

# ДАЛЬНИЙ И БЛИЖНИЙ ПОРЯДКИ В МОНОКЛИННОЙ СВЕРХСТРУКТУРЕ $Pd_6B$ И РОДСТВЕННЫХ СВЕРХСТРУКТУРАХ $M_6X_5$ И $M_6X$

А. И. Гусев \*

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук  
620990, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 13 декабря 2010 г.

Проведен симметричный анализ моноклинной (пространственная группа  $C2/c$ ) сверхструктуры  $Pd_6B$ , образующейся в кубическом (со структурой  $B1$ ) твердом растворе бора в палладии,  $PdV_y$ . Образование этой сверхструктуры происходит как фазовый переход первого рода по каналу перехода беспорядок–порядок, включающему девять неэквивалентных сверхструктурных векторов четырех звезд  $\{k_{10}\}$ ,  $\{k_4\}$ ,  $\{k_3\}$  и  $\{k_0\}$ . Для моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) сверхструктуры  $Pd_6B$  рассчитана функция распределения атомов бора и определена область допустимых значений параметров дальнего порядка. Показано, что найденный канал перехода совпадает с каналом, по которому образуется моноклинная (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктура  $M_6X$ , и потому сверхструктуру  $Pd_6B$  можно с той же точностью описать в пространственной группе  $C2$ . Более высокая симметрия моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) модели позволяет считать, что она более верно описывает структуру фазы  $Pd_6B$  ( $Pd_6B\Box_5$ ) и взаимно инверсных фаз  $M_6X\Box_5$  и  $M_6X_5\Box$ , чем модель с пространственной группой  $C2$ . Показано, что в сверхструктурах типа  $M_6X\Box_5$  (пр. гр.  $C2/c$ ,  $C2$ ,  $C2/m$  и  $P3_1$ ) и в инверсных им сверхструктурах типа  $M_6X_5\Box$  с теми же пространственными группами имеются два типа позиций ближайшего окружения атомов металла узлами неметаллической подрешетки, расположенными в первой и второй координационных сферах.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В результате упорядочения неметаллических атомов внедрения  $X$  и структурных вакансий  $\Box$  в неметаллической подрешетке кубических фаз  $MX_y$  ( $MX_y\Box_{1-y}$ ) с базисной структурой  $B1$  образуется большое число сверхструктур  $M_{2t}X_{2t-1}$  ( $M_{2t}X_{2t-1}\Box$ ), где  $t = 1, 1.5, 2, 3, 4$ . Заметим, что неметаллическая подрешетка кубических фаз  $MX_y$  ( $M$  — переходный металл,  $X = B, C, N, O$ ) со структурой  $B1$  представляет собой гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку, образованную октаэдрическими междуузлиями металлической ГЦК-подрешетки. Особенно много экспериментальных и теоретических данных имеется по сверхструктурам типа  $M_6X_5$  ( $M_6X_5\Box$ ), для которых  $t = 3$  [1]. Сверхструктуры  $M_6X_5$  возникают, когда относительное содержание атомов  $X$  в фазе  $MX_y$  достаточно велико ( $y > 1/2$ ). В фазах  $MX_y$  с малым

содержанием атомов  $X$  и большим содержанием вакансий  $\Box$ , т. е. при  $y < 1/2$ , в принципе могут образовываться инверсные сверхструктуры  $M_6X$  ( $M_6X\Box_5$ ) с такой же симметрией, что и сверхструктуры  $M_6X_5$  ( $M_6X_5\Box$ ) [1, 2]. Под инверсией в данном случае понимается инверсия заселенностей октаэдрических междуузлий (вакантное междуузлие заменяется на занятое неметаллическим атомом внедрения и наоборот). Общие для этих взаимно инверсных сверхструктур формулы имеют вид  $M_{2t}X$  ( $M_{2t}X\Box_{2t-1}$ ) и  $M_{2t}X_{2t-1}$  ( $M_{2t}X_{2t-1}\Box$ ), где  $t = 3$ .

Недавно в работах [3, 4] методами структурной нейтронографии, рентгеновской и электронной дифракции исследован твердый раствор  $PdV_y$  бора в ГЦК-палладии. Предельное содержание бора в  $PdV_y$  достигает примерно 20 ат.%, что соответствует твердому раствору состава  $PdV_{0.25}$ . Атомы  $V$  неупорядоченно размещаются в октаэдрических междуузлиях ГЦК-подрешетки атомов  $Pd$ , при этом заполненные и незаполненные октаэдрические междуузлия образуют неметаллическую ГЦК-под-

\*E-mail: gusev@ihim.uran.ru

решетку (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). В результате неупорядоченный твердый раствор  $PdV_y$  имеет базисную структуру типа  $B1$ . При изучении твердого раствора  $PdV_y$  ( $y = 0.158-0.184$ ) авторы работ [3, 4], используя аналогию с упорядоченными нестехиометрическими карбидами  $M_6C_5$  [1, 2, 5, 6], сделали вывод об образовании моноклинной (пр. гр.  $C2/c$  ( $C12/c1$ )) сверхструктуры  $Pd_6V$  ( $Pd_6V\Box_5$ ). Ранее о существовании упорядоченной фазы  $Pd_6V$  сообщалось в работе [7]. Помимо сверхструктуры  $Pd_6V$  в твердом растворе  $PdV_y$  при температуре ниже 670 К существует упорядоченная фаза  $Pd_{16}V_3$  [8] или  $Pd_5V$  [7, 9].

По мнению авторов работ [3, 4], моноклинная (пр. гр.  $C2/c$ ) сверхструктура  $Pd_6V$  возникает в результате упорядоченного распределения атомов  $V$  по октаэдрическим междуузлиям ГЦК-подрешетки атомов  $Pd$ , т.е. аналогично тому, как образуются упорядоченные нестехиометрические карбиды  $M_6C_5$  ( $M_6C_5\Box \equiv M_6X_5\Box$ ). Экспериментально обнаружены три карбидные сверхструктуры типа  $M_6X_5\Box$  с тригональной (пр. гр.  $P3_1$  [10–15] или  $P3_112$  [16, 17]) и моноклинной (пр. гр.  $C2$  [18–21] и  $C2/m$  [22–27]) симметрией, которым соответствуют инверсные сверхструктуры  $M_6X\Box_5$  с такой же симметрией. В работах [28, 29] при изучении упорядоченной фазы карбида ниобия было показано, что наблюдаемые сверхструктурные отражения не соответствуют моноклинной сверхструктуре  $Nb_6C_5$  ( $M_6X_5$ ) (пр. гр.  $C2$ ) и потому сверхструктуру  $Nb_6C_5$  описали как тригональную (пр. гр.  $P3_1$ ). Однако другую моноклинную (пр. гр.  $C2/m$ ) модель структуры авторы работ [28, 29] не обсуждали, хотя в работах [1, 6] показано, что идеальные моноклинная (пр. гр.  $C2/m$ ) и тригональная (пр. гр.  $P3_1$ ) сверхструктуры типа  $M_6X_5$  в порошковом дифракционном эксперименте имеют одинаковый по положению и интенсивности набор сверхструктурных отражений. Полный обзор экспериментальных результатов по указанным сверхструктурам  $M_6X_5\Box$  и их теоретическое описание даны в работах [1, 2, 5, 6, 30].

