наблюдаемых дополнительных отражений являются первичными двойниковыми отражениями упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 , причем двойникование происходит по плоскости $(-1-11)$; вторичное двойникование отсутствует. Шестнадцать дополнительных отражений, которые не удалось идентифицировать (рис.1b), принадлежат, скорее всего, еще одной упорядоченной фазе, определить которую на основе имеющихся экспериментальных данных пока не удалось.

Особенностью дифракционной картины (рис.1a) является наблюдаемое диффузное рассеяние в виде системы плоских слабых диффузных полос, параллельных направлениям $[02-1]$ и $[20-1]$ и смещенных относительно структурных узлов в направлениях $\pm[-15-2]$ и $\pm[5-1-2]$, соответственно. Определим величину смещения δ диффузных полос через длину вектора $[100]_{B1}^*$ обратной решетки. В анализируемой плоскости $(112)_{B1}^*$ диффузные полосы образуют систему геометрически подобных и концентрически расположенных около первичного пятна $[000]$ полностью или частично замкнутых ромбических контуров. Если бы полосы проходили через структурные узлы (включая запрещенные узлы типа $[-110]$, $[1-10]$ и т.д.), то отношение длин большой и малой диагоналей D/d любого ромба было бы равно $\sqrt{3}/\sqrt{2}$. Это же отношение $D/d = (3/2)^{1/2}$ сохраняется при одинаковой величине смещений в направлениях $\pm[100]$, $[010]$ и $\pm[001]$ обратной решетки. Если смещение имеется только в направлении $\pm[001]$, то $D/d > (3/2)^{1/2}$ и диагонали диффузного контура совпадают с направлениями $[11-1]$ и $[1-10]$. При смещении полос только в направле-

ниях $\pm[100]$ и $\pm[010]$ отношение $D/d < (3/2)^{1/2}$; если величина смещений одинакова, то малая диагональ диффузного контура совпадает с направлением $[1-10]$. Если диффузные полосы смещены только в направлении $\pm[100]$ или $\pm[010]$, то диагонали диффузного контура не совпадают с направлениями $[11-1]$, $[1-10]$ и $D/d \neq (3/2)^{1/2}$. В рассматриваемом случае отношение диагоналей наблюдаемых диффузных контуров $\sim (3/2)^{1/2}$, и их диагонали совпадают с направлениями $[11-1]$ и $[1-10]$. Это означает, что в трехмерной обратной решетке ближайший к узлу $[000]$ диффузный контур имеет форму куба, стенками которого являются диффузные плоскости, смещенные от этого узла на одинаковую величину $\delta_{100,010,001} = \Delta|\mathbf{k}_{100,010,001}|$ в направлениях $\pm[100]$, $\pm[010]$ и $\pm[001]$ ($\mathbf{k}_{100} = [100]$, $\mathbf{k}_{010} = [010]$, $\mathbf{k}_{001} = [001]$ и $|\mathbf{k}_{100}| = |\mathbf{k}_{010}| = |\mathbf{k}_{001}|$). Численный анализ дифракционной картины (рис.1a) показал, что величина относительного смещения Δ равна ~ 0.07 . Таким образом, положение плоских диффузных областей в обратном пространстве можно задать векторами $\mathbf{K}_{100} = \pm(\mathbf{k}_{h00} + \Delta\mathbf{k}_{100}) = \pm(h + \Delta)\mathbf{k}_{100}$, $\mathbf{K}_{010} = \pm(\mathbf{k}_{0k0} + \Delta\mathbf{k}_{010}) = \pm(k + \Delta)\mathbf{k}_{010}$ и $\mathbf{K}_{001} = \pm(\mathbf{k}_{00l} + 0.07\mathbf{k}_{001}) = \pm(l + \Delta)\mathbf{k}_{001}$, нормальными к соответствующим диффузным плоскостям.

