Письма в ЖЭТФ, том 100, вып. 10, с. 712 – 718 © 2014 г. 25 ноября

Нейтронография нанокристаллических порошков $NbC_{0.93}$ и анизотропия деформационных искажений

А. С. Курлов[+], *И. А. Бобриков, А. М. Балагуров, А. И. Гусев*[1)]

[+]*Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия*

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

Поступила в редакцию 15 сентября 2014 г.

Методом дифракции нейтронов изучено уширение дифракционных отражений в нанокристаллических порошках нестехиометрического карбида ниобия $NbC_{0.93}$ со средним размером частиц от ~ 200 до ~ 2000 Å. Получена функциональная зависимость уширения W^2 от величины межплоскостного расстояния d^2, учитывающая вклады размерного, деформационного и негомогенного уширения. Оценены средний размер областей когерентного рассеяния и величина микронапряжений в кристаллитах, учитывающая анизотропию деформационных искажений.

DOI: 10.7868/S0370274X14220068

Дифракция коротковолнового излучения (рентгеновского или нейтронного) – один из основных методов изучения нанокристаллических веществ с точки зрения размера их частиц и микронапряжений, информация о которых может быть получена по уширению дифракционных отражений. Из нейтронных инструментов наиболее перспективными для таких исследований являются дифрактометры по времени пролета (TOF-дифрактометры) на импульсных источниках нейтронов. Использование на них сплошного по длине волны спектра нейтронов позволяет охватить очень широкий интервал межплоскостных расстояний d_{hkl} (от ~ 0.5 до ~ 15 Å и более). Еще одним важным обстоятельством является то, что разрешающая способность TOF-дифрактометра очень слабо зависит от d_{hkl}. Эти факторы позволяют более точно, чем на стандартном дифрактометре с монохроматическим пучком нейтронов, оценивать влияние различных дефектов кристалла на ширину отражений.

До настоящего времени все представленные в литературе исследования нанокристаллических веществ, полученных, как правило, разными методами пластической деформации, выполнялись только рентгено-дифракционным методом. Упоминания о нейтронографии нет даже в последнем обзоре [1], посвященном методам дифракционного анализа и определению размера частиц и микронапряжений в нанокристаллических веществах. Действительно, существенно более точная и информативная TOF-дифрактометрия для этой цели до сих пор практически не использовалась. Имеются лишь единичные работы по данной теме [2].

До настоящего времени влияние нестехиометрии и малого размера частиц на особенности микроструктуры нанокристаллических веществ в литературе вообще не обсуждалось. Это связано с тем, что число сильно нестехиометрических соединений (в основном это сверхтвердые кубические карбиды и нитриды переходных металлов IV и V групп) невелико [3], а получить их в наносостоянии достаточно сложно.

В связи с этим целью настоящей работы является экспериментальное исследование совместного влияния малого размера частиц, микронапряжений, негомогенности и нестехиометрии на ширину дифракционных отражений методом TOF-дифрактометрии. В качестве объекта исследования использовались крупнозернистый и нанокристаллический порошки нестехиометрического кубического (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) карбида ниобия NbC_y со степенью заполнения y позиций углеродной подрешетки, равной 0.93.

Крупнозернистый порошок $NbC_{0.93}$ со структурой $B1$, периодом кристаллической решетки $a = 4.4658$ Å и средним размером частиц 5–8 мкм был синтезирован высокотемпературным твердофазным вакуумным спеканием [3] по методике [4]. Нанокристаллический порошок $NbC_{0.93}$ получали высокоэнергетическим размолом крупнозернистого порош-

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

ка в планетарной шаровой мельнице PM-200 Retsch в течение 1, 5, 10 и 15 ч. Методика размола подробно описана в [5–8].

Предварительную структурную аттестацию порошков $NbC_{0.93}$ проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 методом Брегга–Брентано в интервале углов 2θ от 10° до 140° с пошаговым сканированием $\Delta(2\theta) = 0.03°$ и временем экспозиции 2 с в точке в излучении Cu$K\alpha_{1,2}$. Рентгенограммы численно анализировались с помощью программного пакета X'Pert Plus [9]. Для описания дифракционных отражений и определения их полной ширины на половине высоты (*full width at half maximum*, FWHM) использовались функция псевдо-Фойгта. Средний размер D областей когерентного рассеяния и величина микронапряжений ε в нанопорошке карбида ниобия находились по уширению дифракционных отражений. Функция разрешения $\mathrm{FWHM_R}(2u) = (u\,\mathrm{tg}^2 u + v\,\mathrm{tg}\,u + w)^{1/2}$ дифрактометра Shimadzu XRD-7000 была определена в специальном дифракционном эксперименте на кубическом гексабориде лантана LaB_6 (NIST Standart Reference Powder 660a). Параметры функции разрешения, измеренной в градусах, $u = 0.00579$, $v = -0.00463$ и $w = 0.01020$.