В настоящей работе для моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) фазы  $Pd_6V$  определен канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок и рассчитана функция распределения атомов бора в сверхструктуре  $Pd_6V$ , проведено сопоставление моноклинных (пр. гр.  $C2/c$  и  $C2$ ) структур типа  $M_6X$  для выяснения того, являются ли эти структуры самостоятельными или же, если это одна и та же структура, для однозначного определения ее пространственной группы.

## 2. СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ СВЕРХСТРУКТУРЫ $Pd_6V$

Определим сначала канал перехода беспорядок–порядок  $PdV_y$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ )  $\rightarrow Pd_6V$  (пр. гр.  $C2/c$ ), т.е. найдем совокупность сверхструктурных векторов обратной решетки, связанных с этим структурным фазовым переходом.

На рис. 1а показано положение элементарной ячейки моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктуры  $M_6X$ , инверсной по отношению к ранее определенной сверхструктуре  $M_6X_5$ , и контур элементарной ячейки моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) фазы  $Pd_6V$ . На рис. 1б показано размещение атомов и вакансий в элементарной ячейке моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) фазы  $Pd_6V$  ( $Pd_6V\Box_5$  или в общем виде  $M_6X\Box_5$ ). В соответствии с рис. 1 начало координат  $(000)_{C2/c}$  этой сверхструктуры имеет кубические координаты  $(-1/2, 1/4, -1/4)_{B1}$ , т.е. смещено относительно начала координат  $(000)_{B1} \equiv (000)_{C2}$  моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) ячейки сверхструктуры  $M_6X$  на вектор  $\{-1/2, 1/4, -1/4\}_{B1}$ . Для удобства изображения направления осей  $\mathbf{b}_{C2/c}$  и  $\mathbf{c}_{C2/c}$  выбраны противоположными направлениям этих же осей в работах [3, 4]. Координаты атомов и вакансий в идеальной моноклинной сверхструктуре  $Pd_6V$  ( $Pd_6V\Box_5$ ) даны в таблице. В соответствии с рис. 1 моноклинные координаты  $(x_{C2/c}, y_{C2/c}, z_{C2/c})$  преобразуются в кубические координаты  $(x_I, y_I, z_I)$  по следующим соотношениям:

$$x_I = x_{C2/c}/2 + 3y_{C2/c}/2 + 3z_{C2/c}/2 - 1/2,$$

$$y_I = -x_{C2/c}/2 + 3y_{C2/c}/2 - 3z_{C2/c}/2 + 1/4,$$

$$z_I = -x_{C2/c} + z_{C2/c} - 1/4.$$

Элементарная ячейка моноклинной сверхструктуры включает 4 формульные единицы  $Pd_6V$ .

Для проведения симметричного анализа и расчета функции распределения атомов бора в обсуждаемой упорядоченной фазе нужно перейти к обратной решетке этой фазы и найти канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок  $PdV_y$ – $Pd_6V$ . Векторы трансляции элементарной ячейки идеальной моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) фазы  $Pd_6V$  в базисной решетке со структурой  $B1$  имеют вид

$$\mathbf{a}_{C2/c} = \{1/2, -1/2, -1\}_{B1}, \quad \mathbf{b}_{C2/c} = \{3/2, 3/2, 0\}_{B1},$$

$$\mathbf{c}_{C2/c} = \{3/2, -3/2, 1\}_{B1}.$$

Базисные векторы  $\mathbf{b}_i^*$  ( $\mathbf{b}_1^* \equiv \mathbf{a}_{C2/c}^*$ ,  $\mathbf{b}_2^* \equiv \mathbf{b}_{C2/c}^*$ ,  $\mathbf{b}_3^* \equiv \mathbf{c}_{C2/c}^*$ ) обратной решетки определяются через трансляционные векторы  $\mathbf{a}_i$  ( $\mathbf{a}_1 \equiv \mathbf{a}_{C2/c}$ ,  $\mathbf{a}_2 \equiv \mathbf{b}_{C2/c}$ ,

**Таблица.** Моноклинная (пр. гр. № 15 —  $C2/c$  ( $C12/c1$ ) —  $C2_h^6$ ) сверхструктура  $Pd_6V$ ,  $Z = 4$ :  $\mathbf{a}_{C2/c} = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_{C2/c} = \frac{1}{2} \langle 330 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_{C2/c} = \frac{1}{2} \langle 3\bar{3}2 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в базисной неупорядоченной структуре $B1$ (по рис. 1)			Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_I, y_I, z_I)$
		$x/a_{B1}$	$y/a_{B1}$	$z/a_{B1}$	$x/a_{C2/c}$	$y/b_{C2/c}$	$z/c_{C2/c}$	
B1 (вакансия)	особая 4( $c$ )	0	1/2	-1/2	1/4	1/4	0	$n_1 = y - \eta_9/6 - \eta_4/6 + \eta_3/6$
B2 (вакансия)	особая 4( $e$ )	1/2	1/2	0	0	5/12	1/4	$n_2 = y + \eta_9/6 + \eta_4/12 + \eta_3/12 - \eta_0/2$
B3 (вакансия)	особая 4( $e$ )	1	1	0	0	3/4	1/4	$n_3 = y + \eta_9/6 - \eta_4/6 - \eta_3/6$
B4 (вакансия)	общая 8( $f$ )	1/2	1	-1/2	1/4	7/12	0	$n_4 = y - \eta_9/6 + \eta_4/12 - \eta_3/12$
B5	особая 4( $e$ )	0	0	0	0	1/12	1/4	$n_5 = y + \eta_9/6 + \eta_4/12 + \eta_3/12 + \eta_0/2$
Pd1	общая 8( $f$ )	1/2	0	-1	7/8	1/4	1/8	—
Pd2	общая 8( $f$ )	1	1/2	-1	7/8	7/12	1/8	—
Pd3	общая 8( $f$ )	3/2	1	-1	7/8	11/12	1/8	—

