

# ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КАРБИДАХ СВЕРХСТРУКТУР ТИПА $M_6C_5$

А. И. Гусев \*

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

Поступила в редакцию 18 марта 2009 г.

Проведен симметричный анализ моноклинных и тригональной сверхструктур типа  $M_6C_5$ , образующихся в нестехиометрических кубических карбидах  $MC_y$  со структурой  $B1$ . Найдены каналы переходов беспорядок–порядок  $MC_y \rightarrow M_6C_5$ , рассчитаны функции распределения атомов углерода в сверхструктурах  $M_6C_5$ . Методами нейтронографии и рентгеновской дифракции изучено атомно-вакансионное упорядочение нестехиометрических кубических карбидов ванадия  $VC_y$  и ниобия  $NbC_y$ . Показано, что при понижении температуры в карбидах  $MC_y$  переходных металлов V группы возможны две физически допустимые последовательности превращений, связанных с образованием фаз  $M_6C_5$ .

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn, 64.70.K-, 81.30.Nd

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Кубические карбиды  $MC_y$  ( $0.65 < y \leq 1.0$ ) переходных  $d$ -металлов V группы являются сильно нестехиометрическими соединениями внедрения [1]. В карбидах  $MC_y$  с кубической (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) базисной структурой  $B1$  атомы углерода размещаются в октаэдрических междуузлиях металлической подрешетки, образуя гранецентрированную (ГЦК) неметаллическую подрешетку. В зависимости от относительного содержания углерода  $y$  его атомы C могут заполнять все или только часть междуузлий. Незаполненные междуузлия называют структурными вакансиями  $\square$ . В нестехиометрических карбидах структурные вакансии и атомы углерода образуют в нематаллической подрешетке раствор замещения. Высокая концентрация структурных вакансий, которая на нижней границе области гомогенности может достигать 30 ат. % и более, является предпосылкой атомно-вакансионного упорядочения карбидов  $MC_y$  ( $MC_y\square_{1-y}$ ). Действительно, распределение атомов углерода C и структурных вакансий  $\square$  по узлам решетки может быть неупорядоченным или упорядоченным. Неупорядоченное состояние карбидов термодинамически равновесно

при достаточно высокой температуре ( $T \geq 1500$  К), но легко сохраняется с помощью закалки до комнатной температуры и существует при низких температурах как метастабильно устойчивое состояние. Равновесным состоянием нестехиометрических карбидов при  $T < 1300$  К является упорядоченное состояние, которое достигается с помощью специального продолжительного отжига при медленном снижении температуры.

В нестехиометрических кубических (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) карбидах  $MC_y$  переходных металлов пятой группы ( $M = V, Nb, Ta$ ) с относительным содержанием углерода  $0.79 \leq y \leq 0.88$  при температурах ниже  $T = 1300$ – $1500$  К экспериментально [2–33] наблюдается образование сверхструктур типа  $M_6C_5$  (рис. 1), различающихся симметрией и распределением атомов C и вакансий  $\square$  по узлам решетки.

Однако имеющиеся экспериментальные данные крайне противоречивы. Так, в карбиде ванадия  $VC_{0.84}$  методами электронной дифракции, электронной микроскопии и ЯМР установлено образование аксиальной тригональной упорядоченной фазы  $V_6C_5$  [2–4]. По симметрии эта сверхструктура принадлежит пространственной группе  $P3_1$  или энантиоморфной ей пространственной группе  $P3_2$ . Позд-

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

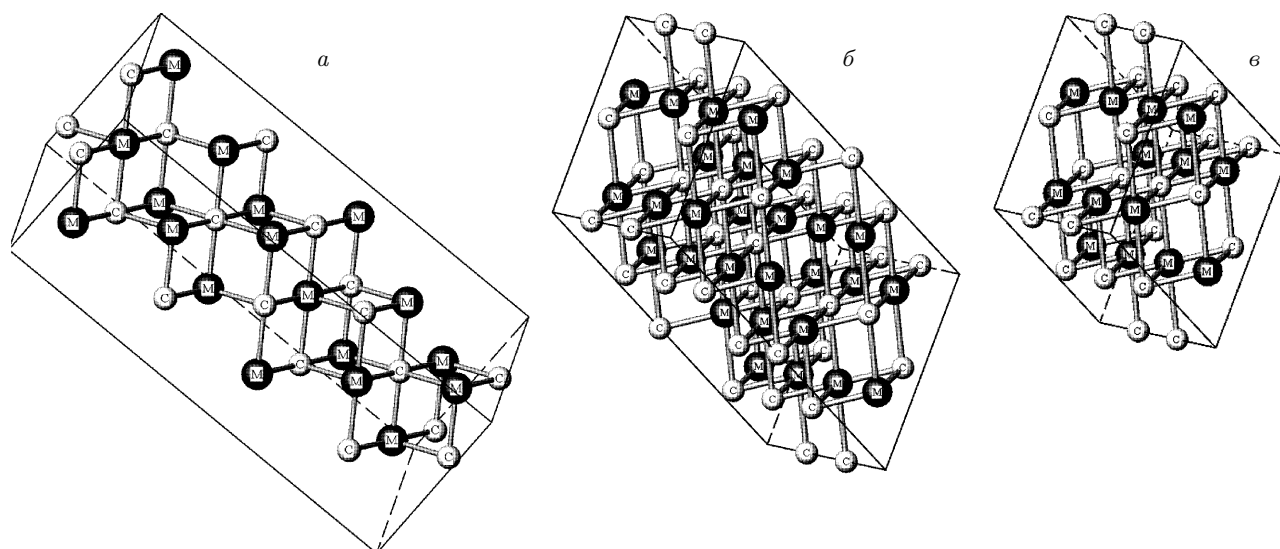


Рис. 1. Элементарные ячейки тригональной ( $P3_1$  (a)) и моноклинных ( $C2$  (б) и  $C2/m$  (в)) сверхструктур типа  $M_6C_5$

нее образование тригональной упорядоченной фазы  $V_6C_5$  подтверждено с помощью структурной нейтрографии в работах [5, 6]. В работе [7], посвященной влиянию упорядочения на свойства карбида ванадия, структура фазы  $V_6C_5$  изучена методом рентгеновской дифракции и принята тригональной. Авторы работ [8, 9] рентгеновским методом изучали отожженные кристаллиты  $VC_{0.82}$  и тоже обнаружили в них тригональную ( $P3_1$  или  $P3_121$ ) упорядоченную фазу  $V_6C_5$ .

Почти одновременно с исследованиями [2–4] структуру нестехиометрического карбида ванадия методом дифракции электронов изучали авторы [10–13]. В работе [10] в области  $VC_{0.77}$ – $VC_{0.85}$  была обнаружена не тригональная, а базоцентрированная моноклинная ( $C2$  ( $B2$ )) сверхструктура  $V_6C_5$  и было показано, что почти все электронограммы, описанные авторами [2], можно объяснить, исходя не из тригональной, а из моноклинной симметрии фазы  $V_6C_5$ . Анализируя последовательность чередования в моноклинной ( $C2$  ( $B2$ )) и тригональной ( $P3_1$ ) сверхструктурах слоев, образованных атомами углерода и вакансиями, авторы [10] отметили, что возможна еще одна моноклинная сверхструктура с пространственной группой  $C2/m$  ( $B2/m$ ). Моноклинная сверхструктура  $V_6C_5$  с пространственной группой  $C2/m$  должна иметь вдвое меньшую элементарную ячейку, чем сверхструктура с пространственной группой  $C2$ . Согласно работе [12] домены упорядоченной фазы карбида  $VC_{0.83}$  характеризуются «двойной» структурой, в которой присутствуют моноклинная и

тригональная атомные упаковки.