Нейтронографические спектры высокого разрешения от всех образцов были получены на TOF-дифрактометре высокого разрешения HRFD [10], действующем на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Разрешающая способность $\Delta d/d$ этого дифрактометра составляет ~ 0.001 и почти не зависит от d_{hkl}. Анализ нейтронограмм выполнялся по методу Ритвельда с помощью программных пакетов MRIA [11] и FullProf [12].

По данным рентгеновской дифракции исходный крупнозернистый порошок $NbC_{0.93}$ является однофазным и имеет кубическую (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) структуру типа $B1$. О высокой степени гомогенности исходного карбида $NbC_{0.93}$ свидетельствует расщепление Cu$K\alpha_{1,2}$-дублетов, которое наблюдается уже для линии (311) в области малых углов, $2\theta = 69.5°-70.2°$. Оценка степени негомогенности Δy исходного карбида, выполненная согласно [13] по рентгеновским данным, показала, что $\Delta y = 0.01$, т.е. состав карбида определен с точностью $NbC_{0.93\pm0.01}$.

Рентгеновская дифракция нанопорошков $NbC_{0.93}$ обнаружила в них наряду с основной кубической фазой от 1.0 до 3.5 вес.% примесного гексагонального карбида вольфрама WC. Появление примеси WC обусловлено тем, что при размоле происходит натирание материала мелющих шаров и футеровки стаканов, изготовленных из твердого сплава WC – 6 вес.% Co.

Анализ уширения рентгеновских дифракционных отражений нанопорошков $NbC_{0.93}$ показал, что в первом приближении оно обусловлено как малым размером D областей когерентного рассеяния (ОКР), так и наличием микронапряжений ε. Дополнительно методом БЭТ на приборе Gemini VII 2390t Surface Area Analyzer измерялись удельные поверх-

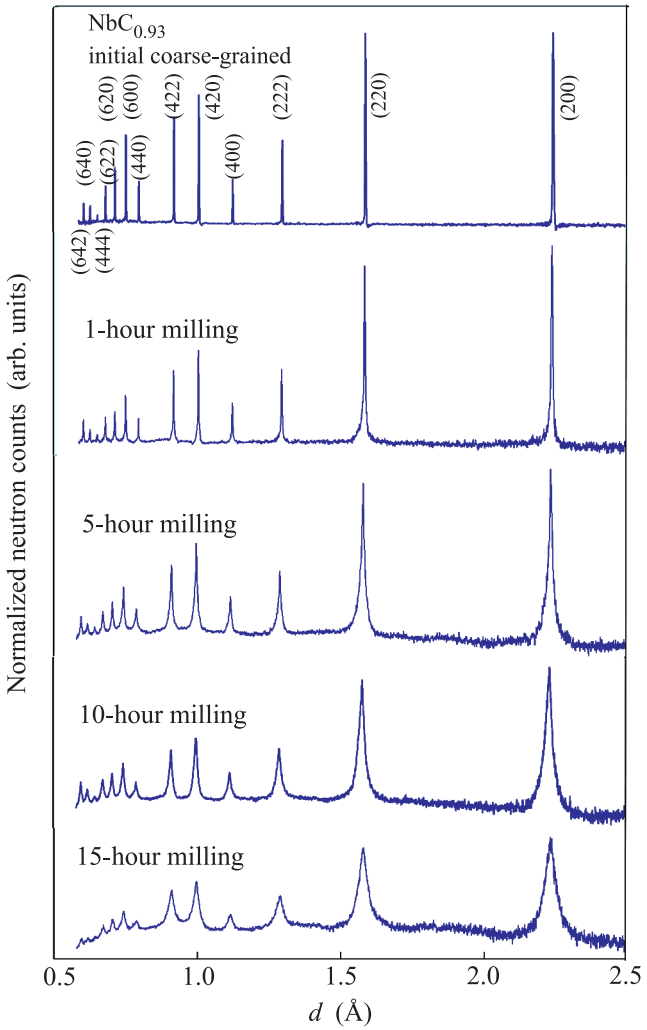

Рис. 1. Измеренные на HRFD нейтронограммы исходного крупнозернистого порошка $NbC_{0.93}$ и нанокристаллических порошков $NbC_{0.93}$, полученных из него размолом в течение 1, 5, 10 и 15 ч. Указаны индексы Миллера дифракционных пиков