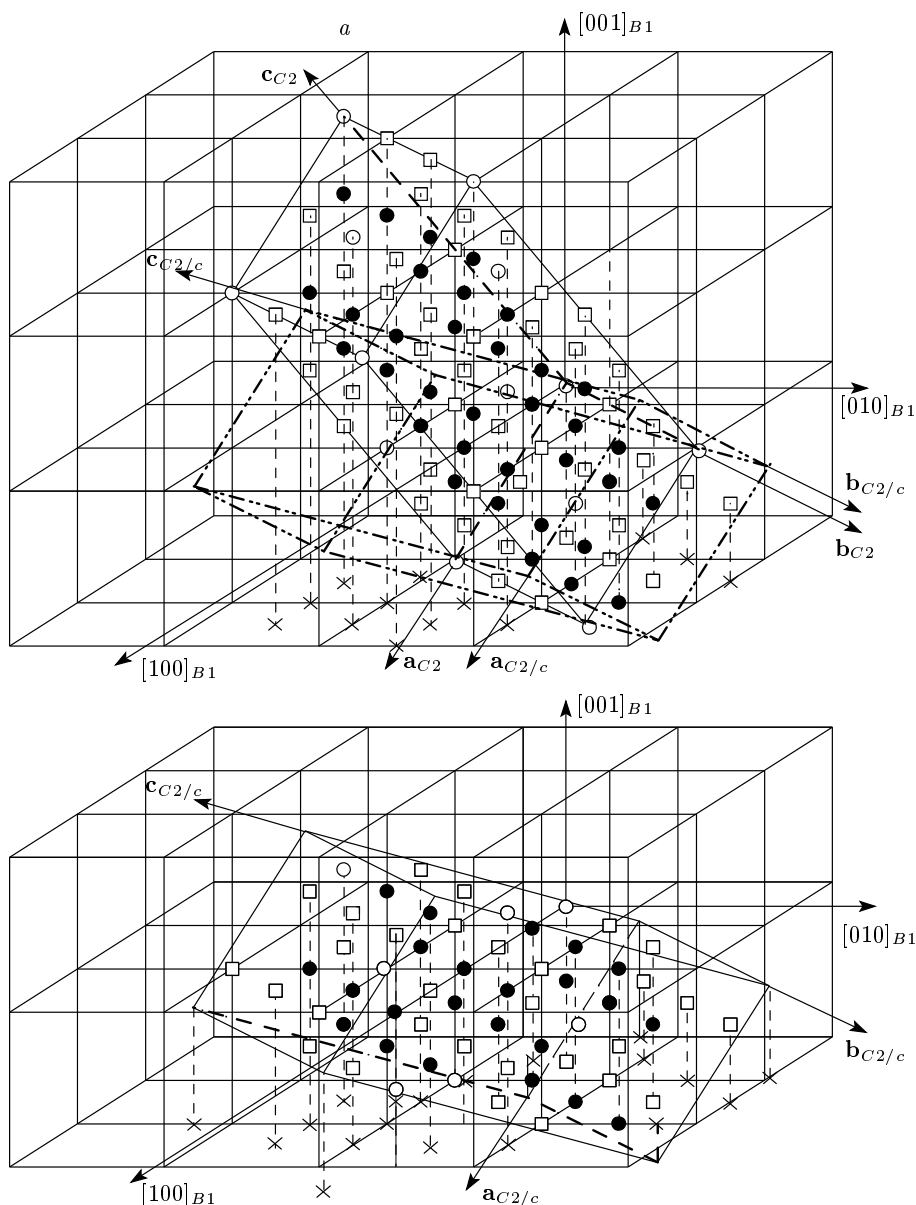
$\mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{c}_{C2/c}$  элементарной ячейки по обычной формуле  $\mathbf{b}_i^* = 2\pi[\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k]/\mathbf{a}_i[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]$ , где  $i, j, k = 1, 2, 3$ . Согласно расчету векторы обратной решетки моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) сверхструктуры  $Pd_6V$  равны

$$\mathbf{a}_{C2/c}^* = \frac{1}{4} \langle 1\bar{1}\bar{3} \rangle, \quad \mathbf{b}_{C2/c}^* = \frac{1}{3} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle, \quad \mathbf{c}_{C2/c}^* = \frac{1}{4} \langle 1\bar{1}1 \rangle.$$

Комбинации найденных сверхструктурных векторов и трансляции этих векторов, т.е. всех сверхструктурных узлов обратной решетки моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) фазы  $Pd_6V$  показывают, что зона Бриллюэна неупорядоченной ГЦК-решетки включает девять векторов:  $(1/2, -1/2, 1/2) = 2\mathbf{c}_{C2/c}^*$ ,  $(2/3, 2/3, 0) = -2\mathbf{b}_{C2/c}^*$ ,  $(-2/3, -2/3, 0) = 2\mathbf{b}_{C2/c}^*$ ,  $(1/6, -5/6, -3/6) = (\mathbf{a}_{C2/c}^* + \mathbf{b}_{C2/c}^* + \mathbf{c}_{C2/c}^*)$ ,  $(-1/6, 5/6, 3/6) = (-\mathbf{a}_{C2/c}^* - \mathbf{b}_{C2/c}^* - \mathbf{c}_{C2/c}^*)$ ,  $(-7/12, -1/12, 9/12) = (-\mathbf{a}_{C2/c}^* + \mathbf{b}_{C2/c}^*)$ ,  $(7/12, 1/12, -9/12) = (\mathbf{a}_{C2/c}^* - \mathbf{b}_{C2/c}^*)$ ,  $(-1/12, -7/12, -9/12) = (\mathbf{a}_{C2/c}^* + \mathbf{b}_{C2/c}^*)$  и  $(1/12, 7/12, 9/12) = (-\mathbf{a}_{C2/c}^* - \mathbf{b}_{C2/c}^*)$ . Эти векторы соответствуют девяти лучам:  $\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$ ,  $\mathbf{k}_4^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3$ ,  $\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_3^{(3)} = -(4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/6$ ,  $\mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)}$ ,  $\mathbf{k}_0^{(4)} = (4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - 4\mathbf{b}_3)/12$ ,  $\mathbf{k}_0^{(28)} = -\mathbf{k}_0^{(4)}$ ,  $\mathbf{k}_0^{(13)} = -(8\mathbf{b}_1 + 5\mathbf{b}_2 + 4\mathbf{b}_3)/12$  и  $\mathbf{k}_0^{(37)} = -\mathbf{k}_0^{(13)}$ , принадлежащим лифшицевской звезде  $\{\mathbf{k}_9\}$ , нелифшицевским звездам  $\{\mathbf{k}_4\}$  с  $\mu_4 = 1/3$  и  $\{\mathbf{k}_3\}$  с  $\mu_3 = 1/6$  и нелифшицевской звезде  $\{\mathbf{k}_0\}$  общего положения с параметрами  $\mu_{0-1} = 7/12$ ,  $\mu_{0-2} = 1/12$  и  $\mu_{0-3} = 9/12$  (здесь и далее нумерация и описание

звезд  $\{\mathbf{k}_s\}$  волновых векторов и их лучей  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  даны в соответствии с работами [1, 2, 31, 32],  $\mathbf{b}_1 = (\bar{1}11)$ ,  $\mathbf{b}_2 = (1\bar{1}1)$  и  $\mathbf{b}_3 = (11\bar{1})$  — структурные векторы обратной решетки базисной ГЦК-решетки в единицах  $2\pi/a$ . Эти девять сверхструктурных векторов входят в канал фазового перехода, связанный с образованием обсуждаемой моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) сверхструктуры  $Pd_6V$  ( $Pd_6V\Box_5$ ) (рис. 2).