В работе [13] методами электронной дифракции и электронной микроскопии была изучена структура отожженных карбидов  $VC_{0.78}$ ,  $VC_{0.80}$ ,  $VC_{0.84}$  и  $VC_{0.86}$ . По данным [13] распределение атомов углерода и вакансий в карбиде  $VC_{0.84}$  в большей степени соответствует моноклинной ( $C2$ ) модели  $V_6C_5$  [10], чем тригональной модели [2]. Вместе с тем для сверхструктуры  $V_6C_5$  в работе [13] предложена орторомбическая элементарная ячейка с параметрами  $a = (\sqrt{6}/2)a_{B1}$  и  $b = (\sqrt{18}/2)a_{B1}$ , равными соответствующим параметрам моноклинной ( $C2$ ) элементарной ячейки, и с осью  $c = (4\sqrt{3})a_{B1}$ , направленной параллельно направлению  $[111]_{B1}$ . Для упорядоченных карбидов  $VC_y$  с  $y > 0.84$ , образующихся в области между фазами  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$ , предложена длиннопериодическая сверхструктура  $V_{44}C_{37}$ .

Существование моноклинной ( $C2$ ) упорядоченной фазы  $V_6C_5$  было подтверждено нейтрографическим исследованием [14].

Авторы работы [15] изучали систему Fe–V–C в области эвтектики между аустенитом и карбидом ванадия и установили, что при затвердевании чугуна с содержанием 3.2 вес. % углерода и 9.0 вес. % ванадия выделяется тригональный карбид ванадия  $V_6C_5$ . При затвердевании чугуна с содержанием менее 2 вес. % C и более 10 вес. % V в центре эвтектических зерен карбид ванадия имеет моноклинную ( $C2/m$ ) структуру  $V_6C_5$ , а во внешней части зерен присутствует кубическая ( $P4_332$ ) упорядоченная фаза  $V_8C_7$ , окруженная оболочкой цементита  $Fe_3C$ . Согласно [15] моноклинная фаза  $V_6C_5$  по

структуре подобна моноклинному упорядоченному карбиду ниобия  $Nb_6C_5$  ( $C2/m$  ( $C12/m1$ )) [16–19].

Изучение кристаллической структуры отожженных карбидов ванадия  $VC_{0.83}$  и  $VC_{0.79}$  [20, 21] рентгено-дифракционным методом показало, что оба образца содержат упорядоченную фазу  $V_6C_5$ , которая может быть как моноклинной ( $C2/m$ ), так и тригональной ( $P3_1$ ). Дело в том, что идеальные моноклинная ( $C2/m$ ) и тригональная ( $P3_1$ ) сверхструктуры типа  $M_6C_5$  в порошковом дифракционном эксперименте имеют одинаковый по положению и интенсивности набор сверхструктурных отражений [1, 22]. Следует отметить, что в работах [5–7] рассматривали только тригональную ( $P3_1$ ) модель сверхструктуры  $V_6C_5$ ; вполне возможно, что при учете моноклинной ( $C2/m$ ) модели было бы сделано другое заключение о симметрии и пространственной группе упорядоченной фазы  $V_6C_5$ .

Таким образом, в литературе для упорядоченного нестехиометрического карбида ванадия  $VC_y$  с  $0.79 \leq y \leq 0.83$  описаны три разные сверхструктуры типа  $M_6C_5$  (см. рис. 1): одна тригональная ( $P3_1$ ) и две моноклинные ( $C2$  и  $C2/m$ ).

Тригональная упорядоченная фаза  $V_6C_5$ , судя по данным электронной микроскопии [2, 3], устойчива в узком температурном интервале, близком к температуре перехода в неупорядоченное состояние, так как эта фаза разупорядочивается в результате воздействия на нее электронного луча [3]. Моноклинная ( $C2$ ) упорядоченная фаза  $V_6C_5$  [12] образуется, по-видимому, при более низкой температуре, чем тригональная фаза  $V_6C_5$ . Действительно, из результатов нейтронографии [5, 6, 14] следует, что моноклинная фаза устойчива в интервале температур 1050–1370 К, а тригональная фаза существует при температуре от 1140 до 1520 К.

Другая моноклинная ( $C2/m$ ) сверхструктура  $V_6C_5$ , судя по данным [15], существует примерно в том же температурном интервале, что и тригональная сверхструктура  $V_6C_5$ . По усредненным экспериментальным оценкам нижняя граница области гомогенности упорядоченной фазы  $V_6C_5$  при температуре около 1000 К соответствует карбиду  $VC_{0.75-0.77}$ , а верхняя граница — карбиду  $VC_{0.82-0.86}$ . Некоторая неопределенность положения границ, особенно верхней, обусловлена разными условиями упорядочивающего отжига карбида  $VC_y$  в разных экспериментальных исследованиях. В отожженных образцах карбида ванадия  $VC_y$  с содержанием углерода  $y \geq 0.83$  присутствуют уже две упорядоченные фазы —  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$ .

Экспериментальных сведений о сверхструктурах

нестехиометрического карбида ниобия  $NbC_y$  меньше, чем для карбида ванадия. Упорядочение в кубическом ( $Fm\bar{3}m$ ) карбиде ниобия  $NbC_y$  изучалось методами электронной дифракции [11, 12, 15, 23] и нейтронографии [16–19, 24–26] и обнаружилось, что в широкой области составов вблизи карбида  $NbC_{0.83}$  образуется упорядоченная фаза  $Nb_6C_5$ . В работах [11, 12, 15, 25, 26] наблюдаемые сверхструктурные отражения были описаны в тригональной модели структуры, аналогичной  $V_6C_5$  [2]. Авторы [25] наряду с нейтронографическим методом изучили фазу  $Nb_6C_5$  рентгеновским методом в  $K\beta$ -излучении  $Cu$  и экспериментально обнаружили тригональное расщепление структурного отражения  $(440)_{B1}$ , что указывает на тригональное искажение кубической металлической подрешетки.

Исследование [26], выполненное нейтронографическим методом на отожженном монокристалле  $NbC_{0.83}$ , подтвердило тригональную структуру фазы  $Nb_6C_5$ , обнаружило заметные смещения атомов ниобия и углерода из всех позиций идеальной структуры и наличие атомов углерода с вероятностью 0.52 на узлах решетки, которые в идеальной тригональной сверхструктуре  $Nb_6C_5$  должны быть полностью вакантны. Хотя в работах [25, 26] было показано, что наблюдаемые сверхструктурные отражения не соответствуют моноклинной сверхструктуре  $Nb_6C_5$  с пространственной группой  $C2$ , однако другая моноклинная ( $C2/m$ ) модель структуры не обсуждалась.

В работах [16–19] были рассмотрены тригональная и две моноклинные модели структуры упорядоченной фазы карбида ниобия и на основе нейтронографических и рентгеновских дифракционных данных был сделан вывод о том, что в нестехиометрическом карбиде ниобия в концентрационной области  $NbC_{0.81-NbC_{0.88}}$  в результате отжига при температуре ниже 1350 К образуется моноклинная ( $C2/m$ ) упорядоченная фаза  $Nb_6C_5$ . Рентгеновское исследование упорядоченной фазы монокарбида ниобия в работах [27, 28] показало наличие фазы  $Nb_6C_5$  с предполагаемой тригональной симметрией; позднее [29] те же авторы пришли к выводу, что фаза  $Nb_6C_5$  является моноклинной и относится к пространственной группе  $C2/m$ .

