

Эффекты нестехиометрии и упорядочения на периоде базисной решетки карбида ванадия VC_y

А. С. Курлов, А. И. Гусев¹⁾

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 24 января 2017 г.

Изучено влияние нестехиометрии и упорядочения на период a_{B1} базисной решетки карбида ванадия VC_y ($0.65 < y < 0.875$). С учетом направления статических смещений атомов вблизи вакансии рассмотрено изменение периода решетки неупорядоченного карбида VC_y при уменьшении содержания углерода. Предложена модель расчета периода a_{B1} базисной решетки карбида ванадия с учетом нестехиометрии и упорядочения. Показано, что упорядочение карбида ванадия VC_y с образованием сверхструктур V_6C_5 и V_8C_7 приводит к росту периода базисной решетки по сравнению с неупорядоченным карбидом.

DOI: 10.7868/S0370274X17060030

Карбид ванадия VC_y входит в группу сильно нестехиометрических соединений переходных металлов IV-VI групп ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$) [1]. Неупорядоченный кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбид ванадия имеет широкую область гомогенности от $VC_{0.65}$ до $VC_{0.875}$ с уникальным положением верхней границы, существенно удаленной от стехиометрического состава $MC_{1.0}$ [1]. Других неупорядоченных кубических карбидов с таким положением верхней границы области гомогенности нет. В области гомогенности неупорядоченного VC_y в результате отжига при температуре ниже 1360 К могут образовываться две упорядоченные фазы V_6C_5 и V_8C_7 [1–3]. Особенно легко образуется кубическая (пр. гр. $P4_332$) упорядоченная фаза V_8C_7 .

В литературе есть сведения об изменении периода кристаллической решетки в зависимости от состава нестехиометрического кубического карбида ванадия. Однако в большинстве исследований не определено, каково структурное состояние изученных образцов – неупорядоченное или упорядоченное.

Впервые увеличение периода базисной решетки при превращении $VC_{0.875} \rightarrow V_8C_7$ было зафиксировано в работе [3], согласно которой при комнатной температуре период базисной решетки закаленного неупорядоченного карбида $VC_{0.875}$ составлял 4.1662 Å, а упорядоченного карбида этого же состава – 4.1667 Å (или 8.3334 Å для кубической сверхструктуры V_8C_7 с удвоенным периодом решетки). Это хорошо согласуется со скачкообразным изменением у карбида ванадия периода базисной решетки от 4.202 до 4.200 Å в результате разупорядочения фа-

зы V_8C_7 при нагреве выше температуры превращения порядок \rightarrow беспорядок $T_{trans} = 1413 \pm 10$ К [3]. В [4] установлено, что при комнатной температуре период базисной решетки упорядоченной моноклинной фазы V_6C_5 во всей ее области гомогенности больше, чем период a_{B1} неупорядоченного VC_y .

Работ по определению периода решетки именно неупорядоченного карбида ванадия мало. В работе [5] однофазные образцы кубического карбида ванадия VC_y ($y = 0.762, 0.782, 0.808, 0.825, 0.869$) были синтезированы газовой карбидизацией волокон ванадия диаметром ~ 0.25 мм в метане CH_4 при ~ 1780 К в течение 8 ч. В работе [6] образцы VC_y ($y = 0.72, 0.74, 0.76, 0.79, 0.84$ и 0.88) были синтезированы карботермическим восстановлением оксида V_2O_3 газовой сажей при температуре ~ 2300 К в течение 15 ч; образцы от $VC_{0.72}$ до $VC_{0.79}$ содержали до 1.0 ат.% примесного кислорода, а в образцах $VC_{0.84}$ и $VC_{0.88}$ содержание примесного кислорода было ~ 0.3 ат.%.

В работах [4, 7] образцы неупорядоченного кубического карбида ванадия VC_y ($y = 0.66, 0.79, 0.83, 0.87$) получали горячим прессованием смеси порошков карбида ванадия $VC_{0.87}$ и металлического ванадия в атмосфере аргона Ar при температуре около 2200 К и давлении прессования 35 МПа в течение 0.5 ч. Содержание примесного кислорода в полученных образцах составляло от 0.3 до 0.6 ат.%.

Данная работа впервые посвящена систематическому определению зависимости периода базисной решетки со структурой $B1$ от содержания углерода в неупорядоченном кубическом (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбиде ванадия VC_y и в упорядоченных моноклинной (пр. гр. $C2/m$) V_6C_5 и кубической (пр. гр. $P4_332$) V_8C_7 фазах в пределах их областей гомогенности.