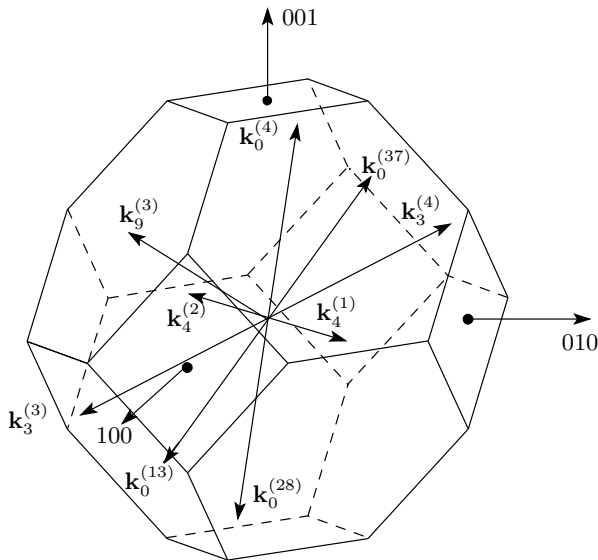
Заметим, что векторы трансляции моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктуры  $M_6X_5$ , предложенной авторами работ [18–21] для упорядоченной фазы  $V_6C_5$  на основе данных по дифракции электронов и нейтронов, и инверсной ей фазы  $M_6X$  равны  $\mathbf{a}_{C2} = \{1/2, -1/2, -1\}_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_{C2} = \{3/2, 3/2, 0\}_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_{C2} = \{1, -1, 2\}_{B1}$  [5]. Как видно на рис. 1, векторы трансляции элементарной ячейки моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) фазы  $Pd_6V$  совпадают по длине и направлению с векторами трансляции моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) фазы  $M_6X$  или являются их линейными комбинациями:  $\mathbf{a}_{C2/c} = \mathbf{a}_{C2}$ ,  $\mathbf{b}_{C2/c} = \mathbf{b}_{C2}$ ,  $\mathbf{c}_{C2/c} = \mathbf{a}_{C2} + \mathbf{c}_{C2}$ , причем объемы элементарных ячеек равны. Вследствие инвариантности детерминантов формулы  $\mathbf{b}_i^* = 2\pi[\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k]/\mathbf{a}_i[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]$  относительно сложения и вычитания строк сверхструктурные векторы обратной решетки моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) фазы  $Pd_6V$  тоже совпадают или являются комбинациями векторов обратной решетки моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) фазы  $M_6X$ :  $\mathbf{a}_{C2/c}^* = \mathbf{a}_{C2}^* - \mathbf{c}_{C2}^*$ ,  $\mathbf{b}_{C2/c}^* = \mathbf{b}_{C2}^*$ ,  $\mathbf{c}_{C2/c}^* = \mathbf{c}_{C2}^*$ . Ясно, что каналы перехода беспорядок–порядок, по которым образуются, с одной стороны, моноклинная (пр. гр.  $C2/c$ )



**Рис. 1.** Положение элементарных ячеек моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктуры  $M_6X$  (а) и моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) сверхструктуры  $Pd_6V$  (б) в решетке со структурой  $B1$ . Штрихпунктирными линиями дополнительно показан контур элементарной ячейки сверхструктуры  $Pd_6V$  с моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) симметрией. Начало координат  $(000)_{C2/c}$  моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) сверхструктуры  $Pd_6V$  имеет кубические координаты  $(-1/2, 1/4, -1/4)_{B1}$ , т. е. смещено относительно начала координат  $(000)_{B1} \equiv (000)_{C2}$  моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) ячейки сверхструктуры  $M_6X$  на вектор  $\{-1/2, 1/4, -1/4\}_{B1}$ . Видно, что разные элементарные ячейки выбраны в одной и той же упорядоченной кристаллической структуре. Вертикальными штриховыми линиями показаны проекции ( $\times$ ) атомов и вакансий, а также вершин элементарных ячеек на плоскость  $(xy0)_{B1}$ :  $\bullet$  — атом Pd (M),  $\circ$  — атом V (X),  $\square$  — вакансия

фаза  $Pd_6V$  и, с другой стороны, моноклинная (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктура  $M_6X_5$  [1, 5, 6, 18–21, 30] и инверсная ей сверхструктура  $M_6X$  с той же пространственной группой  $C2$ , одинаковы. Таким образом, из определения канала перехода беспоря-

док-порядок  $PdV_y-Pd_6V$  следует, что обнаруженную в работах [3, 4] сверхструктуру  $Pd_6V$  можно отнести и к пространственной группе  $C2$ . Действительно, на рис. 1 видно, что разные элементарные ячейки выбраны в одной и той же упорядоченной кристал-



**Рис. 2.** Сверхструктурные векторы обратной решетки моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) упорядоченной фазы  $Pd_6V$ , входящие в канал фазового перехода беспорядок–порядок  $PdV_y-Pd_6V$ , и их положение в первой зоне Бриллюэна ГЦК-решетки. По такому же каналу перехода образуется моноклинная (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктура типа  $M_6X$

лической структуре с одинаковым дальним порядком.

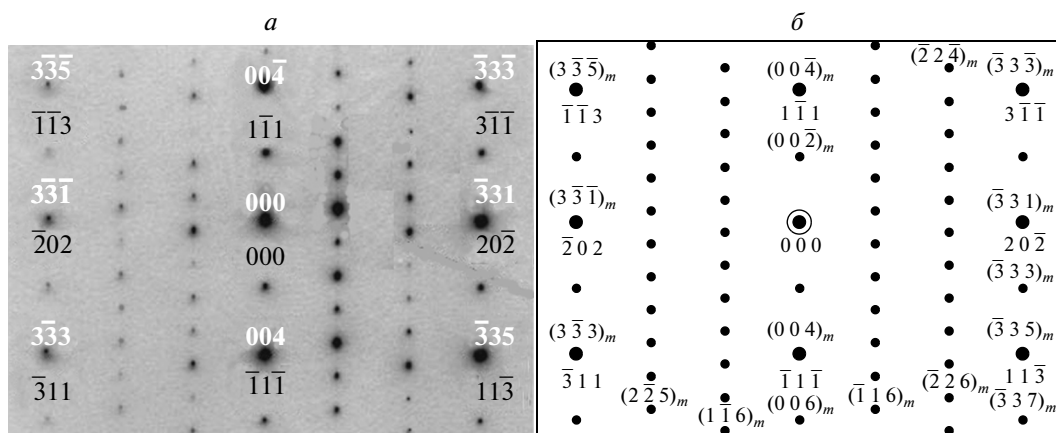
Найденный канал перехода беспорядок–порядок для обсуждаемой сверхструктуры  $Pd_6V$  позволяет рассчитать картины электронной дифракции и сопоставить их с экспериментальными картинками, приведенными в работах [3, 4]. Следует особо подчеркнуть, что взаимное положение структурных и сверхструктурных отражений на картинах электронной дифракции для идентичных сечений обратной решетки обсуждаемой моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) и возможной моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктур  $Pd_6V$  абсолютно одинаковы, поскольку эти сверхструктуры образуются по одинаковым каналам перехода беспорядок–порядок. Иначе говоря, электронная дифракция не позволяет различить эти две моноклинные сверхструктуры. Ранее [30] были рассчитаны модельные изображения электронной дифракции для разных ориентировок кристалла  $M_6X_5\Box$  (или  $M_6X\Box_5$ ) с моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) симметрией, в том числе для сечения обратной решетки этого моноклинного кристалла плоскостью  $(121)_{fcc}^*$  обратной ГЦК-решетки (см. рис. 5 в работе [30]). В работах [3, 4] приведена экспериментальная картина электронной дифрак-

ции для такого же сечения обратной решетки фазы  $Pd_6V$  плоскостью  $(\bar{1}\bar{2}\bar{1})_{fcc}^*$ , эквивалентной плоскостям  $(1\bar{1}0)_{C2/c}^* \equiv (\bar{1}\bar{1}0)_{C2}^*$  обратных решеток моноклинных (пр. гр.  $C2/c$  и  $C2$ ) сверхструктур. Проведенный расчет показал, что экспериментальная [3, 4] и теоретическая картины электронной дифракции полностью совпадают (рис. 3). Поэтому сделанный в работах [3, 4] вывод о пространственной группе  $C2/c$  моноклинной сверхструктуры  $Pd_6V$  требует дополнительного обоснования, так как те же экспериментальные результаты можно описать в модели пространственной группы  $C2$ .