ности S_{sp} исходного порошка $NbC_{0.93}$ и полученных из него нанопорошков. В приближении одинакового размера и шарообразной формы всех частиц по величине удельной поверхности S_{sp} оценивали средний размер D частиц. В пределах ошибок измерений

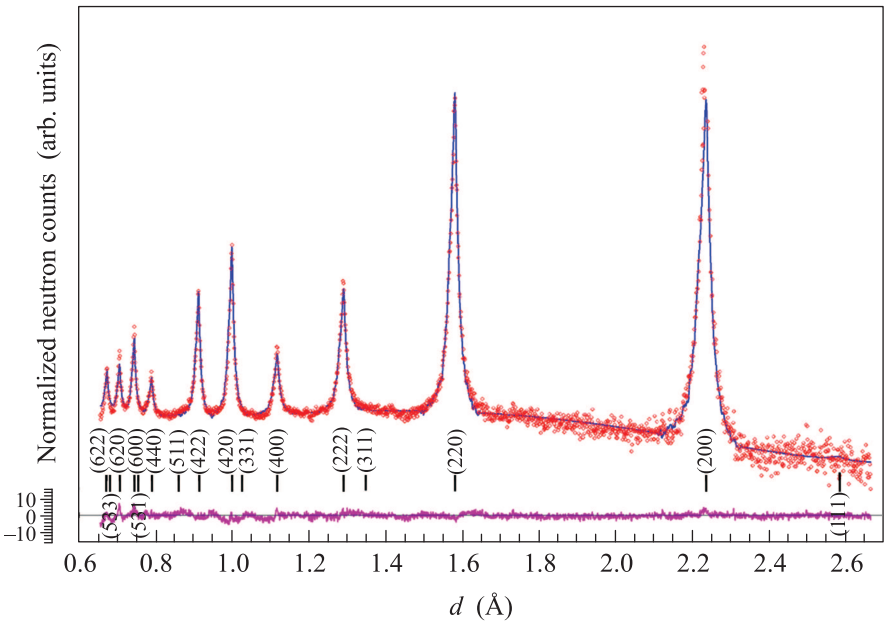

Рис. 2. Результат обработки нейтронограммы нанокристаллического порошка $NbC_{0.93}$, полученного размолом в течение 10 ч. Показаны экспериментальные точки, расчетная кривая и разностная функция (в нижней части рисунка), нормированная на ошибку в точке. Вертикальные штрихи – расчетные положения дифракционных пиков

этот размер согласуется с размером ОКР, найденным рентгенодифракционным методом.

Нейтронограммы исходного крупнозернистого порошка $NbC_{0.93}$ и нанопорошков $NbC_{0.93}$, полученные на TOF-дифрактометре, приведены на рис. 1. Увеличение длительности размола приводит к значительному уширению дифракционных отражений. Обработка спектров, изме-ренных на HRFD, проводилась методом Ритвельда в модели структуры типа $B1$ с кубической симметрией. На рис. 2 показан результат обработки нейтронограммы нанокристаллического порошка $NbC_{0.93}$, полученного размолом в течение 10 ч. В качестве модельной функции для описания формы дифракционного пика использовался профиль пика (220), прошедший процедуру сглаживания и нормировки. Нанопорошок содержит кубическую (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) фазу со структурой $B1$. Степень заполнения y позиций $4(b)$ атомами углерода С равна 0.924(8).

Наиболее известными причинами уширения дифракционных отражений являются малый размер D частиц (кристаллитов) и микронапряжения ε кристаллической решетки, обусловленные ее деформационными искажениями и смещениями атомов из-за наличия дислокаций. Менее известна такая причина уширения, как негомогенность, т.е. неоднородность состава соединения по объему образца. Негомогенность возможна в соединениях и веществах с атомным или атомно-вакансионным замещением: в нестехиометрических соединениях MX_y ($MX_y\square_{1-y}$, где X = C, N, O, а $\square$ – структурная вакансия) и твердых растворах (сплавах) A_yB_{1-y}. При наличии негомогенности состав нестехиометрического соединения $MX_y\square_{1-y}$ или твердого раствора A_yB_{1-y} меняется в интервале $y \pm \Delta y$, где Δy есть негомогенность.