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

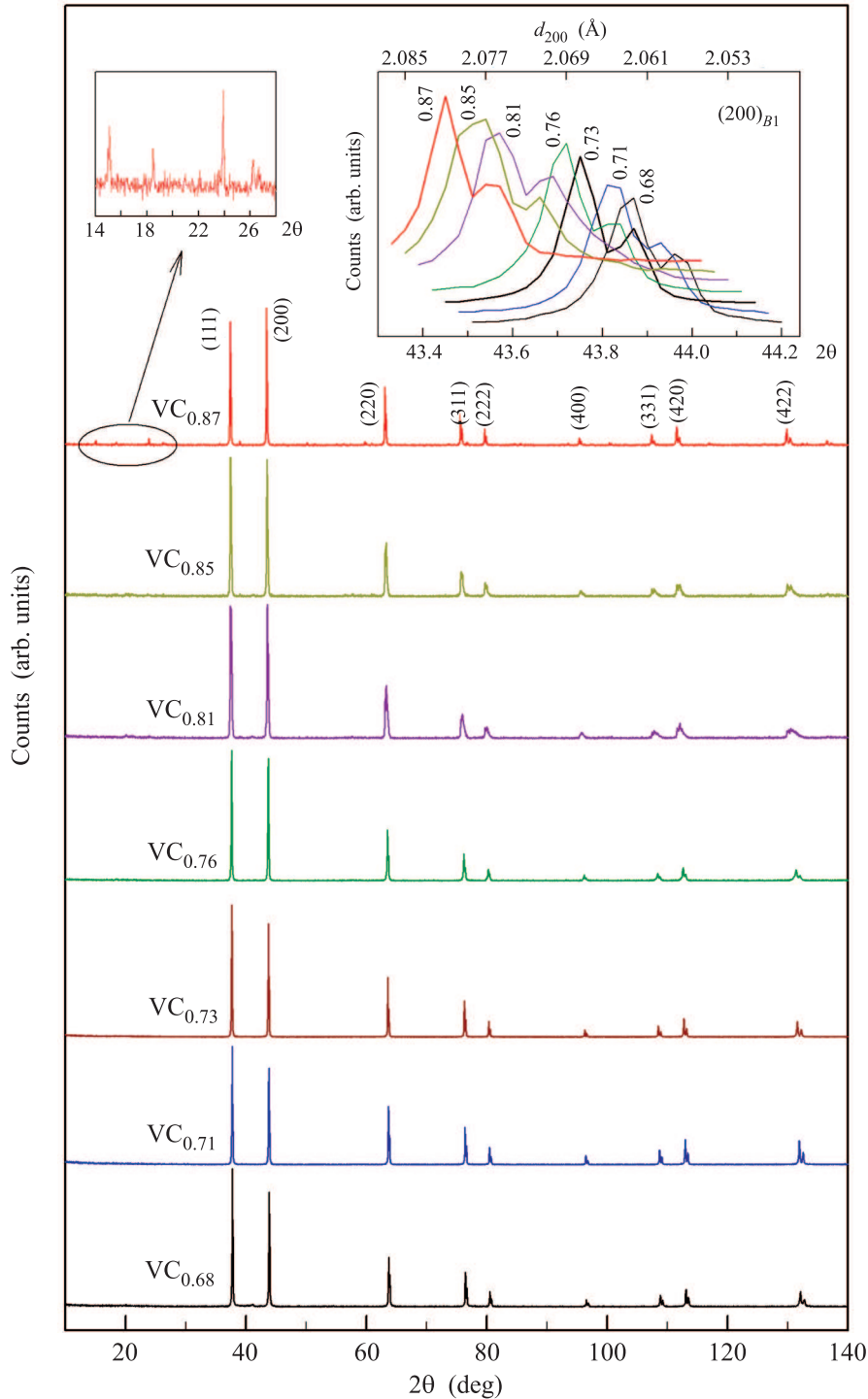


Рис. 1. (Цветной онлайн) Рентгенограммы синтезированных образцов VC_y . На левой вставке показан участок рентгенограммы карбида $VC_{0.87}$ с дифракционными отражениями, характерными для упорядоченной фазы V_8C_7 . На вставке справа – расщепление дифракционных отражений $(200)_{B1}$ карбидов VC_y и смещение отражений $(200)_{B1}$ в область меньших углов 2θ или больших межплоскостных расстояний d при увеличении содержания углерода y

Образцы нестехиометрического кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбида VC_y с разным составом ($y = 0.68, 0.71, 0.73, 0.76, 0.81, 0.85$ и 0.87) в пределах