Структуру упорядоченных фаз удобно описывать функцией распределения  $n(\mathbf{r})$ , которая является вероятностью обнаружения атома данного сорта на узле  $\mathbf{r} = (x_I, y_I, z_I)$  упорядочивающейся решетки Изинга. В случае твердого раствора  $PdV_y$  с базисной структурой  $B1$  решеткой Изинга, в которой происходит атомно-вакансионное упорядочение, является неметаллическая ГЦК-подрешетка. Отклонение вероятности  $n(\mathbf{r})$  от ее значения в случае неупорядоченного (статистического) распределения можно представить суперпозицией нескольких плоских концентрационных волн [33]. Волновыми векторами этих волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок–порядок [1, 2, 31]. В методе статических концентрационных волн [33] функция распределения  $n(\mathbf{r})$  имеет вид

$$n(\mathbf{r}) = y + \frac{1}{2} \sum_s \sum_{j \in s} \eta_s \gamma_s \times \left[ \exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) \right], \quad (1)$$

где  $y$  — доля узлов, занятых атомами данного сорта в упорядочивающейся подрешетке; величина  $\frac{1}{2}\eta_s \gamma_s \left[ \exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) \right] \equiv \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r})$  описывает стоячую плоскую статическую концентрационную волну, порождаемую сверхструктурным вектором  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$ ;  $\eta_s$  — параметр дальнего порядка, соответствующий звезде  $\{\mathbf{k}_s\}$ ;  $\eta_s \gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  — соответственно амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны. На узлах  $\mathbf{r}$ , расположенных в кристаллографически эквивалентных позициях, функция распределения  $n(\mathbf{r})$  принимает одно и то же значение. Общее число значений, принимаемых функцией распределения, на единицу больше числа параметров дальнего порядка. Суммирование в формуле (1) следует вести



**Рис. 3.** Экспериментальное [3, 4] (а) и рассчитанное (б) положения структурных (•) и сверхструктурных (·) отражений в сечении обратной решетки моноклинных (пр. гр.  $C2/c$  и  $C2$ ) сверхструктур  $Pd_6V$  ( $M_6X$ ) плоскостью  $(\bar{1}\bar{2}\bar{1})_{fcc}^*$  обратной ГЦК-решетки или эквивалентными плоскостями  $(1\bar{1}0)_{C2/c}^* \equiv (1\bar{1}0)_{C2}^*$  обратных решеток моноклинных сверхструктур. На рассчитанной картине электронной дифракции для всех структурных отражений указаны индексы, соответствующие базисной кубической решетке, и для некоторых структурных и сверхструктурных отражений дополнительно указаны индексы, соответствующие моноклинной сверхструктуре и отмеченные подстрочной буквой  $m$

только по неэквивалентным сверхструктурным векторам первой зоны Бриллюэна.

С учетом формулы (1) и найденного канала перехода функция распределения атомов бора в моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) сверхструктуре  $Pd_6V$  зависит от четырех параметров дальнего порядка,  $\eta_9, \eta_4, \eta_3, \eta_0$ , соответствующих звездам  $\{\mathbf{k}_9\}, \{\mathbf{k}_4\}, \{\mathbf{k}_3\}, \{\mathbf{k}_0\}$ , и имеет вид

$$\begin{aligned}
 n(x_I, y_I, z_I) = & y + \frac{\eta_9}{6} \cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] + \\
 & + \frac{\eta_4}{12} \left\{ \cos\left[\frac{4\pi}{3}(x_I + y_I)\right] - \sqrt{3} \sin\left[\frac{4\pi}{3}(x_I + y_I)\right] \right\} + \\
 & + \frac{\eta_3}{12} \left\{ \cos\left[\frac{\pi}{3}(x_I - 5y_I - 3z_I)\right] - \right. \\
 & \left. - \sqrt{3} \sin\left[\frac{\pi}{3}(x_I - 5y_I - 3z_I)\right] \right\} + \\
 & + \frac{\eta_0}{12} \left\{ 3 \cos\left[\frac{\pi}{6}(x_I + 7y_I + 9z_I)\right] - \right. \\
 & \left. - \sqrt{3} \sin\left[\frac{\pi}{6}(x_I + 7y_I + 9z_I)\right] \right\} + \\
 & + \left\{ 3 \cos\left[\frac{\pi}{6}(7x_I + y_I - 9z_I)\right] - \right. \\
 & \left. - \sqrt{3} \sin\left[\frac{\pi}{6}(7x_I + y_I - 9z_I)\right] \right\}. \quad (2)
 \end{aligned}$$

Функция распределения (2), описывающая моноклинную сверхструктуру  $Pd_6V$ , на всех узлах базисной неметаллической ГЦК-подрешетки принимает

пять разных значений  $n_1, n_2, n_3, n_4$  и  $n_5$  (таблица). Это означает, что неметаллическая подрешетка неупорядоченного твердого раствора  $Pd_6V$  при описываемом упорядочении разбивается на пять неэквивалентных подрешеток, различающихся вероятностями  $n_1, n_2, n_3, n_4$  и  $n_5$  заполнения их узлов атомами В. Для идеальной сверхструктуры  $Pd_6V$  в функции распределения (2) величина  $y$ , т. е. относительное содержание атомов бора, равна  $1/6$ .

С одной стороны, функция распределения (2) абсолютно однозначно описывает кристаллическую структуру фазы  $Pd_6V$ , т. е. распределение атомов и вакансий на любых сколь угодно удаленных узлах решетки. С другой стороны, эта же функция распределения (2) соответствует сразу двум моноклинным (пр. гр.  $C2$  и  $C2/c$ ) сверхструктурам с элементарными ячейками одинакового объема. Если бы эти две сверхструктуры имели разные каналы перехода, это означало бы реальное существование двух моноклинных упорядоченных фаз типа  $Pd_6V$ , термодинамически равновесных в разных температурных интервалах. Сопоставляя понижение симметрии при образовании каждой из этих сверхструктур, можно было бы установить последовательность их образования при понижении температуры.

Идентичность каналов перехода и функций распределения означает, что для фазы  $Pd_6V$  верна только одна из двух моноклинных моделей структуры.

Выбор в одной и той же решетке элементарной ячейки при выполнении обычных требований к ней (соответствие симметрии кристалла, максимальное число прямых углов в ячейке и минимальный объем ячейки) может проводиться различными способами и быть неоднозначным [34]. Это приводит к тому, что в экспериментальных исследованиях один и тот же кристалл получает разные описания. Действительно, комбинируя векторы трансляции моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) фазы  $M_6X$ , можно получить еще несколько моноклинных элементарных ячеек с таким же объемом, но с разными трансляционными векторами.

В общем случае выявить единственную ячейку, описывающую решетку, можно с помощью алгоритма приведения Делоне [35–37]. Однако в работах [34, 38] показано, что в случае моноклинной решетки приведение Делоне тоже дает неоднозначные результаты.

Фактически требования к выбору элементарной ячейки сводятся к тому, чтобы она обладала наибольшей возможной симметрией. При одинаковом объеме ячеек это означает, что точечная группа симметрии выбранной ячейки должна включать максимальное число элементов (операций) симметрии.