Среди карбидов ванадия, ниобия и тантала наиболее сложным объектом для исследования упорядочения является кубический карбид тантала  $TaC_y$ . Экспериментальных данных об упорядочении  $TaC_y$  почти нет, так как прямое изучение структуры его упорядоченных фаз дифракционными методами затруднено. В рентгеновском эксперименте относи-

тельная интенсивность возможных сверхструктурных отражений очень мала из-за большого различия амплитуд рассеяния атомами Ta и C, а в случае нейтронографии поглощение нейтронов массивными ядрами тантала очень велико, поэтому для выявления возможных сверхструктурных отражений требуется большое накопление сигнала.

Изучение карбида  $TaC_{0.83}$  методом дифракции электронов [23] обнаружило диффузные полосы, геометрия которых соответствует упорядочению типа  $M_6C_5$  с очень малой степенью порядка. По нейтронографическим данным [30–33] при упорядочении карбида  $TaC_y$  образуется несоразмерная упорядоченная структура, близкая к типу  $M_6C_5$ . Из результатов термодинамических расчетов превращений беспорядок–порядок [1, 34–37] следует, что единственной упорядоченной фазой карбида  $TaC_y$  может быть сверхструктура типа  $M_6C_5$ .

В целом из анализа экспериментальных данных по сверхструктурам  $M_6C_5$  нестехиометрических карбидов  $MC_y$  ванадия, ниобия и тантала следует возможность образования тригональной ( $P3_1$ ) и двух моноклинных ( $C2$  и  $C2/m$ ) сверхструктур типа  $M_6C_5$  (см. рис. 1). Термодинамические расчеты фазовых равновесий в двойных системах V–C, Nb–C и Ta–C, выполненные в работах [1, 36, 37] методом функционала параметров порядка, подтверждают образование упорядоченных фаз  $M_6C_5$ , но не позволяют определить их симметрию и пространственную группу. Являются ли сверхструктуры типа  $M_6C_5$  взаимоисключающими или при понижении температуры в некоторой последовательности могут возникать две или все три сверхструктуры одна за другой, — не известно. Задача усложняется тем, что сверхструктуры типа  $M_6C_5$  очень похожи: ближний порядок в окружении атомов металла узлами неметаллической подрешетки в них полностью идентичен [1, 38, 39], поэтому ЯМР-исследования не могут обнаружить разницу между ними; различаются сверхструктуры типа  $M_6C_5$  только взаимным размещением неметаллических атомных плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$ , содержащих вакантные узлы [40].

В связи с этим в настоящей работе проведены дополнительные экспериментальные исследования структуры упорядоченных фаз  $M_6C_5$  нестехиометрических кубических карбидов ванадия и ниобия, проанализированы данные электронной дифракции и выполнен симметричный анализ структуры этих фаз для определения возможной последовательности фазовых превращений при образовании в карбидах  $MC_y$  сверхструктур типа  $M_6C_5$ .

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы нестехиометрических карбидов ниобия  $NbC_y$  ( $0.81 \leq y \leq 0.88$ ) разного состава в пределах области гомогенности кубической фазы со структурой  $B1$  синтезировались твердофазным спеканием порошковых смесей ( $Nb + C$ ) в вакууме  $0.0013$  Па ( $10^{-5}$  мм рт. ст.). При синтезе карбидов ниобия выдержка при максимальной температуре спекания  $2270$  К составляла  $10$  ч, а полная продолжительность синтеза составляла  $20$  ч. Образцы карбида ванадия  $VC_y$  получались горячим прессованием порошковых смесей ( $V + VC_{0.87}$ ) при температуре  $2170$  К в атмосфере аргона; давление и продолжительность прессования составляли соответственно  $30$ – $35$  МПа и  $30$  мин. Для получения карбидов в состояниях с разной степенью порядка (от неупорядоченного до упорядоченного) синтезированные образцы подвергались закалке и отжигу по разным температурным режимам.

Неупорядоченные образцы  $NbC_y$  получались закалкой от максимальной температуры синтеза до  $T = 300$  К со скоростью охлаждения  $100$  К·мин $^{-1}$ . Упорядоченные образцы  $NbC_y$  получались отжигом при температуре  $1300$  К в течение  $10$  ч с последующим медленным охлаждением до  $300$  К со скоростью  $0.5$  К·мин $^{-1}$ . Закалка и отжиг образцов  $NbC_y$  проводились непосредственно в вакуумной печи.

Неупорядоченные образцы  $VC_y$  получались закалкой в кварцевых ампулах, которые вакуумировались до остаточного давления  $1.3 \cdot 10^{-4}$  Па (около  $10^{-6}$  мм рт. ст.). Запаянные ампулы с образцами отжигались в течение  $3$  ч при температуре  $1450$  К и затем сбрасывались в воду; скорость закалки составляла около  $200$  К·с $^{-1}$ . Упорядоченные образцы карбидов  $VC_y$  получались отжигом синтезированных компактных образцов в вакууме  $0.0013$  Па при температуре  $1170$  К в течение  $20$  ч, затем при  $T = 1070$  К и  $T = 970$  К в течение соответственно  $20$  ч и  $60$  ч.

Полученные образцы нестехиометрических карбидов аттестовались по составу химическим и спектральным анализами. Фазовый состав образцов и параметры кристаллических решеток фаз определялись методом рентгеновской дифракции в  $K_{\alpha_{1,2}}$ -излучении Cu. В случае карбидов ниобия измерения проводились на дифрактометре ДРОН-УМ1 в интервале углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $90^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$  и временем сканирования  $2$  с в точке. Измерения карбидов ванадия проводились на дифрактометре STADI-P (STOE) в интервале углов  $2\theta$  от  $14^\circ$  до  $120^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  и временем сканирования  $10$  с в точке.

Структура упорядоченных фаз карбида ниобия изучалась методом нейтронографии с помощью пучка нейтронов с длиной волны  $\lambda = 0.1694$  нм. Измерения велись на нейтронном дифрактометре, установленном на горизонтальном канале реактора ИВВ-2М (г. Заречный), монохроматизация осуществлялась отражением нейтронов от грани (111) монокристалла германия. Измерения велись при комнатной температуре в интервале углов  $2\theta$  от  $5-10^\circ$  до  $65-85^\circ$  в режиме пошагового сканирования с  $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$  с временем экспозиции 60 с в точке. Минимизация дифрактограмм для окончательного уточнения структуры фаз выполнялась с помощью программного пакета X'Pert Plus [41]. Фон описывался полиномом Чебышева 5-го порядка, профиль дифракционных отражений описывали псевдофункцией Фойгта.

### 3. СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ СВЕРХСТРУКТУР ТИПА $M_6C_5$

Превращения беспорядок–порядок или порядок–порядок, происходящие при понижении температуры, являются переходами из состояния с большей свободной энергией в состояние с меньшей энергией. Состояние вещества при атомном или атомно-вакансионном упорядочении можно характеризовать термодинамическим потенциалом Ландау, который в этом случае является функционалом вероятностей обнаружения атомов какого-либо сорта в узлах решетки, координат узлов и температуры. В свою очередь, вероятности являются функциями параметров дальнего порядка. Потенциал Ландау имеет несколько минимумов, соответствующих высокосимметричной неупорядоченной и низкосимметричным упорядоченным фазам. При понижении температуры переход от неупорядоченной фазы к какой-либо из упорядоченных фаз или от одной упорядоченной фазы к другой происходит при понижении симметрии. Симметричный анализ позволяет количественно установить величину понижения симметрии при образовании той или иной сверхструктуры и определить, в какой физически допустимой последовательности эти сверхструктуры могут возникать.