его области гомогенности синтезировали твердофазным вакуумным спеканием смеси порошков V и C. Синтез проводили в вакуумной высокотемператур-

Таблица 1. Атомные координаты в упорядоченной кубической (пр. гр. # 212 – $P4_332$) фазе $V_8C_{7-\delta}$ ($\delta \cong 0.03$) нестехиометрического карбида ванадия

| Атом | Позиция и кратность | Атомные координаты ($a = 8.336(1) \text{ \AA}$) | | | Степень заполнения |
|---------------|---------------------|---------------------------------------------------|-----------|-----------|--------------------|
| | | x/a | x/a | y/a | |
| C1 (вакансия) | 4(b) | 0.6250 | 0.6250 | 0.6250 | 0 |
| C2 | 4(a) | 0.1250 | 0.1250 | 0.1250 | ~ 0.97 |
| C3 | 12(d) | 0.1250 | 0.6248(2) | 0.6252(2) | 1.0 |
| C4 | 12(d) | 0.1250 | 0.3720(2) | 0.8780(2) | 1.0 |
| V1 | 8(c) | 0.3705 | 0.3705 | 0.3705 | 1.0 |
| V2 | 24(e) | 0.126 | 0.3815 | 0.128 | 1.0 |

ной печи LF-22-2000 (Centorr/Vacuum Industries) при температуре от 1573 до 2073 К в вакууме 0.0013 Па (10^{-5} мм рт.ст.) в течение 5 ч.

Кристаллическую структуру, фазовый состав и параметры решетки образцов VC_y определяли методом рентгеновской дифракции на автодифрактометре Shimadzu XRD-7000 в интервале углов $2\theta = 10 \dots 140^\circ$ с пошаговым сканированием $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ и временем экспозиции 2 с в точке в излучении $CuK\alpha_{1,2}$. Рентгенограммы анализировали с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [8]. Кристаллическую структуру упорядоченного карбида V_8C_7 дополнительно исследовали методом TOF-нейтрографии (time-of-flight – по времени пролета) на дифрактометре высокого разрешения HRFD [9], действующем на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Измерения выполняли при температуре 293 К.

Химический анализ образцов VC_y на содержание общего C_{total} и свободного C_{free} углерода проводили с помощью анализатора МЕТАВАК CS-30. Содержание примесных элементов определяли на масс-спектрометре Perkin Elmer SCIEX-ELAN 9000 и методом EDX анализом на микроскопе JEOL JSM 6390 LA с анализатором JED 2300.

На рис. 1 показаны рентгенограммы синтезированных карбидов ванадия VC_y с разным содержанием углерода y в интервале от 0.68 до 0.87. О высокой степени гомогенности синтезированных карбидов VC_y свидетельствует расщепление $CuK\alpha_{1,2}$ -дублетов, которое наблюдается уже для линии (200) в области малых углов $2\theta \approx 43^\circ$ (см. вставку на рис. 1). Образцы VC_y ($y = 0.68, 0.71, 0.73, 0.76, 0.81, 0.85$) содержат только неупорядоченный кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбид ванадия. Уточнение дифракционных данных образца $VC_{0.87}$ показало, что даже после закалки от температуры ~ 2000 К этот образец содержит ~ 80 вес.% упорядоченной кубической (пр. гр. $P4_332$) фазы V_8C_7 и ~ 20 вес.% неупорядоченного карбида $VC_{0.87}$ с периодом 4.162 \AA (см. рис. 1,

левая вставка). Период решетки a_{ord} упорядоченной фазы V_8C_7 составляет 8.336 \AA . Период решетки базисной неупорядоченной кубической фазы равен половине периода решетки a_{ord} упорядоченной фазы, т.е. $a_{ord}/2 = 4.168 \text{ \AA}$, и больше периода $a_{B1} = 4.162 \text{ \AA}$ неупорядоченного карбида $VC_{0.875}$. Это согласуется с данными [4] о скачкообразном увеличении периода базисной решетки карбида ванадия при превращении беспорядок–порядок $VC_{0.875}$ – V_8C_7 .