Точечная группа симметрии  $2/m$  ( $C_{2h}$ ) моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) фазы  $Pd_6V$  включает четыре элемента (операции) симметрии — повороты  $h_1, h_4, h_{25}$  и  $h_{28}$ , тогда как точечная группа симметрии  $2$  ( $C2$ ) моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) фазы  $M_6X$  включает два элемента симметрии  $h_1$  и  $h_4$ . Поэтому в сравнении с ней моноклинная (пр. гр.  $C2/c$ ) модель структуры фазы  $Pd_6V$  является более высокосимметричной. С учетом этого можно полагать, что предложенная авторами работ [3, 4] моноклинная (пр. гр.  $C2/c$ ) модель более верно описывает кристаллическую структуру взаимно инверсных фаз  $M_6X$  и  $M_6X_5$  ( $M_6X\Box_5$  и  $M_6X_5\Box$ ), чем модель с пространственной группой  $C2$ . Это позволяет утверждать, что экспериментально определенные в работах [18–21] моноклинные (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктуры  $M_6X_5$ , позднее описанные в обзорах [1, 2, 5, 6, 30, 31], а также инверсные им сверхструктуры  $M_6X$  на самом деле принадлежат к пространственной группе  $C2/c$ .

Для инверсных моноклинных (пр. гр.  $C2/c$  и  $C2$ ) сверхструктур  $M_6X_5$  функция распределения  $n(x_I, y_I, z_I)_{inv}$  неметаллических атомов  $X$  равна  $[1 - n(x_I, y_I, z_I)]$  и имеет вид

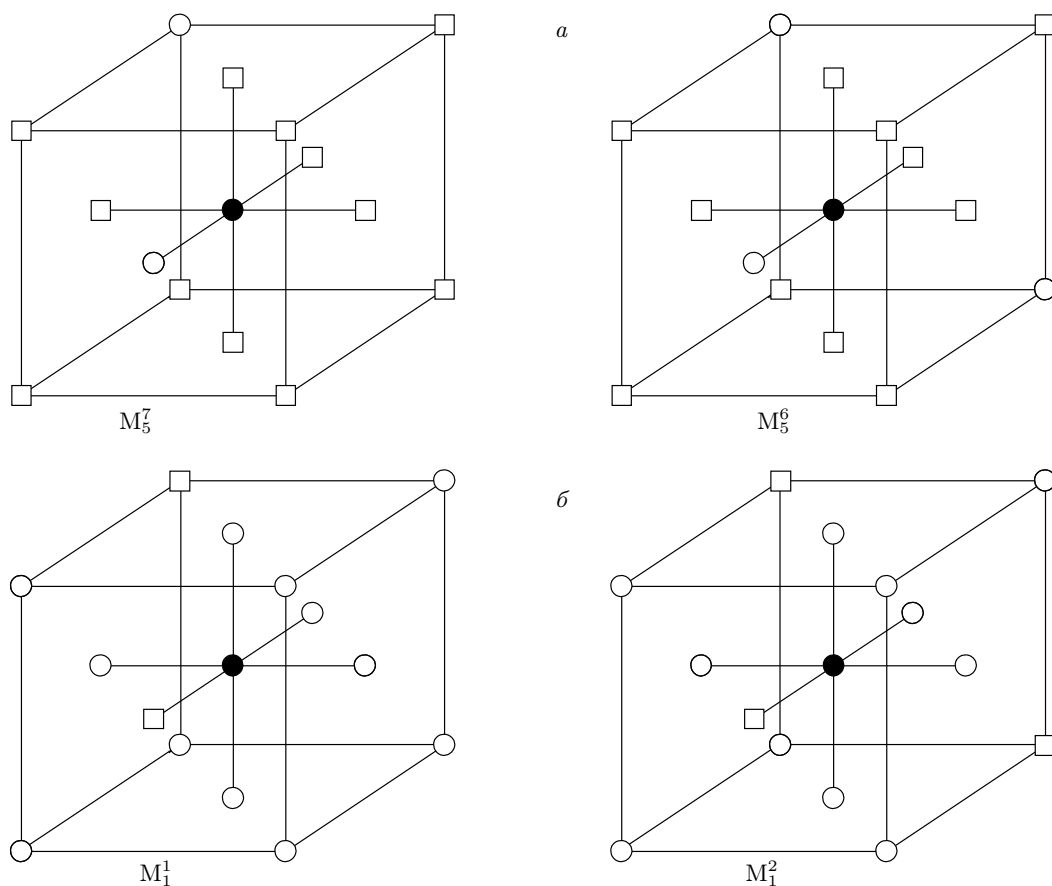
$$n(x_I, y_I, z_I)_{inv} = (1-y) - \frac{\eta_9}{6} \cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] - \frac{\eta_4}{12} \left\{ \cos\left[\frac{4\pi}{3}(x_I + y_I)\right] - \sqrt{3} \sin\left[\frac{4\pi}{3}(x_I + y_I)\right] \right\} - \frac{\eta_3}{12} \left\{ \cos\left[\frac{\pi}{3}(x_I - 5y_I - 3z_I)\right] - \sqrt{3} \sin\left[\frac{\pi}{3}(x_I - 5y_I - 3z_I)\right] \right\} - \frac{\eta_0}{12} \left\{ 3 \cos\left[\frac{\pi}{6}(x_I + 7y_I + 9z_I)\right] - \sqrt{3} \sin\left[\frac{\pi}{6}(x_I + 7y_I + 9z_I)\right] \right\} + \left\{ 3 \cos\left[\frac{\pi}{6}(7x_I + y_I - 9z_I)\right] - \sqrt{3} \sin\left[\frac{\pi}{6}(7x_I + y_I - 9z_I)\right] \right\}. \quad (3)$$

Такая функция распределения была рассчитана ранее [1, 2, 5, 6, 30, 31] для моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктуры  $M_6X_5$ . Для идеальных сверхструктур  $M_6X_5$  в функции распределения (3) величина  $(1 - y) = y_{inv}$  есть относительное содержание атомов  $X$ , равное  $5/6$ .

Образование обсуждаемой сверхструктуры  $Pd_6V$  происходит с искажением симметрии по четырем неприводимым представлениям. Ясно, что фазовый переход  $PdV_y \rightarrow Pd_6V$  не удовлетворяет теоретико-групповому критерию Ландау для фазовых переходов второго рода и реализуется по механизму перехода первого рода. Это согласуется с данными работ [3, 4].

### 3. БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК ВО ВЗАИМНО ИНВЕРСНЫХ СВЕРХСТРУКТУРАХ $M_6X_5\Box$ И $M_6X\Box_5$

В моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) сверхструктуре  $M_6X$  и инверсной ей сверхструктуре  $M_6X_5$  любой неметаллический атом  $X$  находится в ближайшем окружении шести металлических атомов  $M$ . В случае сверхструктуры  $Pd_6V$  любой атом бора и любая вакансия окружены шестью атомами  $Pd$ : двумя атомами  $Pd1$ , двумя атомами  $Pd2$  и двумя атомами  $Pd3$  (координаты атомов  $Pd1, Pd2$  и  $Pd3$  даны в таблице). Что касается атомов металла, то в полностью упорядоченной структуре  $M_6X$  ( $Pd_6V$ ) для них имеются позиции ближайшего окружения узлами неметаллической подрешетки двух типов. Если ограничиться двумя ближайшими координационными сферами, то этими позициями являются  $M_5^7$  (атом металла с пятью вакансиями в первой и семью вакансиями во второй координационных сферах) и  $M_5^6$  (атом металла с пятью вакансиями в первой и шестью вакансиями во второй координационных сферах).