Средний размер D малых частиц (или, точнее, средний размер ОКР) связан с размерным уширением $\beta_s(2\theta)$ формулой Дебая–Шеррера, которую с учетом условия Вульфа–Брэгга ($2d\sin\theta = \lambda$) можно записать как

$$\beta_s(2\theta) = \frac{2d\sin\theta}{D\cos\theta} = 2\frac{d}{D}\mathrm{tg}\,\theta, \qquad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние.

Согласно [14, 15], уширение $\beta_d(2\theta)$, обусловленное деформационными искажениями кристаллической решетки, равно

$$\beta_d(2\theta) = 4\varepsilon_{hkl}\mathrm{tg}\,\theta, \qquad (2)$$

где $\varepsilon_{hkl} = \sigma/E_{hkl} = k_\rho C_{hkl}^{1/2}$ – эффективное микронапряжение, учитывающее анизотропию деформации кристалла, σ – не зависящая от направления полная ширина на половине высоты функции распределения напряжений, E_{hkl} – зависящий от направления $[hkl]$ модуль Юнга, k_ρ – постоянная для данного образца величина, зависящая от плотности дислокаций и вектора Бюргерса, т.е. от изменения межплоскостного расстояния и атомных смещений. В теории упругости анизотропный модуль Юнга E_{hkl} кубических

кристаллов определяется через упругие постоянные c_{11}, c_{12} и c_{44} или компоненты тензора упругих деформаций s_{11}, s_{12} и s_{44} как

$$E_{hkl} = \frac{1}{s_{11} - (2s_{11} - 2s_{12} - s_{44})H}, \qquad (3)$$

где $H = (h^2k^2 + k^2l^2 + h^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$ – дислокационный фактор анизотропии. Коэффициент C_{hkl} учитывает наличие в деформированном кристалле краевых и винтовых дислокаций. Согласно [16] для кубических кристаллов он равен

$$C_{hkl} = f_E C_{hkl,E} + (1 - f_E)C_{hkl,S} =$$

$$= [f_E A_E + (1 - f_E)A_S] + [f_E B_E + (1 - f_E)B_S]H =$$

$$= A + BH, \qquad (4)$$

где f_E и $(1 - f_E) = f_S$ – относительное содержание краевых и винтовых дислокаций, A и B – постоянные для данного образца величины, зависящие от плотности дислокаций и их относительного содержания.

С учетом выражения $\varepsilon_{hkl} = k_\rho C_{hkl}^{1/2}$ и (4) выражение (2) можно записать в виде

$$\beta_d(2\theta) = 4k_\rho C_{hkl}^{1/2}\,\mathrm{tg}\,\theta \equiv 4k_\rho(A + BH)^{1/2}\mathrm{tg}\,\theta. \qquad (5)$$

Из (4) и (5) следует, что анизотропия микронапряжений в большей степени обусловлена наличием дислокаций или дислокационно-подобных дефектов, чем атомными смещениями. Усредненная по объему кристалла величина микронапряжений $\varepsilon_{\mathrm{aver}} = (\sum \varepsilon_{hkl}P_{hkl}) / \sum P_{hkl}$, где P_{hkl} – фактор повторяемости.

Согласно [3, 13] негомогенное уширение $\beta_h(2\theta)$ кубических кристаллов имеет вид

$$\beta_h(2\theta) = \frac{8\sqrt{2\ln 2}|a'(y)|_{y=y_0}}{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}\frac{\sin^2\theta}{\cos\theta}\Delta y \equiv$$

$$\equiv \frac{4\sqrt{2\ln 2}|a'(y)|_{y=y_0}}{a(y)}\Delta y\,\mathrm{tg}\,\theta, \qquad (6)$$

где $a'(y) \equiv da(y)/dy$ – производная от концентрационной зависимости периода решетки нестехиометрического соединения или твердого раствора по составу y, $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ – квадратичная форма для отражения (hkl) соединения с кубической структурой.