Проведем симметричный анализ возможных сверхструктур  $M_6C_5$ , т. е. найдем соответствующие им каналы перехода беспорядок–порядок, рассчитаем функции распределения атомов углерода, определим изменение симметрии при переходе от одной фазы к другой. Процедура расчета сверх-

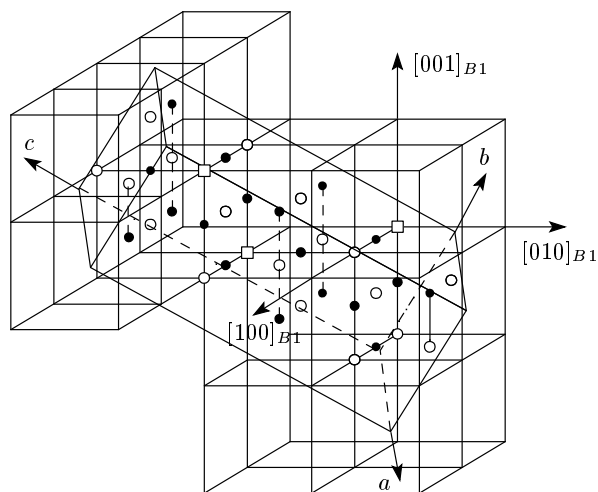


Рис. 2. Положение тригональной ( $P3_1$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_6C_5$  в решетке со структурой  $B1$  (начало координат  $(000)_{tr}$  тригональной ячейки имеет кубические координаты  $(0, -1/6, -7/6)_{B1}$ ):  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

структурных векторов обратной решетки, канала перехода и функции распределения подробно описана в работах [1, 37, 42].

Тригональная ( $P3_1$ ) элементарная ячейка сверхструктуры  $M_6C_5$  в базисной кубической решетке показана на рис. 2. Векторы трансляции элементарной ячейки, координаты атомов и вакансий в идеальной тригональной сверхструктуре  $M_6C_5$  приведены в табл. 1; там же дан общий вид координат атомов, занимающих в тригональной сверхструктуре позиции  $3(a)$ . В соответствии с рис. 2 переход от кубических координат  $x_1, y_1, z_1$  к тригональным определяется соотношениями

$$x_{tr} = 2x_1/3 + 2y_1/3 + 1/9, \quad y_{tr} = 2y_1/3 + 2z_1/3 + 8/9,$$

$$z_{tr} = x_1/6 - y_1/6 + z_1/6 + 1/6.$$

Элементарная ячейка тригональной сверхструктуры включает три формульные единицы  $M_6C_5$ . Базисные векторы обратной решетки тригональной сверхструктуры  $M_6C_5$  равны

$$\mathbf{a}_{tr}^* = \frac{2}{3}\langle 110 \rangle, \quad \mathbf{b}_{tr}^* = \frac{2}{3}\langle 011 \rangle, \quad \mathbf{c}_{tr}^* = \frac{1}{6}\langle 1\bar{1}1 \rangle.$$

Трансляция сверхструктурных узлов обратной решетки тригональной сверхструктуры  $M_6C_5$  показывает, что первая зона Бриллюэна неупорядоченной ГЦК-решетки содержит 13 лучей:

Таблица 1. Тригональная (пространственная группа  $P3_1 (C_3^2)$ ) сверхструктура  $M_6C_5$ ,  $Z = 3$ :  $\mathbf{a}_{tr} = \frac{1}{2}\langle 21\bar{1} \rangle_{B1}$ ,  
 $\mathbf{b}_{tr} = \frac{1}{2}\langle \bar{1}12 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_{tr} = 2\langle 1\bar{1}1 \rangle_{B1}$

Атом*	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре**			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_{tr}$	$y/b_{tr}$	$z/c_{tr}$	
C1 вакансия (C6)	общая 3(a)	1/9	8/9	1/6	$n_1 = y - \eta_9/6 - \eta_4/3 - \eta_3/3$
C2 (C5)	общая 3(a)	4/9	5/9	1/6	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
C3 (C4)	общая 3(a)	7/9	2/9	1/6	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
C4 (C1)	общая 3(a)	1/9	5/9	1/3	$n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$
C5 (C3)	общая 3(a)	4/9	2/9	1/3	$n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$
C6 (C2)	общая 3(a)	7/9	8/9	1/3	$n_2 = y + \eta_9/6 - \eta_4/3 + \eta_3/3$
M1 (M6)	общая 3(a)	1/9	5/9	1/12	
M2 (M5)	общая 3(a)	4/9	2/9	1/12	
M3 (M4)	общая 3(a)	7/9	8/9	1/12	
M4 (M3)	общая 3(a)	1/9	2/9	1/4	
M5 (M1)	общая 3(a)	4/9	8/9	1/4	
M6 (M2)	общая 3(a)	7/9	5/9	1/4	

\*В скобках даны обозначения атомных позиций, использованные в работах [2, 25, 26].

\*\*В тригональной (пространственная группа  $P3_1$ ) структуре координаты атомов, занимающих позиции 3(a), имеют общий вид:  $(x, y, z)$ ,  $(-y, x - y, z + 1/3)$ ,  $(-x + y, -x, z + 2/3)$ . В соответствии с этим для атома M4 можно выбрать начальные координаты  $(7/9, 8/9, 7/12)$ , как в [37]; аналогично можно выбрать другие начальные координаты  $(1/9, 5/9, 7/12)$  и  $(4/9, 2/9, 7/12)$  атомов M5 и M6.

$$\mathbf{k}_9^{(3)} = \frac{\mathbf{b}_2}{2}, \quad \mathbf{k}_4^{(1)} = \frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3}{3}, \quad \mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)},$$

$$\mathbf{k}_4^{(7)} = \frac{\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1}{3}, \quad \mathbf{k}_4^{(8)} = -\mathbf{k}_4^{(7)},$$

$$\mathbf{k}_4^{(9)} = \frac{2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3}{3}, \quad \mathbf{k}_4^{(10)} = -\mathbf{k}_4^{(9)},$$

$$\mathbf{k}_3^{(3)} = \frac{-(4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)}{6}, \quad \mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)},$$

$$\mathbf{k}_3^{(9)} = \frac{2\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2 + 4\mathbf{b}_3}{6}, \quad \mathbf{k}_3^{(10)} = -\mathbf{k}_3^{(9)},$$

$$\mathbf{k}_3^{(23)} = \frac{2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - 2\mathbf{b}_3}{6}, \quad \mathbf{k}_3^{(24)} = -\mathbf{k}_3^{(23)},$$

принадлежащих трем звездам  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_4\}$ ,  $\{\mathbf{k}_3\}$  (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, 37, 42–44];  $\mathbf{b}_1 = (\bar{1}11)$ ,  $\mathbf{b}_2 = (1\bar{1}1)$ ,  $\mathbf{b}_3 = (11\bar{1})$  — структурные векторы обратной решетки базисной ГЦК-решетки в

единицах  $2\pi/a$ ). Эти 13 неэквивалентных сверхструктурных векторов входят в канал фазового перехода, связанный с образованием обсуждаемой тригональной сверхструктуры  $M_6C_5$ .