**Рис. 4.** Ближайшее окружение атомов металла М узлами неметаллической подрешетки в первой и второй координационных сферах сверхструктур  $Pd_6B$  ( $M_6X$ ) и инверсных сверхструктур типа  $M_6X_5$ : позиции  $M_5^7$  и  $M_5^6$  для сверхструктур типа  $M_6X$  (а) и позиции  $M_1^1$  и  $M_1^2$  для сверхструктур типа  $M_6X_5$  (б). В идеальных полностью упорядоченных структурах типа  $M_6X$  (пр. гр.  $C2/c$  или  $C2$ ,  $C2/m$ ,  $P3_1$ ) две трети всех атомов металла находятся в позиции  $M_5^7$  и одна треть — в позиции  $M_5^6$ . В идеальных упорядоченных структурах типа  $M_6X_5$  с теми же пространственными группами две трети атомов металла находятся в позиции  $M_1^1$  и одна треть — в позиции  $M_1^2$ : • — атом Pd (М), о — атом В (Х), □ — вакансия

рах); в обозначениях позиций нижний и верхний индексы показывают число вакансий в первой и второй координационных сферах атома металла. Заметим, что такое ближайшее окружение реализуется в сверхструктурах типа  $M_6X$  не только с пространственными группами  $C2/c$  и  $C2$ , но и с пространственными группами  $C2/m$  и  $P3_1$ . В идеальных полностью упорядоченных структурах типа  $M_6X$  (пр. гр.  $C2/c$  или  $C2$ ,  $C2/m$ ,  $P3_1$ ) две трети всех атомов металла находятся в позиции  $M_5^7$  и одна треть — в позиции  $M_5^6$  (рис. 4а).

В инверсных сверхструктурах типа  $M_6X_5$  (пр. гр.  $C2/c$  или  $C2$ ,  $C2/m$ ,  $P3_1$ ) тоже имеются позиции ближайшего окружения атомов металла узлами неметаллической подрешетки двух типов:  $M_1^1$  (атом металла с одной вакансией в первой и одной вакансией

во второй координационных сферах) и  $M_1^2$  (атом металла с одной вакансией в первой и двумя вакансиями во второй координационных сферах). В идеальных сверхструктурах типа  $M_6X_5$  (пр. гр.  $C2/c$  или  $C2$ ,  $C2/m$ ,  $P3_1$ ) две трети всех атомов металла находятся в позиции  $M_1^1$  и одна треть — в позиции  $M_1^2$  (рис. 4б).

Если рассматривать только неметаллическую подрешетку сверхструктуры  $Pd_6B$ , то в направлении  $[1\bar{1}1]_{B1}$  последовательно чередуются атомные плоскости  $(1\bar{1}1)_{B1}$ , все узлы которых вакантны, и плоскости  $(1\bar{1}1)_{B1}$ , в которых одна треть узлов занята атомами бора В и две трети узлов вакантны (рис. 1). В плоскостях  $(1\bar{1}1)_{B1}$  второго типа каждый атом В окружен шестью вакансиями, которые образуют правильный шестиугольник.



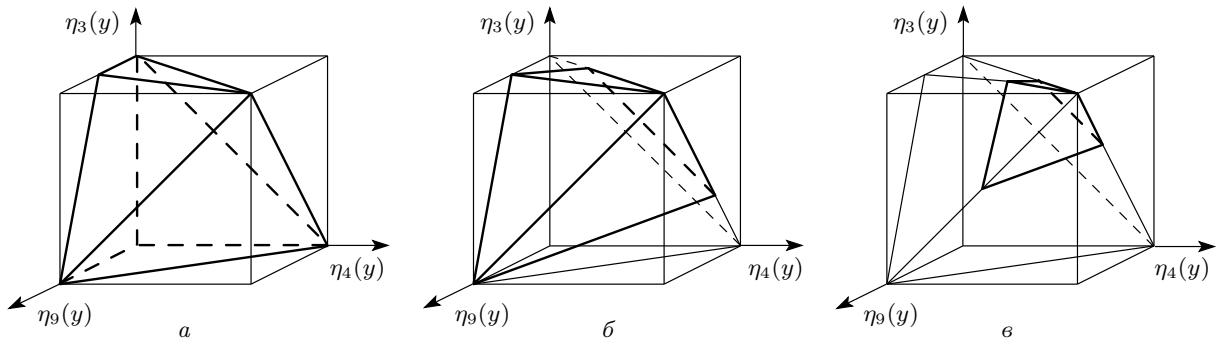


Рис. 5. Трехмерные сечения четырехмерной области допустимых значений параметров дальнего порядка для моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) упорядоченной структуры  $Rd_6V$ :  $a - 0 \leq \eta_0 \leq (1/3)\eta_0^{max}(y)$ ,  $б - \eta_0 = (2/3)\eta_0^{max}(y)$ ,  $в - \eta_0 = (5/6)\eta_0^{max}(y)$

#### 4. ОБЛАСТЬ ДОПУСТИМЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА ДЛЯ МОНОКЛИННОЙ СВЕРХСТРУКТУРЫ $Rd_6V$

Если описывающие сверхструктуру параметры дальнего порядка равны между собой, то неметаллическая подрешетка неупорядоченной фазы  $MX_y$  в результате упорядочения разбивается на две неэквивалентные подрешетки — вакансионную подрешетку и подрешетку атомов X. Ранее [1, 2, 31] показано, что при равных по величине параметрах дальнего порядка функция распределения сверхструктур типа  $M_{2t}X_{2t-1}$  ( $M_{2t}X_{2t-1}\square$ ) вырождается и принимает только два значения:  $n_1^{(d)} = y - (2t - 1)\eta/2t$  (вероятность обнаружения атома внедрения на узле вакансионной подрешетки) и  $n_2^{(d)} = y + \eta/2t$  (вероятность обнаружения атома внедрения на узле подрешетки атомов X). Зависимость максимальной величины параметра  $\eta$  от состава неупорядоченной фазы  $MX_y$  при образовании сверхструктуры  $M_{2t}X_{2t-1}$  имеет вид

$$\eta^{max}(y) = \begin{cases} 2t(1 - y), & \text{если } y \geq (2t - 1)/2t, \\ 2ty/(2t - 1), & \text{если } y < (2t - 1)/2t. \end{cases} \quad (4)$$

Для инверсной сверхструктуры  $M_{2t}X$  ( $M_{2t}X\square_{2t-1}$ ) вырожденные значения функции  $n(\mathbf{r})$  равны

$$n_1^{(d)} = y - \frac{\eta}{2t}, \quad n_2^{(d)} = y + (2t - 1)\frac{\eta}{2t},$$

а зависимость  $\eta^{max}(y)$  имеет несколько иной вид:

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

Функция распределения  $n(\mathbf{r})$  по своему смыслу является вероятностью и в общем случае может принимать значения от нуля до единицы. Значение функции распределения зависит от состава упорядочиваемой фазы  $MX_y$  и от того, к какой подрешетке упорядоченной структуры относится узел  $\mathbf{r}$ . Зависимость максимального значения любого параметра дальнего порядка от состава упорядочиваемой фазы  $MX_y$  ( $MX_y\square_{1-y}$ ) определяется уравнениями (4) или (5), а минимальное значение параметров порядка равно нулю. Поэтому любой параметр порядка, описывающий сверхструктуры  $M_{2t}X_{2t-1}$  и  $M_{2t}X$ , ограничен неравенством

$$0 \leq \eta_s \leq m^*, \quad (6)$$

где для сверхструктур  $M_{2t}X_{2t-1}$   $m^* = 2t(1 - y)$ , если  $y \geq (2t - 1)/2t$ , и  $m^* = 2ty/(2t - 1)$ , если  $y < (2t - 1)/2t$ . Для инверсных сверхструктур  $M_{2t}X$  в формуле (5)  $m^* = 2t(1 - y)/(2t - 1)$ , если  $y \geq 1/2t$ , и  $m^* = 2ty$ , если  $y < 1/2t$ .