При описании дифракционных отражений функцией псевдо-Фойгта уширение является суперпозицией размерного, деформационного и негомогенного уширений:

$$\beta^2(2\theta) = \beta_s^2(2\theta) + \beta_d^2(2\theta) + \beta_h^2(2\theta). \qquad (7)$$

Если угловое уширение представить через межплоскостное расстояние d в виде

$$\beta(2\theta) = 2|\Delta\theta| = 2(\Delta d/d)\mathrm{tg}\,\theta, \qquad (8)$$

то после подстановки (1), (5), (6) и (8) в формулу (7) получим

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right) = \left(\frac{d}{D}\right)^2 + (2k_\rho)^2 C_{hkl} +$$

$$+ \frac{8\ln 2|a'(y)|^2_{y=y_0}}{a^2(y)}(\Delta y)^2. \qquad (9)$$

Уширение дифракционных пиков, связанное с образцом, есть $W = (W_{\mathrm{exp}}^2 - W_R^2)^{1/2}$, где W_{exp} – измеренная ширина пика, W_R – функция разрешения TOF-дифрактометра. Экспериментальное уширение связано с величиной Δd как $W = K\Delta d$, где K – константа, определяемая параметрами дифрактометра (пролетным расстоянием, углом рассеяния и т.д.). Для HRFD $K = 2591.27$, если Δd измеряется в Å. Заменяя в (9) Δd на W, получаем

$$W^2 = \frac{1}{D^2}d^4 + (2k_\rho)^2 C_{hkl}d^2 +$$

$$+ [8\ln 2|a'(y)|^2_{y=y_0}(\Delta y)^2/a^2(y)]d^2 \equiv$$

$$\equiv C_4 d^4 + C_3(A + BH)d^2 + C_5 d^2, \qquad (10)$$

где $C_4 = (1/D^2)$, $C_3 = (2k_\rho)^2$, $C_5 = 8\ln 2|a'(y)|^2_{y=y_0}(\Delta y)^2/a^2(y)$. В формуле (10) первое, второе и третье слагаемые учитывают размерное, деформационное и негомогенное уширения соответственно. Таким образом, $k_\rho = \frac{1}{2}C_3^{1/2}$ и микронапряжение, учитывающее анизотропию деформации, имеет вид $\varepsilon_{hkl} = k_\rho C_{hkl}^{1/2} \equiv \frac{1}{2}(C_3C_{hkl})^{1/2}$, а размер ОКР равен $D = C_4^{-1/2}$.

Большинство соединений и фаз не имеет областей гомогенности. Для них $\Delta y = 0$ и $C_5 = 0$. При малых деформационных искажениях решетки анизотропия микронапряжений пренебрежимо мала ($B \to 0$ и $C \to A$). Поэтому $\beta_d(2\theta) = 4\varepsilon\,\mathrm{tg}\,\theta$, где $\varepsilon = k_\rho A^{1/2}$, и формула (10) приобретает обычно используемую форму:

$$W^2 = C_4 d^4 + C_3 d^2. \qquad (11)$$

Зависимость (11) как функция квадрата межплоскостного расстояния d^2 является вогнутой параболой или прямой, так как, по определению, $C_4 = (1/D^2) \geq 0$ и $C_3 = (2\varepsilon)^2 \geq 0$. Она не позволяет описать выпуклую зависимость, поскольку в этом случае коэффициент C_4 должен быть отрицательным.