Нейтроннограмма карбида ванадия $VC_{0.87}$ изображена на рис. 2а. На ней наряду со структурными отражениями карбида $VC_{0.875}$ видны слабые сверхструктурные отражения упорядоченной фазы V_8C_7 . Особенно хорошо они наблюдаются в области больших d_{hkl} . На профилях некоторых дифракционных пиков слева наблюдаются плечи, наличие которых обусловлено присутствием в исследованном образце неупорядоченной фазы $VC_{0.875}$ со структурой $B1$, период решетки которой $a_{B1} < a_{V_8C_7}/2$. Поэтому обработку нейтроннограммы проводили в двухфазной модели, учитывающей наличие упорядоченной V_8C_7 и неупорядоченной $VC_{0.875}$ фаз. Как пример на рис. 2б показан участок нейтронного дифракционного спектра, а на вставке приведено описание профилей отражения (222) упорядоченной фазы V_8C_7 и отражения (111) $_{B1}$ неупорядоченной фазы $VC_{0.875}$.

Координаты атомов углерода и ванадия в структуре фазы V_8C_7 определяли по дифракционным нейтронным и рентгеновским данным.

Найденная структура упорядоченной фазы $V_8C_{7-\delta}$ (табл. 1) отличается небольшими смещениями атомов V1, несколько большими смещениями атомов V2 и малыми смещениями атомов C3 и C4 из позиций идеальной сверхструктуры. Атомы V2, образующие ближайшее октаэдрическое окружение $\square V_6$ вакантных узлов \square углеродной подрешетки, смещены по направлению к вакансии. Ранее заметные смещения атомов в упорядоченной фазе типа V_8C_7 по направлению к вакансии были отмечены авторами [7, 10]. Все расстояния V–V в