Структуру упорядоченных фаз удобно описывать с помощью функции распределения  $n(\mathbf{r})$ , которая представляет собой вероятность обнаружения атома данного сорта на узле  $\mathbf{r} = (x_1, y_1, z_1)$  упорядочивающейся решетки Изинга. В карбидах  $MC_y$  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 как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн [45]. Волновыми векторами этих волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок–порядок [1, 37, 42]. В методе статических концентрационных волн [45] функция распределения  $n(\mathbf{r})$  имеет вид

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

где  $y$  — доля узлов, занятых атомами данного сорта в упорядочивающейся подрешетке; величина

$$\frac{1}{2} \eta_s \gamma_s \left[ \exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \right. \\ \left. + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) \right] \equiv \\ \equiv \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r})$$

есть стоячая плоская статическая концентрационная волна, порождаемая 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  $n(\mathbf{r})$  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 только по неэквивалентным сверхструктурным векторам первой зоны Бриллюэна.

С учетом (1) функция распределения атомов углерода в тригональной сверхструктуре  $M_6C_5$  зависит от трех параметров дальнего порядка  $\eta_9$ ,  $\eta_4$  и  $\eta_3$ , соответствующих звездам  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_4\}$  и  $\{\mathbf{k}_3\}$ , и имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - \frac{\eta_9}{6} \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] - \frac{\eta_4}{6} \times \\ \times \left\{ \cos\left[\frac{4\pi}{3}(x_1 + y_1)\right] - \frac{\sqrt{3}}{3} \sin\left[\frac{4\pi}{3}(x_1 + y_1)\right] - \right. \\ \left. - \frac{2\sqrt{3}}{3} \sin\left[\frac{4\pi}{3}(x_1 - z_1)\right] + \cos\left[\frac{4\pi}{3}(y_1 + z_1)\right] + \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{3}}{3} \sin\left[\frac{4\pi}{3}(y_1 + z_1)\right] \right\} - \\ - \frac{\eta_3}{6} \left\{ \cos\left[\frac{\pi}{3}(x_1 - 5y_1 - 3z_1)\right] - \right. \\ \left. - \frac{\sqrt{3}}{3} \sin\left[\frac{\pi}{3}(x_1 - 5y_1 - 3z_1)\right] + \right. \\ \left. + \frac{2\sqrt{3}}{3} \sin\left[\frac{\pi}{3}(5x_1 + 3y_1 + z_1)\right] + \right. \\ \left. + \cos\left[\frac{\pi}{3}(3x_1 + y_1 - 5z_1)\right] + \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{3}}{3} \sin\left[\frac{\pi}{3}(3x_1 + y_1 - 5z_1)\right] \right\}. \quad (2)$$

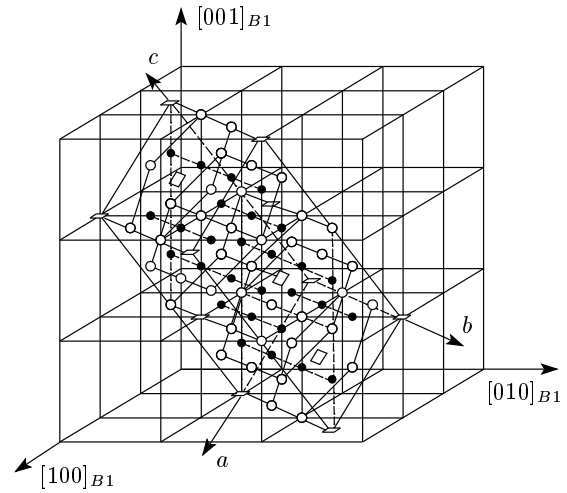


Рис. 3. Положение моноклинной ( $C_2$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_6C_5$  в решетке со структурой  $B1$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

Функция распределения (2), описывающая тригональную сверхструктуру  $M_6C_5$ , на всех узлах базисной неметаллической ГЦК-подрешетки принимает четыре разных значения  $n_1, n_2, n_3$  и  $n_4$  (табл. 1). Это значит, что неметаллическая подрешетка неупорядоченного нестехиометрического карбида  $MC_y$  при описываемом упорядочении разбивается на четыре неэквивалентные подрешетки. Вероятность заполнения узлов первой подрешетки атомами С равна  $n_1$ , вероятность заполнения узлов второй подрешетки равна  $n_2$  и т. д.

Точечная группа симметрии 3 ( $C_3$ ) тригонального карбида  $M_6C_5$  включает три элемента симметрии  $h_1, h_5$  и  $h_9$ , а в точечную группу  $m\bar{3}m (O_h)$  базисной кубической неупорядоченной фазы  $MC_y$  входят 48 элементов  $h_1-h_{48}$  [1, 37, 42–44], поэтому поворотное понижение симметрии равно 16. Понижение трансляционной симметрии равно отношению объемов элементарных ячеек упорядоченной и неупорядоченной фаз и в переходе от неупорядоченного карбида  $MC_y$  к обсуждаемому тригональному карбиду  $M_6C_5$  равно 4.5. Общее понижение симметрии есть произведение поворотного и трансляционного понижений симметрии. Поэтому в переходе  $MC_y (Fm\bar{3}m) \rightarrow M_6C_5 (P3_1)$  общее понижение симметрии  $N = n(G)/n(G_D) = 72$ , где  $n(G)$  и  $n(G_D)$  — порядок пространственных групп  $G$  и  $G_D$  высокосимметричной неупорядоченной и низкосимметричной упорядоченной фаз.

**Таблица 2.** Моноклиная (пространственная группа  $C2 (C121)-C_2^3$ ) сверхструктура  $M_6C_5$ ,  $Z = 4$ :  $\mathbf{a}_m = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle_{B1}$ ,  
 $\mathbf{b}_m = \frac{3}{2}\langle 110 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_m = \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_m$	$y/b_m$	$z/c_m$	
C1 вакансия	особая 2(a)	0	0	0	$n_1 = y - \eta_9/6 - \eta_4/12 - \eta_3/12 - \eta_0/2$
C2 вакансия	особая 2(b)	0	1/3	1/2	$n_1 = y - \eta_9/6 - \eta_4/12 - \eta_3/12 - \eta_0/2$
C3	особая 2(a)	0	1/3	0	$n_5 = y - \eta_9/6 - \eta_4/12 - \eta_3/12 + \eta_0/2$
C4	особая 2(a)	0	2/3	0	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
C5	особая 2(b)	0	0	1/2	$n_5 = y - \eta_9/6 - \eta_4/12 - \eta_3/12 + \eta_0/2$
C6	особая 2(b)	0	2/3	1/2	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
C7	общая 4(c)	0	1/6	1/4	$n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$
C8	общая 4(c)	0	1/2	1/4	$n_2 = y + \eta_9/6 - \eta_4/12 + \eta_3/12$
C9	общая 4(c)	0	5/6	1/4	$n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$
M1	общая 4(c)	1/4	1/6	1/8	
M2	общая 4(c)	1/4	1/2	1/8	
M3	общая 4(c)	1/4	5/6	1/8	
M4	общая 4(c)	1/4	0	3/8	
M5	общая 4(c)	1/4	1/3	3/8	
M6	общая 4(c)	1/4	2/3	3/8	

Элементарная ячейка моноклиной сверхструктуры  $M_6C_5$ , показанная на рис. 3, включает четыре формульные единицы  $M_6C_5$ . Векторы трансляции этой элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в идеальной моноклиной сверхструктуре  $M_6C_5$  приведены в табл. 2. Базисные векторы обратной решетки моноклиной сверхструктуры  $M_6C_5$  равны

$$\mathbf{a}_{C_2}^* = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle, \quad \mathbf{b}_{C_2}^* = \frac{1}{3}\langle 110 \rangle, \quad \mathbf{c}_{C_2}^* = \frac{1}{4}\langle 1\bar{1}1 \rangle.$$

Моноклиная упорядоченная структура  $M_6C_5$  образуется по каналу перехода, который включает девять сверхструктурных векторов обратной решетки:

$$\mathbf{k}_9^{(3)}, \quad \mathbf{k}_4^{(1)} = \frac{1}{3}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)},$$

$$\mathbf{k}_3^{(3)} = -\frac{1}{6}(4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)},$$

$$\mathbf{k}_0^{(4)} = \frac{1}{12}(4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - 4\mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_0^{(28)} = -\mathbf{k}_0^{(4)},$$

$$\mathbf{k}_0^{(13)} = -\frac{1}{12}(8\mathbf{b}_1 + 5\mathbf{b}_2 + 4\mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_0^{(37)} = -\mathbf{k}_0^{(13)},$$

принадлежащих четырем звездам:  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_4\}$ ,  $\{\mathbf{k}_3\}$ ,  $\{\mathbf{k}_0\}$ .