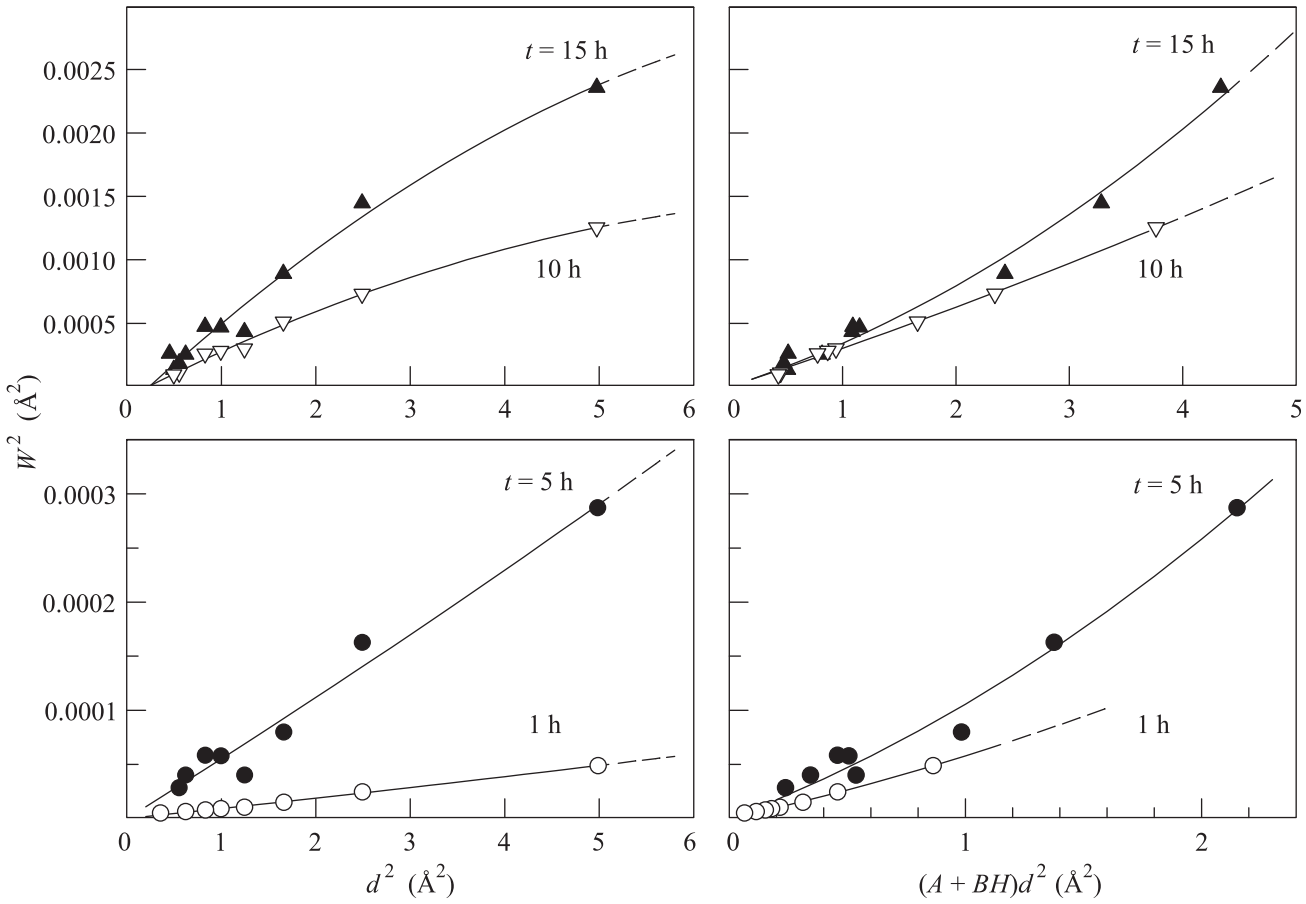

Рис. 3. Экспериментальные зависимости $W^2(d^2)$ для нанопорошков $NbC_{0.93}$ (слева) и их описание функцией (10) с учетом анизотропии микронапряжений (справа)

Вместе с тем выпуклые зависимости $W^2(d^2)$ наблюдаются экспериментально для сильно деформированных веществ (нанопорошки ниобия [17] и молибдена [18], полученные размолом; микрокристаллическая медь, полученная прокаткой [19] и равноканальным угловым прессованием [20]). Указанный вид зависимостей $W^2(d^2)$ или $\beta^*(s)$ обусловлен большой величиной и анизотропией микронапряжений. Таким образом, для сильно деформированных веществ зависимости W^2 от квадрата межплоскостного расстояния d^2 следует аппроксимировать функцией (10).

Экспериментальные зависимости W^2 от d^2, определенные для нанопорошков $NbC_{0.93}$ из спектров HRFD, показаны на рис. 3 слева. Для нанопорошков, полученных размолом в течение 1 и 5 ч, они являются вогнутыми. Нанопорошки, размолотые в течение 10 и 15 ч, имеют выпуклые зависимости $W^2(d^2)$, которые нельзя описать функцией (11) с положительными коэффициентами C_3 и C_4. Изменение вида зависимостей $W^2(d^2)$ при увеличении продолжительности t размола является следствием роста микронапряжений. Те же самые экспериментальные данные по W^2 нанопорошков $NbC_{0.93}$ были аппроксимированы зависимостью (10) с учетом анизотропии микронапряжений. Они представлены как функции $(A + BH)d^2$ на рис. 3 справа.