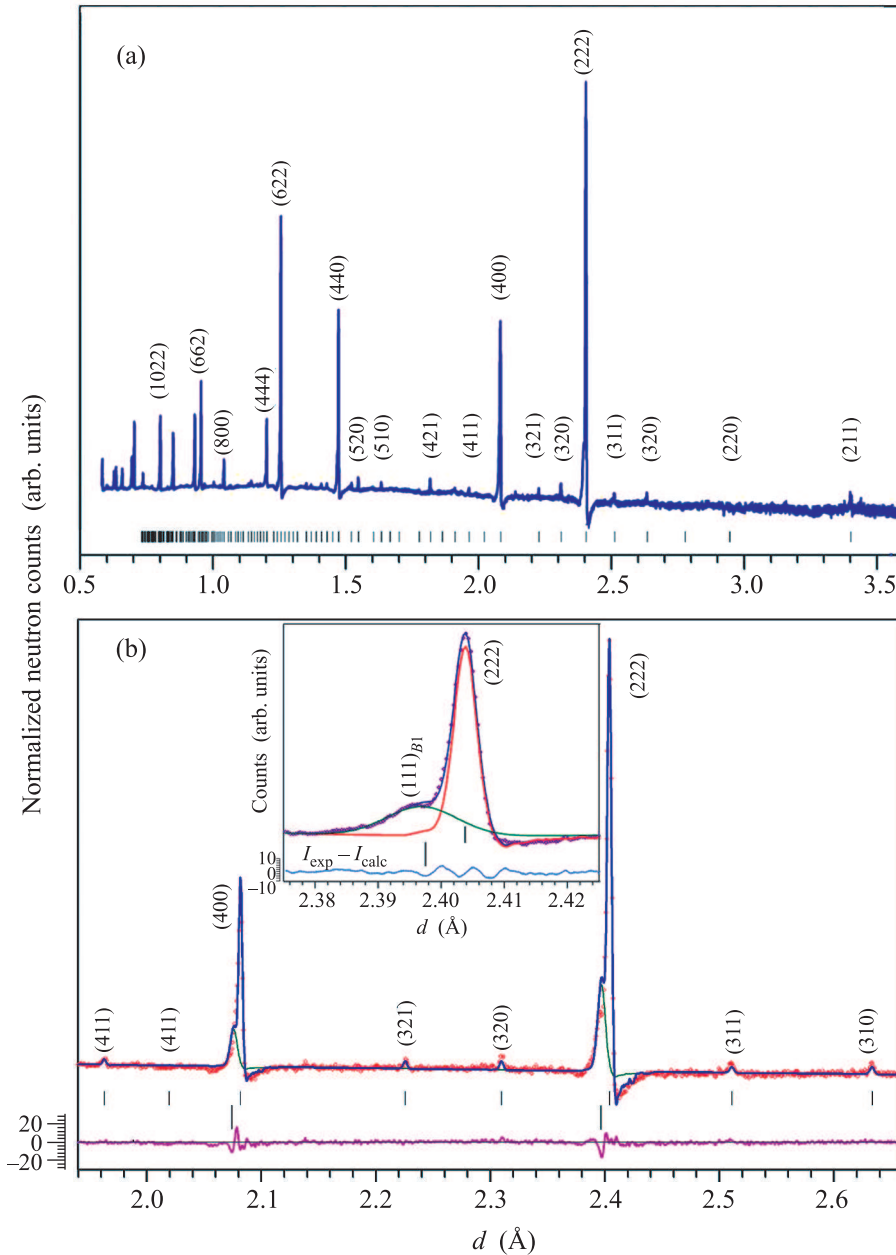


Рис. 2. (Цветной онлайн) Общий вид (а) нейтронограммы карбида ванадия $VC_{0.87}$ и (б) – уточнение нейтронограммы. Наряду с упорядоченной фазой присутствует неупорядоченная фаза со структурой $B1$. Экспериментальный спектр показан точками, теоретический спектр и вклады упорядоченной и неупорядоченной фаз в него – сплошными линиями. На вставке – описание отражения (222) упорядоченной фазы V_8C_7 и отражения $(111)_{B1}$ неупорядоченной фазы $VC_{0.875}$. Короткие и длинные вертикальные штрихи указывают положения дифракционных отражений упорядоченной V_8C_7 и неупорядоченной $VC_{0.875}$ фаз соответственно

идеальной сверхструктуре V_8C_7 равны 2.946 \AA , а в реальной сверхструктуре составляют от 2.883 до 3.058 \AA . Величина и направление атомных смещений в изученной сверхструктуре $V_8C_{7-\delta}$ показаны на рис. 3 в плоскости $(001)_{B1}$ или в эквивалентной ей плоскости $(00z)$ с $z \approx 0.625$ фазы V_8C_7 .

Изменение периода решетки $a_{B1}(y)$ синтезированного карбида ванадия в области гомогенности кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченной фазы VC_y показано на рис. 4. Для сравнения приведены данные предшествующих исследований [4–6]. В пределах точности экспериментальных результатов

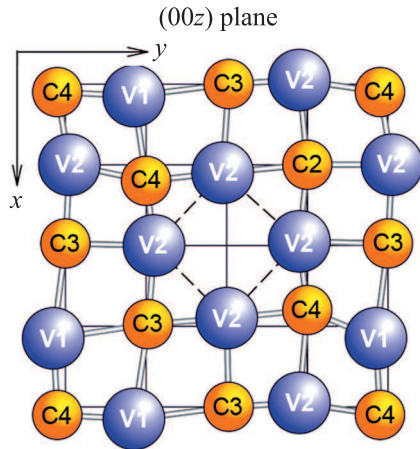


Рис. 3. (Цветной онлайн) Смещения атомов V и C вблизи вакантного узла в плоскости $(00z)$ с $z \approx 0.625$ фазы V_8C_7 . Для наглядности размер смещений увеличен в 500 раз. Сечения вакантных октаэдров $\square V_6$ плоскостью $(00z)$ показаны пунктиром, тонкая сплошная линия – идеальная атомная сетка структуры $B1$ в плоскости $(00z)$, нумерация атомов соответствует табл. 1

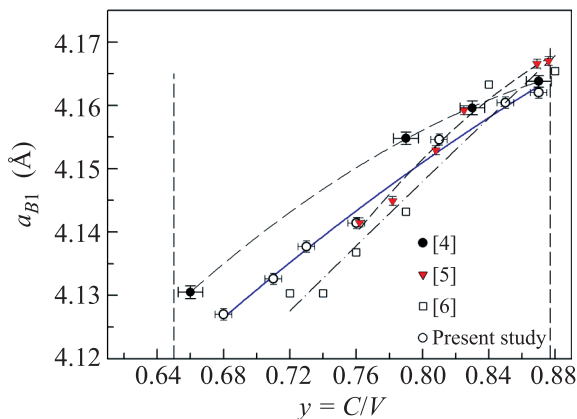


Рис. 4. (Цветной онлайн) Период решетки $a_{B1}(y)$ карбида ванадия в области гомогенности кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченной фазы VC_y : (●) – [4], (▼) – [5], (□) – [6], (○) – данные настоящей работы. Границы области гомогенности фазы VC_y показаны вертикальными пунктирами

все концентрационные зависимости периода являются квадратичными функциями от содержания атомов углерода y , т.е. $a_{B1}(y) = a_0 + a_1y + a_2y^2$. Данные [6] явно занижены из-за большого содержания примесного кислорода в неметаллической подрешетке карбидов, особенно в области от $VC_{0.72}$ до $VC_{0.79}$. Наибольшее согласование данных из разных работ наблюдается в области $VC_{0.80-0.87}$. Период решетки синтезированного в [6] неупорядоченного карбида ванадия VC_y с кубической структурой $B1$ описывается

функцией $a_{B1}(y) = a_0 + a_1y + a_2y^2$ с параметрами $a_0 = 3.8954$, $a_1 = 0.4550$ и $a_2 = -0.1693 \text{ \AA}$.