Моноклиная сверхструктура  $M_6C_5$  описывается функцией распределения, зависящей от четырех параметров дальнего порядка  $\eta_9$ ,  $\eta_4$ ,  $\eta_3$  и  $\eta_0$ :

$$\begin{aligned} n(x_1, y_1, z_1) = & y - \frac{\eta_9}{6} \cos [\pi(x_1 - y_1 + z_1)] - \\ & - \frac{\eta_4}{12} \left\{ \cos \left[ \frac{4\pi}{3}(x_1 + y_1) \right] - \right. \\ & \left. - \sqrt{3} \sin \left[ \frac{4\pi}{3}(x_1 + y_1) \right] \right\} - \\ & - \frac{\eta_3}{12} \left\{ \cos \left[ \frac{\pi}{3}(x_1 - 5y_1 - 3z_1) \right] - \right. \\ & \left. - \sqrt{3} \sin \left[ \frac{\pi}{3}(x_1 - 5y_1 - 3z_1) \right] \right\} - \\ & - \frac{\eta_0}{12} \left\{ 3 \cos \left[ \frac{\pi}{6}(x_1 + 7y_1 + 9z_1) \right] - \right. \\ & \left. - \sqrt{3} \sin \left[ \frac{\pi}{6}(x_1 + 7y_1 + 9z_1) \right] + \right. \\ & \left. + 3 \cos \left[ \frac{\pi}{6}(7x_1 + y_1 - 9z_1) \right] - \right. \\ & \left. - \sqrt{3} \sin \left[ \frac{\pi}{6}(7x_1 + y_1 - 9z_1) \right] \right\}. \quad (3) \end{aligned}$$



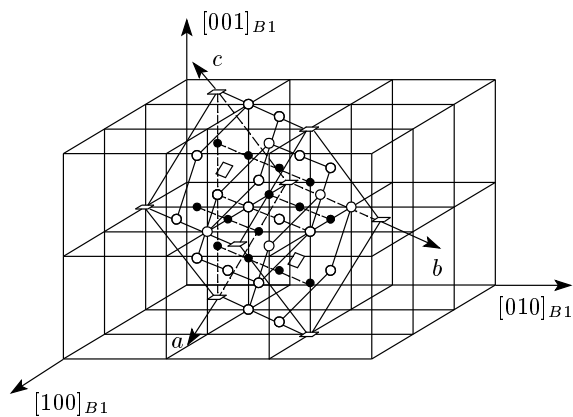


Рис. 4. Положение моноклинной ( $C2/m$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_6C_5$  в решетке со структурой  $B1$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

На всех узлах базисной неметаллической ГЦК-подрешетки функция распределения (3) принимает пять значений (табл. 2). Это значит, что при таком упорядочении неметаллическая подрешетка неупорядоченного карбида разбивается на пять неэквивалентных подрешеток, которые отличаются вероятностями заполнения их узлов атомами внедрения.

Точечная группа симметрии 2 ( $C2$ ) моноклинного карбида  $M_6C_5$  включает два элемента симметрии  $h_1$  и  $h_4$ , поэтому поворотное понижение симметрии при образовании этой сверхструктуры равно 24. Объем элементарной ячейки обсуждаемой моноклинной фазы  $M_6C_5$  в шесть раз больше объема элементарной ячейки неупорядоченного карбида с базисной структурой  $B1$ , поэтому в данном случае понижение трансляционной симметрии равно 6. С учетом этого при переходе от неупорядоченного карбида  $MC_y$  ( $Fm\bar{3}m$ ) к моноклинной ( $C2$ ) сверхструктуре  $M_6C_5$  симметрия понижается в 144 раза.

Положение элементарной ячейки моноклинной ( $C2/m$ ) сверхструктуры  $M_6C_5$  в базисной кубической решетке показано на рис. 4. Эта сверхструктура включает две формульные единицы  $M_6C_5$ . Векторы трансляции элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 3. Базисные векторы обратной решетки моноклинной ( $C2/m$ ) сверхструктуры  $M_6C_5$  равны:

$$\mathbf{a}_{C2/m}^* = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle, \quad \mathbf{b}_{C2/m}^* = \frac{1}{3}\langle 110 \rangle,$$

$$\mathbf{c}_{C2/m}^* = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}1 \rangle.$$

Канал перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием моноклинной ( $C2/m$ ) сверхструктуры  $M_6C_5$ , включает пять неэквивалентных сверхструктурных векторов

$$\mathbf{k}_9^{(3)}, \quad \mathbf{k}_4^{(1)} = \frac{1}{3}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)},$$

$$\mathbf{k}_3^{(3)} = -\frac{1}{6}(4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)}$$

трех звезд  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_4\}$ ,  $\{\mathbf{k}_3\}$ , а соответствующая функция распределения атомов углерода имеет вид

$$n(x_I, y_I, z_I) = y - \frac{\eta_9}{6} \cos [\pi(x_I - y_I + z_I)] -$$

$$- \frac{\eta_4}{3} \cos \left[ \frac{4\pi}{3}(x_I + y_I) \right] -$$

$$- \frac{\eta_3}{3} \cos \left[ \frac{\pi}{3}(x_I - 5y_I - 3z_I) \right]. \quad (4)$$

Функция распределения (4) на всех узлах базисной неметаллической ГЦК-подрешетки принимает такие же четыре значения (табл. 3), как и функция распределения (2), описывающая тригональную сверхструктуру  $M_6C_5$ . Однако относительное расположение узлов четырех подрешеток в моноклинной упорядоченной структуре иное, чем в тригональной сверхструктуре. Дальний порядок в распределении атомов углерода и вакансий в обсуждаемой моноклинной сверхструктуре  $M_6C_5$  ( $C2/m$ ) отличается также и от дальнего порядка в сверхструктуре  $M_6C_5$  ( $C2$ ).

Точечная группа симметрии  $2/m$  ( $C2h$ ) моноклинного ( $C2/m$ ) карбида  $M_6C_5$  включает 4 элемента симметрии  $h_1, h_4, h_{25}, h_{28}$ , поэтому поворотное понижение симметрии равно 12. Понижение трансляционной симметрии при переходе от неупорядоченного карбида  $MC_y$  к обсуждаемому моноклинному карбиду  $M_6C_5$  равно 3. Общее понижение симметрии в переходе «неупорядоченный нестехиометрический карбид  $MC_y$  ( $Fm\bar{3}m$ )  $\rightarrow$  упорядоченный моноклинный ( $C2/m$ ) карбид  $M_6C_5$ » равно 36.