Для карбида ниобия $NbC_{0.93}$ $\Delta y \approx 0.01$, $a'(y) = 0.050253$ Å, $a(y = 0.93) = 4.46583$ Å. Отсюда коэффициент $C_5 = 7 \cdot 10^{-8}$. Описание экспериментальных данных по W^2 функцией (10) с использованием найденной величины коэффициента C_5 позволило оценить средний размер D частиц и микронапряжения ε_{hkl} и $\varepsilon_{\text{aver}}$ из нейтронографических данных.

Результаты по D и $\varepsilon_{\text{aver}}$, найденные из нейтронографических измерений, неплохо согласуются с аналогичными данными, полученными рентгеновской дифракцией, а также с величиной D, оцененной по удельной поверхности нанопорошков (рис. 4a) (особенно для малых $D < 600$ Å).

На рис. 4b показано распределение микронапряжений ε_{hkl} по направлениям $[hkl]$ в нанопорошке

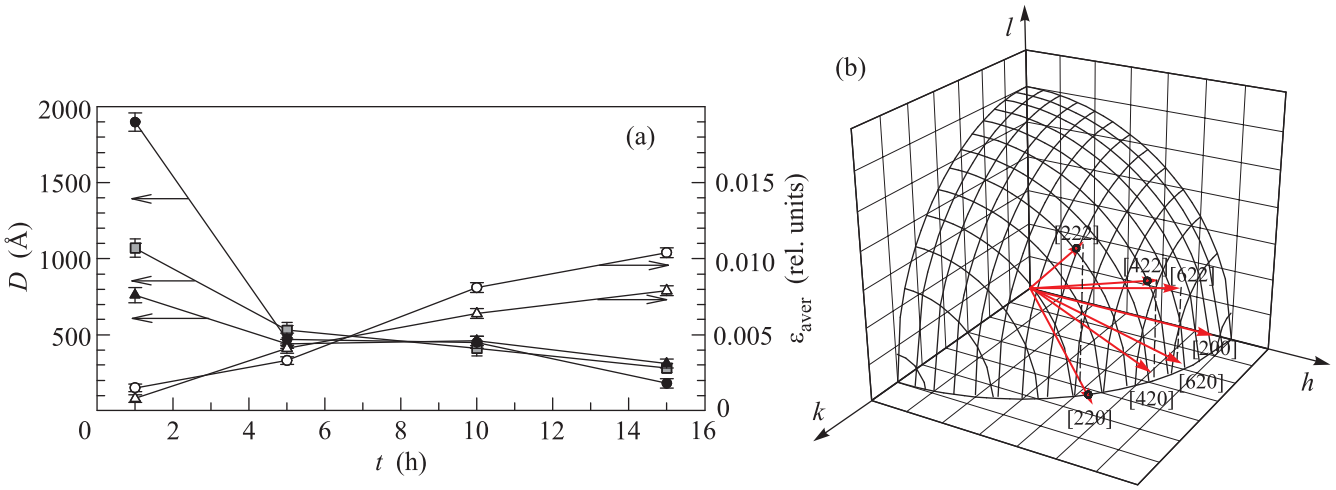

Рис. 4. Размер частиц и микронапряжения в нанопорошках нестехиометрического карбида ниобия $NbC_{0.93}$. (a) – Зависимости среднего размера частиц D и усредненной величины микронапряжений $\varepsilon_{\rm aver}$ в нанопорошках $NbC_{0.93}$ от продолжительности размола t, измеренные с помощью рентгеновской (черные и белые треугольники) и нейтронной (черные и белые кружки) дифракции, а также методом БЭТ (квадраты). (b) – Распределение микронапряжений ε_{hkl} по неэквивалентным направлениям $[hkl]$ в нанопорошке $NbC_{0.93}$, полученном 10-часовым размолом. Радиус сферы пропорционален величине $\varepsilon_{\rm aver}$, а длина векторов в направлениях $[hkl]$ – величине микронапряжений ε_{hkl}