Согласно [13], периодические диффузные эффекты, не проходящие через узлы обратной решетки базисной кубической фазы, могут быть связаны с ближним порядком замещения. Однако наблюдаемое диффузное рассеяние отличается от диффузного рассеяния, характерного для большинства нестехиометрических карбидов и нитридов MX_y ($\text{MX}_y \square_{1-y}$) с ближним порядком замещения в распределения неметаллических атомов X и структурных вакансий \square . Так, в работе [14] при изучении неупорядоченных кубических монооксидов титана $\text{TiO}_{1.00}$, $\text{TiO}_{1.19}$ и $\text{TiO}_{1.25}$ методом электронной дифракции было обнаружено диффузное рассеяние, типичное для ближнего порядка замещения и не похожее на обсуждаемую дифракционную картину. Единственная сходная деталь – на дифракционной картине сечения (110) обратной решетки образца $\text{TiO}_{1.00}$ присутствуют плоские диффузные эффекты, параллельные направлению $[110]$. Однако эти эффекты являются не протяженными, а локальными; кроме того, из сравнения аналогичных дифракционных картин для $\text{TiO}_{1.25}$ и $\text{TiO}_{1.19}$ ясно, что локальные плоские диффузные эффекты являются вырожденными сферическими эффектами. Авторы [14] предположили, что монооксид титана имеет высокую электронную проводимость и, по аналогии с металлическими сплавами, объяснили диффузное рассеяние возникновением в кристал-

ле концентрационных волн или волн смещения, волновые векторы которых соответствуют плоским или цилиндрическим участкам поверхности Ферми. Но предположение о высокой электронной проводимости противоречит эксперименту: из спектров тормозного излучения [15], из данных по оптической проводимости [16] следует, что в неупорядоченном TiO_y имеется запрещенная щель. Наличие щели между $\text{O}2p$ - и $\text{Ti}3d$ -полосами электронно-энергетического спектра TiO_y следует из расчетов [17]. Согласно [2, 3], неупорядоченные монооксиды TiO_y с $y > 1.08$ являются узкощелевыми полупроводниками с шириной щели до 0.17 эВ и только при $y < 1.07$ имеют низкую электронную проводимость.

В нестехиометрических соединениях MX_y с базисной структурой $B1$ в случае ближнего порядка замещения диффузное рассеяние можно описать приближенной кластерной моделью переходного состояния [18–23]. Под переходным состоянием понимается 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. В этой модели для описания распределения диффузного рассеяния в обратном пространстве используют кубический, октаэдрический или тетраэдрический кластеры (или их сочетание), все или часть узлов которых заняты атомами X . Для октаэдрического кластера в простейшем случае [18, 23] поверхность диффузного рассеяния описывается выражением $\cos(\pi h) + \cos(\pi k) + \cos(\pi l) = 0$, а в более точной модели [23] аналогичное выражение имеет вид $\cos(\pi h) + \cos(\pi k) + \cos(\pi l) + \gamma \cos(\pi h) \cos(\pi k) \cos(\pi l) = 0$, где γ – некоторая постоянная, зависящая от состава соединения. Пространственное распределение диффузного рассеяния в неупорядоченном TiO_y , обнаруженное в [14], также удалось описать в модели переходного состояния, используя кластер в форме тетраэдра. Для интервала составов TiO_y ($1.05 \leq y \leq 1.25$) это сделали авторы [21]. В случае тетраэдрического кластера поверхность диффузного рассеяния описывается уравнением $f(\mathbf{g})f^*(\mathbf{g}) - \mu = 0$, где $f(\mathbf{g}) = 1 + \exp[i\pi(h+k)] + \exp[i\pi(h+l)] + \exp[i\pi(k+l)]$ и μ – параметр описания, близкий к единице.

Выполненные нами расчеты показали, что ни в одной из трех перечисленных моделей в сечении (112) обратной решетки ГЦК кристалла нельзя получить такие контуры диффузного рассеяния, которые наблюдаются на обсуждаемой дифракционной картине. Но диффузное рассеяние, обусловленное ближним порядком замещения, обычно наблюдается на