Условие (6) определяет одномерные области допустимых значений параметров дальнего порядка для сверхструктур, описываемых одним параметром дальнего порядка  $\eta_s$ . Но условие (6) не учитывает физических ограничений, накладываемых на значения функции распределения, описываемой несколькими параметрами  $\eta_s$ . Для определения допустимой области изменения того или иного параметра дальнего порядка нужно следить, чтобы зна-

чения функции распределения лежали между нулем и единицей. С учетом значений функции распределения (2) и накладываемых на них ограничений область допустимых значений параметров дальнего порядка для обсуждаемой моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) сверхструктуры  $Pd_6B$  ( $M_{2t}X$ ,  $t = 3$ ) является четырехмерной и согласно расчету, описывается системой неравенств:

$$\begin{aligned} -2m^* &\leq -2\eta_9 + \eta_4 - \eta_3 \leq m^*, \\ -m^* &\leq -\eta_9 - \eta_4 + \eta_3 \leq m^*, \\ -m^* &\leq \eta_9 - \eta_4 - \eta_3 \leq m^*, \\ -2m^* &\leq 2\eta_9 + \eta_4 + \eta_3 - 6\eta_0 \leq 4m^*. \end{aligned} \quad (7)$$

На рис. 5 показаны трехмерные сечения четырехмерного многогранника допустимых значений параметров дальнего порядка, соответствующего моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ ) сверхструктуре  $Pd_6B$ . При  $0 \leq \eta_0 \leq (1/3)\eta_0^{max}(y)$  область допустимых значений не изменяется (рис. 5а); при увеличении  $\eta_0$  от  $(1/3)\eta_0^{max}(y)$  до  $\eta_0^{max}(y)$  она сокращается (рис. 5б, в) и при достижении  $\eta_0^{max}(y)$  вырождается в точку  $\eta_9^{max}(y) = \eta_4^{max}(y) = \eta_3^{max}(y) = \eta_0^{max}(y)$ .

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показал, что выявить идентичность или различие предлагаемых моделей сверхструктуры можно только с помощью определения канала перехода беспорядок–порядок. Если разные модели имеют одинаковый канал перехода, то из предлагаемых моделей сверхструктуры верна только одна, обладающая в рамках рассматриваемой кристаллической системы наиболее высокой точечной симметрией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00023а) и Уральского отделения РАН (междисциплинарный проект № 09-М-23-2001 «Ближний и дальний порядок в нестехиометрических карбидах, карбогибридах и оксидах переходных металлов»).

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer, Berlin–Heidelberg–New York–London (2001).
2. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Наука, Москва (2007).
3. T. G. Berger, *Phase Transformations in Interstitial Pd–B Alloys* (Dissertation an der Universität Stuttgart), Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart und Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart (2005).
4. T. G. Berger, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer, C. Sarbu, V. Duppel, and P. Fischer, *Z. Kristallographie* **221**, 450 (2006).
5. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **20**, 5011 (1987).
6. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **135**, 15 (1993).
7. P. Rogl, in: *Phase Diagrams of Ternary Metal–Boron–Carbon Systems*, ASM International, Materials Park, OH (USA) (1998), p. 234.
8. R. A. Alqasbi, H. Brodowsky, and H.-J. Schaller, *Z. Metallkunde* **73**, 331 (1982).
9. M. Beck, M. Ellner, and E. J. Mittemeijer, *Z. Kristallographie* **216**, 591 (2001).
10. J. D. Venables, D. Kahn, and R. G. Lye, *Phil. Mag.* **18**, 177 (1968).
11. J. D. Venables and R. G. Lye, *Phil. Mag.* **19**, 565 (1969).
12. D. Kahn and R. G. Lye, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **14**, 332 (1969).
13. И. Каримов, Ф. Файзуллаев, М. Каланов, А. Эмирралиев, А. С. Рахимов, Л. Слепой, В. С. Полищук, *ДАН УзССР* № 2, 32 (1976).
14. И. Каримов, Ф. Файзуллаев, М. Каланов, А. Эмирралиев, В. С. Полищук, *Изв. АН УзССР* № 4, 87 (1978).
15. V. N. Lipatnikov, W. Lengauer, P. Ettmayer, E. Keil, G. Groboth, and E. Кну, *J. Alloys Comp.* **261**, 192 (1997).
16. Б. В. Хаенко, В. В. Куколь, *ДАН УССР. Сер. А. Физ.-мат. и техн. науки* № 1, 78 (1987).
17. Б. В. Хаенко, В. В. Куколь, Л. С. Ершова, *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* **25**, 263 (1989).
18. J. Billingham, P. S. Bell, and M. H. Lewis, *Phil. Mag.* **25**, 661 (1972).
19. J. Billingham, P. S. Bell, and M. H. Lewis, *Acta Crystallogr. A* **28**, 602 (1972).

20. K. Hiraga, *Phil. Mag.* **27**, 1301 (1973).
21. И. Каримов, Ф. Файзуллаев, М. Каланов, А. Эмирралиев, В. С. Полищук, *Изв. АН УзбССР. Сер. физ.-мат. наук № 4*, 74 (1976).
22. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, В. Г. Зубков, Г. П. Швейкин, *ДАН СССР* **275**, 883 (1984).
23. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *ФТТ* **26**, 3622 (1984).
24. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Кристаллография* **30**, 1112 (1985).
25. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **93**, 71 (1986).
26. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Упорядочение в нестехиометрическом монокарбиде ниобия*, Уральский научный центр АН СССР, Свердловск (1983).
27. Б. В. Хаенко, О. П. Сивак, *Кристаллография* **35**, 1110 (1990).
28. J. P. Landesman, A. N. Christensen, C. H. de Novion, C. H. Lorenzelli, and P. Convert, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **18**, 809 (1985).
29. A. N. Christensen, *Acta Chem. Scand. A* **39**, 803 (1985).
30. А. И. Гусев, *ЖЭТФ* **136**, 486 (2009).
31. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, УрО РАН, Екатеринбург (2001).
32. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
33. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974).
34. Б. К. Вайнштейн, *Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. Современная кристаллография*, т. 1. Наука, Москва (1979), с. 182.
35. V. Delaunay, *Изв. АН СССР. VII серия. Отд. матем. естеств. наук № 5*, 641 (1933).
36. V. Delaunay, *Z. Kristallographie* **84**, 109 (1933).
37. V. Delaunay, *Изв. АН СССР. VII серия. Отд. матем. естеств. наук № 6*, 793 (1934).
38. A. L. Patterson and W. E. Lowe, *Acta Crystallogr.* **10**, 111 (1957).