Рентгеновское и нейтронографическое исследование упорядоченной фазы V_8C_7 показало, что атомы V, образующие октаэдрическое окружение вакантных узлов \square неметаллической подрешетки, смещены по направлению к вакансии. Если в неупорядоченном карбиде VC_y атомы V тоже смещаются к вакансии, то рост концентрации вакантных междоузлий $\square V_6$, имеющих меньший линейный размер по сравнению с заполненными октаэдрическими междоузлиями CV_6 , должен сопровождаться уменьшением периода a_{B1} . Действительно, увеличение концентрации вакансий (или уменьшение концентрации атомов углерода) сопровождается наблюдаемым уменьшением периода решетки неупорядоченного карбида ванадия VC_y (см. рис. 4).

В нестехиометрических карбидах с базисной структурой $B1$ каждый атом металла находится в ближайшем окружении шести узлов неметаллической подрешетки, которые могут быть заняты атомами углерода или вакантны. Это дает возможность представить карбид VC_y со структурой $B1$ как совокупность кластеров в форме многогранников Дирихле–Вороного, т.е. искаженной ячейки Вигнера–Зейтца (в структуре $B1$ ячейкой Вигнера–Зейтца является ромбододекаэдр). Каждый кластер включает в себя атом V, расположенный в центре, и шесть узлов углеродной подрешетки (рис. 5), которые могут быть заняты атомами углерода или

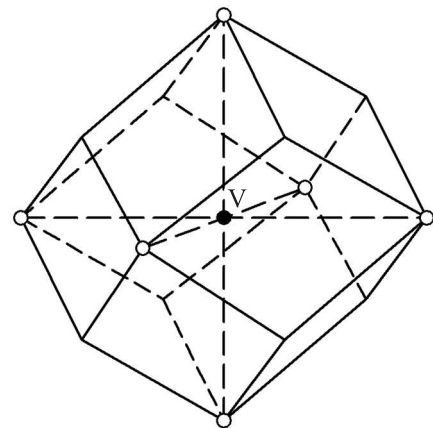


Рис. 5. Кластерная фигура в виде ромбододекаэдра, используемая для описания объема кристаллической решетки нестехиометрического карбида ванадия VC_y с базисной кубической структурой типа $B1$: (○) – узел углеродной подрешетки, (●) – атом ванадия V

вакантны. Такие кластеры заполняют весь объем кристалла, обеспечивают непрерывность среды,

учитывают все узлы кристаллической решетки и позволяют описать изменение объема или периода элементарной ячейки карбида VC_y как функцию состава y и степени дальнего порядка η .

В первом приближении будем полагать, что объем кластера V_m зависит только от числа вакансий m в нем. В этом случае объем V кристалла можно представить в виде

$$V = N \sum_{m=0}^6 \lambda_m P_m(y, \eta) V_m, \quad (1)$$

где N – число узлов металлической подрешетки; $\lambda_m = C_6^m$ – мультиплетность m -конфигурации кластера. $P_m(y, \eta)$ – вероятность образования в кристалле кластера с числом вакансий, равным m ; η – параметр дальнего порядка.

С другой стороны, объем неупорядоченного карбида можно представить через период решетки $a_{B1}(y) = a_0 + a_1 y + a_2 y^2$ как $V = (N/4) a_{B1}^3(y)$. С учетом этого уравнение (1) для неупорядоченного карбида примет вид

$$\sum_{m=0}^6 \lambda_m P_m(y, 0) V_m = (a_0 + a_1 y + a_2 y^2)^3 / 4, \quad (2)$$

где $P_m(y, 0) = (1-y)^m y^{(6-m)}$ – вероятность образования в неупорядоченном карбиде кластера, включающего m вакансий. Решением уравнения (2) является выражение для объема кластера:

$$V_m = \frac{1}{4} \sum_{k=m}^6 A_{6-k} \frac{k!(6-m)!}{6!(k-m)!}, \quad (3)$$

где A_{6-k} – коэффициенты при y^k в правой части уравнения (2).