Образование трех обсуждаемых сверхструктур типа  $M_6C_5$  происходит с искажением симметрии по трем или четырем неприводимым представлениям. Отсюда ясно, что фазовые переходы  $MC_y \rightarrow M_6C_5$  не удовлетворяют теоретико-групповому критерию Ландау для фазовых переходов второго рода и реализуется по механизму перехода первого рода.

Превращения беспорядок–порядок или порядок–порядок в твердых растворах замещения или в нестехиометрических соединениях происходят с понижением точечной симметрии кристалла. Действительно, часть преобразований симметрии

Таблица 3. Моноклинная (пространственная группа  $C2/m$  ( $C12/m1$ )– $C_{2h}^3$ ) сверхструктура  $M_6C_5$ ,  $Z = 2$ :

$$\mathbf{a}_m = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle_{B1}, \mathbf{b}_m = \frac{3}{2}\langle 110 \rangle_{B1}, \mathbf{c}_m = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle_{B1}$$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_m$	$y/b_m$	$z/c_m$	
С1 вакансия	особая 2( <i>a</i> )	0	0	0	$n_1 = y - \eta_9/6 - \eta_4/3 - \eta_3/3$
С2	особая 2( <i>d</i> )	0	1/2	1/2	$n_2 = y + \eta_9/6 - \eta_4/3 + \eta_3/3$
С3	особая 4( <i>g</i> )	0	1/3	0	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
С4	особая 4( <i>h</i> )	0	1/6	1/2	$n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$
М1	особая 4( <i>i</i> )	1/4	0	3/4	
М2	общая 8( <i>j</i> )	1/4	2/3	3/4	

высокосимметричной фазы, совмещающих друг с другом взаимозамещаемые атомы твердого раствора или заполненные и незаполненные узлы нестехиометрического соединения, не входит в группу элементов симметрии упорядоченного низкосимметричного кристалла, так как эти узлы становятся кристаллографически неэквивалентными.

Точечные группы симметрии тригональной ( $P3_1$ ), моноклинной ( $C2$ ) и моноклинной ( $C2/m$ ) сверхструктур  $M_6C_5$  включают три ( $h_1, h_5, h_9$ ), два ( $h_1, h_4$ ) и четыре ( $h_1, h_4, h_{25}, h_{28}$ ) элемента симметрии и являются подгруппами точечной группы базисной неупорядоченной кубической ( $Fm\bar{3}m$ ) фазы  $MC_y$ , поэтому переход от неупорядоченного карбида к любой из этих фаз является превращением беспорядок–порядок. Что касается переходов между отдельными сверхструктурами  $M_6C_5$ , то из соотношения элементов  $h_i$  ясно, что тригональная сверхструктура по симметрии не связана с моноклинными сверхструктурами  $M_6C_5$ , так как ее точечная группа не является группой или подгруппой точечных групп моноклинных сверхструктур. Следовательно, переход между тригональной и любой из двух моноклинных фаз  $M_6C_5$  не может быть превращением порядок–порядок, но возможен как полиморфное превращение. Превращение порядок–порядок возможно только для моноклинных сверхструктур, так как точечная группа симметрии моноклинной ( $C2$ ) фазы  $M_6C_5$  является подгруппой более высокосимметричной моноклинной ( $C2/m$ ) фазы этого же типа. Превращение порядок–порядок от моноклинной ( $C2/m$ ) фазы  $M_6C_5$  к моноклинной ( $C2$ ) фазе  $M_6C_5$  происходит с общим понижением

симметрии в 4 раза. В результате превращения элементарная ячейка моноклинной ( $C2/m$ ) фазы  $M_6C_5$  удваивается вдоль оси  $c$  и атомы С, занимавшие в исходной элементарной ячейке кристаллографические позиции  $g$  с координатами  $(0, 1/3, 1)$ ,  $(1, 1/3, 1)$ ,  $(1/2, 5/6, 1)$  (см. рис. 4), перемещаются по направлению  $[0, -1/3, 0]_{C2/m} \equiv [-1/2, -1/2, 0]_{B1}$  в ближайшие вакантные узлы.

Таким образом, при понижении температуры возможны две последовательности превращений, связанных с фазами  $M_6C_5$ . Первая последовательность — это превращение из кубической ( $Fm\bar{3}m$ ) неупорядоченной фазы  $MC_y$  в моноклинную ( $C2/m$ ) упорядоченную фазу  $M_6C_5$  и далее в моноклинную ( $C2$ ) упорядоченную фазу  $M_6C_5$ ; оно включает только превращения беспорядок–порядок и порядок–порядок. Альтернативная ей последовательность — это переход из кубической ( $Fm\bar{3}m$ ) неупорядоченной фазы  $MC_y$  в тригональную ( $P3_1$ ) упорядоченную фазу  $M_6C_5$  и далее в моноклинную ( $C2$ ) фазу  $M_6C_5$ ; оно включает превращение беспорядок–порядок и полиморфное превращение.

Найденные каналы перехода беспорядок–порядок для обсуждаемых сверхструктур типа  $M_6C_5$  позволяют рассчитать картины электронной дифракции и сопоставить их с экспериментальными картинками, которые приведены в работах [2, 10, 13, 15, 23] и на основе которых были сделаны первые определения симметрии карбидных фаз типа  $M_6C_5$ . На рис. 5 показаны рассчитанные положения структурных и сверхструктурных отражений в шести сечениях обратной решетки тригональной ( $P3_1$ ) и моноклинных ( $C2$  и  $C2/m$ ) сверхструктур  $M_6C_5$  плоскостями  $(hkl)_{fcc}^*$  обратной ГЦК-решетки,