образцах нестехиометрических соединений, закаленных от температуры, которая немного выше температуры перехода беспорядок–порядок. Иначе говоря, такое диффузное рассеяние характерно именно для переходного состояния [19–22], и по мере перехода в упорядоченное состояние интенсивность диффузного рассеяния постепенно концентрируется в позициях, соответствующих сверхструктурным отражениям. В рассматриваемом случае дифракционная картина получена с упорядоченного монооксида титана, поэтому диффузное рассеяние от ближнего порядка замещения отсутствует. В соответствии с теорией дифракции на искаженных кристаллах [24] плоские области диффузного рассеяния могут быть обусловлены волнами атомных смещений. С учетом этого можно полагать, что в упорядоченном монооксиде $\text{TiO}_{1.087}$ возникают волны смещений, которые охватывают ограниченные плоские области обратного пространства с фиксированными значениями волновых векторов $\mathbf{K}_{100} \sim \pm(h+0.07)\mathbf{k}_{100}$, $\mathbf{K}_{010} \sim \pm(k+0.07)\mathbf{k}_{010}$ и $\mathbf{K}_{001} \sim \pm(l+0.07)\mathbf{k}_{001}$. Именно вблизи этих векторов находятся максимумы интенсивности диффузного рассеяния, обусловленные ближним порядком смещения. Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что при образовании моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 в нестехиометрическом кубическом монооксиде титана $\text{TiO}_{1.087}$ происходит не только перераспределение атомов и структурных вакансий, но и возникают волны атомных смещений.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 03-03-32031а и # 03-03-32033а).

Авторы благодарят проф. Г. Танга (Guoyi Tang) (guest professor, Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Universität Stuttgart, Germany), проф. А. А. Ремпель (Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург), доктора Ф. Филиппа (Dr. F. Philipp) и госпожу М. Кельш (Ms. M. Kelsch) (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Germany) за помощь в эксперименте.

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. A. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Non-stoichiometric Compounds. Transition metal carbides, nitrides and oxides*, Berlin – Heidelberg – New York – London, Springer, 2001.
2. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **73**, 702 (2001).
3. А. И. Гусев, А. А. Валеева, ФТТ **45**, 1185 (2003).
4. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **71**, 675 (2000).
5. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Неорганические материалы **37**, 716 (2001).

6. E. Hilti, *Naturwissenschaften* **55**, 130 (1968).
7. D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, and J.R. Castles, in: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, Eds. L. Eyring, M.O. Keeffe, Amsterdam – London, North-Holland Publ., 1970, p. 238-258.
8. А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **74**, 96 (2001).
9. А. А. Валеева, А. А. Rempel, M. A. Müller et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **224**, R1-R3 (2001).
10. А. А. Валеева, Г. Танг, А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *ФТТ* **45**, 84 (2003).
11. А. А. Валеева, Г. Танг, А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 28 (2003).
12. Л. М. Утевский, *Дифракционная электронная микроскопия в металловедении*, М.: Металлургия, 1973.
13. J. M. Cowley, *Diffraction Physics*, 3rd edition, Amsterdam, North-Holland Publ., 1995.
14. J. R. Castles, J. M. Cowley, and A. E. C. Spargo, *Acta Crystallogr.* **A27**, 376 (1971).
15. S. R. Barman and D. D. Sarma, *Phys. Rev.* **B49**, 16141 (1994).
16. S. Gokhale, S. R. Barman, and D. D. Sarma, *Phys. Rev.* **B52**, 14526 (1995).
17. C. Leung, M. Weinert, P. B. Allen, and R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev.* **B54**, 7857 (1996).
18. J. Billingham, P. S. Bell, and M. H. Lewis, *Acta Crystallogr.* **A28**, 602 (1972).
19. R. de Ridder, G. van Tendeloo, and S. Amelinckx, *Acta Crystallogr.* **A32**, 216 (1976).
20. R. de Ridder, G. van Tendeloo, D. van Dyck, and S. Amelinckx, *Phys. Stat. Sol. (a)* **38**, 663 (1976).
21. R. de Ridder, D. van Dyck, G. van Tendeloo, and S. Amelinckx, *Phys. Stat. Sol. (a)* **40**, 669 (1977).
22. R. de Ridder, in: *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science*, 2nd edition, Eds. S. Amelinckx, R. Gevers, and J. von Landuyt, Amsterdam – New York – Oxford, North-Holland Publ., 1978, p. 429-453.
23. M. Sauvage and E. Parthe, *Acta Crystallogr.* **A28**, 607 (1972).
24. A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, New York, Dover Publ., 1994.