Вклад каждого кластера в общий объем кристалла пропорционален его вероятности P_m . Для равновесных условий вероятность $P_m(y, \eta)$ существования кластера, содержащего m вакансий, в упорядоченной фазе типа M_{2t}C_{2t-1} с любой степенью дальнего порядка можно представить в виде [1]:

$$P_{m,t}(y, \eta) = \frac{1}{\Phi} \sum_f \frac{g_f}{C_6^{v(t,f)}} \sum_{v=0}^{v(t,f)} C_{6-m}^{v(t,f)-v} C_m^v n_1^{[v(t,f)-v]} \times \\ \times n_2^{[6-m-v(t,f)+v]} (1-n_1)^v (1-n_2)^{(m-v)}, \quad (4)$$

где g_f – мультиплетность неэквивалентных позиций металлических атомов, находящихся в центре каждого кластера ($\sum_f g_f = \Phi$); $v(t, f)$ – число узлов вакансионной подрешетки, принадлежащих кластеру с мультиплетностью g_f в сверхструктуре типа

M_{2t}C_{2t-1}; $n_1 = y - (2t-1)\eta/2t$ и $n_2 = y + \eta/2t$ – вероятности обнаружения атома углерода на узле вакансионной и углеродной подрешеток при образовании сверхструктуры типа M_{2t}C_{2t-1}.

Используя уравнения (1), (3) и (4), можно найти объем кристалла и соответственно период базисной решетки a_{B1} нестехиометрического карбида VC_y с любой степенью порядка η . В упорядоченном карбиде величина η может изменяться от η_{trans} (значение параметра порядка в точке перехода) до η_{max} . Поэтому период a_{B1} упорядоченного карбида можно считать для этих двух предельных случаев.

Согласно [1] зависимости η_{max} и η_{trans} от состава карбида MC_y при образовании упорядоченной фазы M_{2t}C_{2t-1} без учета ее границ следующие:

$$\eta_{\text{max}}(y) = \begin{cases} 2t(1-y), & \text{если } y > (2t-1)/2t, \\ 2ty/(2t-1), & \text{если } y < (2t-1)/2t \end{cases} \quad (5)$$

и

$$(\eta_{\text{trans}}/2)[\partial S_c(y, \eta)/\partial \eta]_{\eta=\eta_{\text{trans}}} - S_c(y, \eta_{\text{trans}}) + \\ + S_c(y, 0) = 0, \quad (6)$$

где $S_c(y, \eta)$ – конфигурационная энтропия, равная

$$S_c(y, \eta) = -(k_B/2t)\{n_1 \ln n_1 + (1-n_1) \ln(1-n_1) + \\ + (2t-1)[n_2 \ln n_2 + (1-n_2) \ln(1-n_2)]\}. \quad (7)$$

Области гомогенности упорядоченных фаз M_{2t}C_{2t-1} ограничены нижней y_{low} и верхней y_{up} границами. На границах области гомогенности параметр дальнего порядка обращается в ноль, а максимальная величина η может быть достигнута для стехиометрического состава $y_{\text{st}} = (2t-1)/2t$ упорядоченной фазы. Это можно учесть, представив зависимость параметра дальнего порядка η от состава y упорядоченной фазы как

$$\eta = \begin{cases} \eta_{\text{id}}(y - y_{\text{low}})/(y_{\text{st}} - y_{\text{low}}), & \text{если } y_{\text{st}} \geq y \geq y_{\text{low}}, \\ \eta_{\text{id}}(y - y_{\text{up}})/(y_{\text{st}} - y_{\text{up}}), & \text{если } y_{\text{st}} \leq y \leq y_{\text{up}}, \end{cases} \quad (8)$$

где $\eta_{\text{id}}(y)$ – зависимость максимального или равновесного параметра дальнего порядка для сверхструктуры M_{2t}C_{2t-1} от ее состава y , рассчитанная без учета границ области гомогенности по формулам (5) или (6) соответственно.

Фаза V₆C₅ имеет область гомогенности от VC_{0.75} до VC_{0.845} [1, 4], у фазы V₈C₇ область гомогенности очень узкая от VC_{0.871} (V₈C_{6.97}) до VC_{0.877} (V₈C_{7.02}) [10, 11].

В первом варианте расчета предполагали, что в нестехиометрическом карбиде ванадия VC_y достигнута максимальная степень дальнего порядка η_{b-max} . Во втором варианте предполагали, что в упорядоченном карбиде параметр дальнего порядка имеет такое же значение, как при температуре фазового перехода беспорядок-порядок T_{trans} , т.е. $\eta_{b-trans}$.