$NbC_{0.93}$, полученном 10-часовым размолом. Радиус сферы пропорционален микронапряжению $\varepsilon_{\rm aver}$, усредненному по всем кристаллографическим направлениям. Длины векторов пропорциональны величине ε_{hkl}. Как видно, микронапряжения ε_{220}, ε_{222} и ε_{422} в направлениях [220], [222] и [422] составляют 0.84, 0.87 и 0.84 % и превышают $\varepsilon_{\rm aver} \approx 0.81$ %. По рентгеновским данным величины ε_{hkl} в направлениях [222] и [422] равны 0.67 и 0.70 %, а $\varepsilon_{\rm aver} \approx 0.64$ %. В нанопорошке $NbC_{0.93}$, полученном 15-часовым размолом, микронапряжения еще больше: величины ε_{220}, ε_{222}, ε_{422}, ε_{440} и ε_{442} в направлениях [220], [222], [422], [440] и [442] составляют 1.09, 1.15, 1.09, 1.09 и 1.08 % при $\varepsilon_{\rm aver} \approx 1.04$ %. В нанопорошках $NbC_{0.93}$, полученных размолом в течение 1 и 5 ч, микронапряжения ε_{hkl} в пределах ошибки измерений совпадают с $\varepsilon_{\rm aver}$.

В целом проведенное на примере нанопорошков карбида $NbC_{0.93}$ исследование показало перспективность TOF-дифрактометрии для изучения сильно деформированных нестехиометрических соединений, позволило обнаружить в них анизотропию микронапряжений и количественно определить величину ε_{hkl} для разных направлений $[hkl]$.

Следует заметить, что нанопорошки имеют не вполне однородный фракционный состав, т. е. обладают некоторым размерным распределением. Стандартные дифракционные методы не позволяют определить детали такого распределения. Однако их можно узнать с помощью совместного анализа профиля всех дифракционных пиков (WPPM-метод [21, 22]) нанопорошков карбида ниобия, измеренного на нейтронном дифрактометре HRFD.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект # 12-08-00016а)

1. E. J. Mittemeijer and U. Welzel, Ztschr. Kristallogr. **223**, 552 (2008).
2. A. M. Balagurov, I. A. Bobrikov, J. Grabis, D. Jakovlevs, A. Kuzmin, M. Maiorov, and N. Mironova-Ulmane, IOP Conf. Ser.: Materials Sci. and Eng. **49**, 012021 (2013).
3. 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–N.Y. (2001), 607 p.
4. L.-M. Berger, M. Hermann, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Offenlegungsshrift DE 198 07 589 A 1. Int. Cl.^{6}: C 01 B 31/30 (C 04 B 35/36). Bundesrepublik Deutschland: Deutsches Patentamt: Anmeldetag 23.02. 1998, Offenlegungstag 10.09.1998, p. 1.
5. A. I. Gusev and A. S. Kurlov, Nanotechnology **19**, 265302 (2008).
6. А. С. Курлов, А. И. Гусев, ЖТФ **81**, 76 (2011).
7. A. S. Kurlov and A. I. Gusev, *Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals*, Springer, Cham–Heidelberg–N.Y.–Dordrecht–London (2013), 256 p.

8. A. S. Kurlov and A. I. Gusev, J. Alloys Comp. **582**, 108 (2014).
9. X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical B. V. ©Koninklijke Philips Electronics N. V.
10. A. M. Balagurov, Neutron News **16**, 8 (2005).
11. V. B. Zlokazov and V. V. Chernyshev, J. Appl. Cryst. **25**, 447 (1992).
12. V. B. Zlokazov, Comp. Phys. Commun. **13**, 389 (1978).
13. А. А. Рempель, А. И. Гусев, ФТТ **42**, 1243 (2000).
14. A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, Proc. Phys. Soc. **56**, 174 (1944).
15. W. H. Hall, Proc. Phys. Soc. London A **62**, 741 (1949).
16. P. Scardi, M. Ortolani, and M. Leoni, Mater. Sci. Forum **651**, 155 (2010).
17. I. C. Dragomir and T. Ungár, Powder Diffr. **17**, 104 (2002).
18. I. Lucks, P. Lamparter, and E. J. Mittemeijer, J. Appl. Cryst. **37**, 300 (2004).
19. I. Dragomir-Cernatescu, M. Gheorghe, N. Thadhani, and R. L. Snyder, Powder Diff. **20**, 109 (2005).
20. T. Ungár, Powder Diff. **23**, 125 (2008).
21. P. Scardi and M. Leoni, Acta Crystallogr. A **58**, 190 (2002).
22. M. Leoni and P. Scardi, J. Appl. Crystallogr. **37**, 629 (2004).