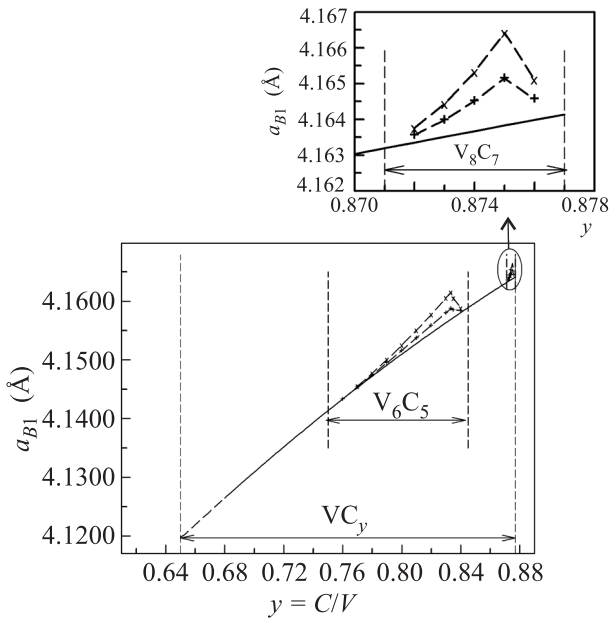


Рис. 6. Зависимости периода базисной кубической решетки a_{B1} от состава карбида ванадия в неупорядоченном (сплошная линия) и упорядоченных V_6C_5 и V_8C_7 (пунктир) состояниях при температуре 300 К. (x) – расчет в приближении максимальной степени дальнего порядка η_{b-max} в упорядоченных фазах, (+) – расчет в приближении степени дальнего порядка, соответствующей температуре фазового перехода беспорядок-порядок T_{trans} , т.е. $\eta_{b-trans}$. Границы областей гомогенности фаз VC_y , V_6C_5 и V_8C_7 показаны вертикальными пунктирами

Расчитанные изменения периода базисной решетки a_{B1} неупорядоченного карбида ванадия VC_y и упорядоченных фаз V_6C_5 и V_8C_7 в их областях гомогенности показаны на рис. 6. Видно, что упорядочение сопровождается некоторым ростом периода a_{B1} по сравнению с неупорядоченным карбидом. Сравнение результатов расчета с литературными данными по периоду базисной решетки a_{B1} упорядочен-

ных фаз V_6C_5 [1, 4] и V_8C_7 [3, 7] показало, что к экспериментальным значениям a_{B1} наиболее близки значения периода, рассчитанные в приближении $\eta = \eta_{b-trans}$.

Нанокристаллические порошки карбида ванадия, как правило, аттестуют по составу, сравнивая их период решетки с концентрационной зависимостью периода решетки крупнозернистого (bulk) карбида VC_y . Это неправильно, так как нанопорошки VC_y имеют очень большую удельную поверхность и химически активны к парам воды и газовым примесям, особенно к кислороду. Поэтому период решетки нанопорошков заметно отличается от такового для крупнозернистого карбида ванадия VC_y . Для нанопорошков VC_y нужно находить собственную зависимость $a_{B1-nano}(y)$ периода решетки от состава.

Авторы благодарят И.А. Бобрикова и А.М. Балагурова за помощь в нейтронографическом исследовании. Исследование выполнено в ИХТТ УрО РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект # 14-23-00025).

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–Heidelberg–New York–London (2001), 607 p.
2. А. И. Гусев, *ЖФХ* **74**, 600 (2000).
3. T. Athanassiadis, N. Lorenzelli, and C. H. de Novion, *Ann. Chum. France* **12**, 129 (1987).
4. V. N. Lipatnikov, W. Lengauer, P. Ettmayer, E. Keil, G. Groboth, and E. Kny, *J. Alloys Comp.* **261**, 192 (1997).
5. L. Ramqvist, *Jernkontorets Annaler* **152**, 467 (1968).
6. А. С. Борухович, Н. М. Волкова, *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **7**, 1529 (1971).
7. D. Rafaja, W. Lengauer, P. Ettmayer, and V. N. Lipatnikov, *J. Alloys Comp.* **269**, 60 (1998).
8. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). ©2009 PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
9. А. М. Балагуров, *Neutron News* **16**, 8 (2005).
10. А. И. Гусев, А. С. Курлов, И. А. Бобриков, А. М. Балагуров, *Письма в ЖЭТФ* **102**, 179 (2015).
11. А. С. Курлов, А. И. Гусев, Е. Ю. Герасимов, И. А. Бобриков, А. М. Балагуров, and А. А. Rempel, *Superlatt. Microstr.* **90**, 148 (2016).