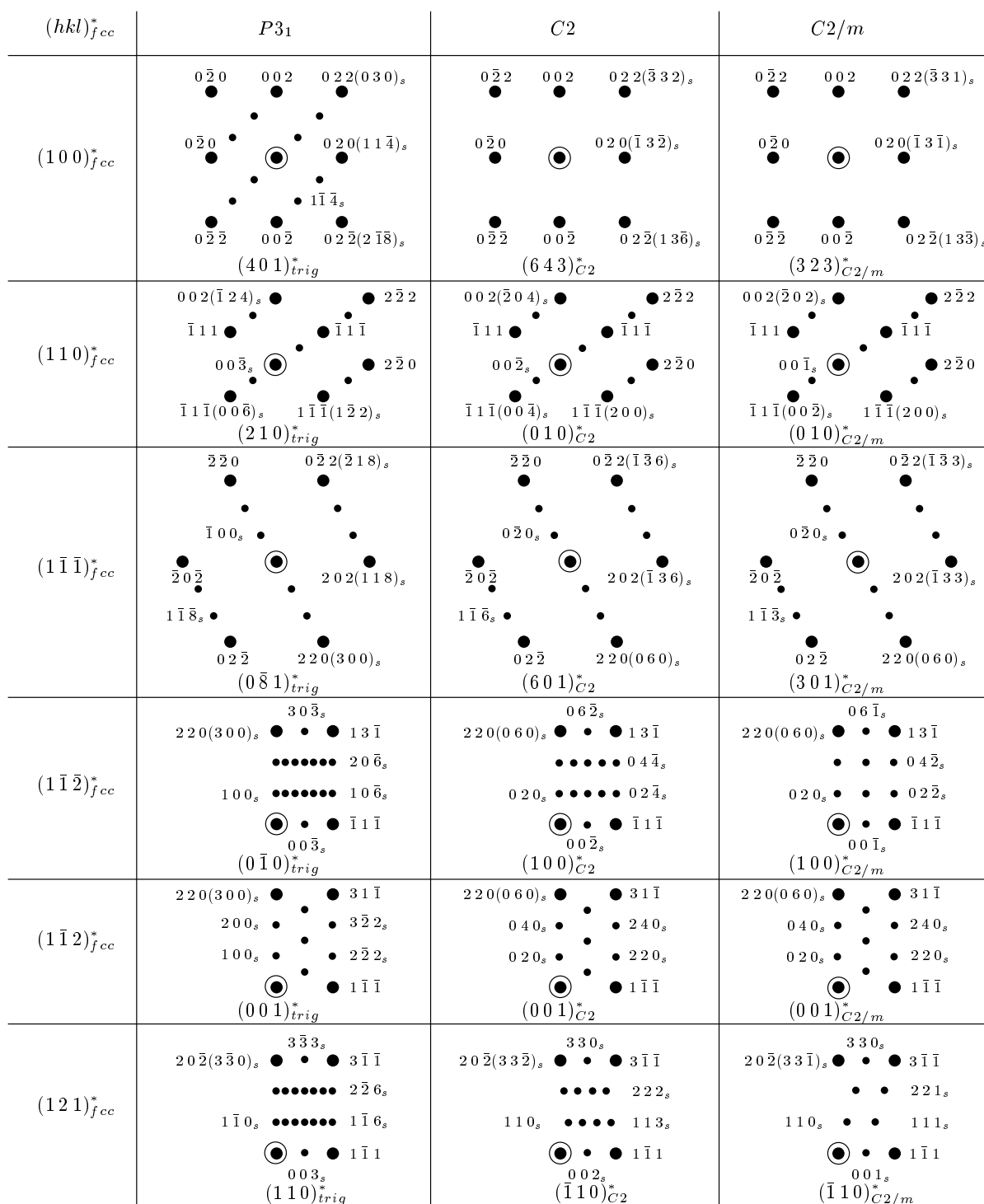


Рис. 5. Рассчитанные положения структурных (●) и сверхструктурных (◉) отражений в сечениях обратной решетки тригональной ( $P3_1$ ) и моноклинных ( $C2$  и  $C2/m$ ) сверхструктур  $M_6C_5$  плоскостями  $(hkl)_{fcc}^*$  обратной ГЦК-решетки. Обозначения секущих плоскостей даны также в координатах  $(HKL)_{trig}^*$ ,  $(HKL)_{C2}^*$  и  $(HKL)_{C2/m}^*$  каждой сверхструктуры  $M_6C_5$ . Указанные индексы всех структурных отражений соответствуют базисной кубической решетке. Для некоторых структурных и сверхструктурных отражений дополнительно указаны также индексы, соответствующие рассматриваемой сверхструктуре, эти индексы отмечены символом «s»

т. е. модельные изображения электронной дифракции для разных ориентировок кристалла. Именно для этих ориентировок получено большинство экспериментальных картин электронной дифракции [2, 10, 13, 15, 23]. Для перехода от индексов плоскостей  $(hkl)_{fcc}^*$  обратной ГЦК-решетки к индексам плоскостей  $(HKL)_s^*$  обратной решетки какой-либо сверхструктуры  $M_6C_5$  можно использовать следующие соотношения:

для тригональной ( $P3_1$ ) сверхструктуры

$$H_{trig} = \frac{2n}{3}(h+k), \quad K_{trig} = \frac{2n}{3}(k+l),$$

$$L_{trig} = \frac{n}{6}(h-k+l);$$

для моноклинной ( $C2$ ) сверхструктуры

$$H_{C2} = \frac{n}{2}(h-k-l), \quad K_{C2} = \frac{n}{3}(h+k),$$

$$L_{C2} = \frac{n}{4}(h-k+l);$$

для моноклинной ( $C2/m$ ) сверхструктуры

$$H_{C2/m} = \frac{n}{2}(h-k-l), \quad K_{C2/m} = \frac{n}{3}(h+k),$$

$$L_{C2/m} = \frac{n}{2}(h-k+l).$$

Множитель  $n$  является нормирующим и выбирается таким, чтобы индексы  $H$ ,  $K$ ,  $L$  были целыми и наименьшими по абсолютной величине числами.

Как видно, положение сверхструктурных отражений в сечениях  $(1\bar{1}2)_{fcc}^*$  обсуждаемых сверхструктур совершенно одинаково. То же самое относится к сечениям  $(110)_{fcc}^*$  и  $(1\bar{1}\bar{1})_{fcc}^*$  (рис. 5), показанным в работе [2]. Это дополнительно подтверждает большое подобие сверхструктур  $M_6C_5$ , с одной стороны, и нехарактерность указанных сечений для определения с помощью дифракции электронов симметрии сверхструктур  $M_6C_5$ , с другой стороны. Указанные дифракционные картины могут соответствовать любой из трех обсуждаемых сверхструктур. Но в работе [2] среди всех дифракционных картин имеется одна, наблюдаемая в сечении  $(100)_{fcc}^* \equiv (401)_{trig}^*$  обратной решетки (см. рис. 5), и она однозначно соответствует тригональной ( $P3_1$ ) симметрии фазы  $M_6C_5$  ( $V_6C_5$ ).

В работе [10] из пяти показанных дифракционных картин одна (сечение  $(121)_{fcc}^* \equiv (\bar{1}10)_{C2}^*$ ) соответствует моноклинной ( $C2$ ) сверхструктуре  $M_6C_5$  ( $V_6C_5$ ), другая (сечение  $(1\bar{1}2)_{fcc}^* \equiv (100)_{C2/m}^*$ ) — моноклинной ( $C2/m$ ) сверхструктуре, третья (сечение  $(101)_{fcc}^*$  на рис. 5 не показано) может относиться к любой из двух моноклинных сверхструктур.

Еще две дифракционные картины (сечения  $(110)_{fcc}^*$  и  $(1\bar{1}2)_{fcc}^*$ ) могут принадлежать любой из трех сверхструктур типа  $M_6C_5$ .

В работе [13] дифракция электронов, наблюдаемая в сечении  $(1\bar{1}2)_{fcc}^*$ , может принадлежать любой сверхструктуре типа  $M_6C_5$ , а дифракционные картины в сечениях  $(1\bar{1}2)_{fcc}^* \equiv (100)_{C2}^*$  и  $(121)_{fcc}^* \equiv (\bar{1}10)_{C2}^*$  обратной решетки характерны только для моноклинной ( $C2$ ) сверхструктуры  $M_6C_5$  (см. рис. 5). Остальные картины электронной дифракции интерпретируются как дифракция на орторомбической сверхструктуре  $V_6C_5$ .

Из нескольких картин дифракции электронов на карбиде ванадия, полученных в работе [15], две (сечения  $(1\bar{1}2)_{fcc}^* \equiv (100)_{C2/m}^*$  и  $(121)_{fcc}^* \equiv (\bar{1}10)_{C2/m}^*$ ) соответствуют лишь моноклинной ( $C2/m$ ) сверхструктуре, дифракция в сечении  $(121)_{fcc}^* \equiv (\bar{1}10)_{C2}^*$  характерна для моноклинной сверхструктуры  $M_6C_5$  с пространственной группой  $C2$ , а дифракция электронов в сечениях  $(1\bar{1}\bar{1})_{fcc}^*$  и  $(1\bar{1}2)_{fcc}^*$  может принадлежать любой сверхструктуре типа  $M_6C_5$  (см. рис. 5). Однако авторы [15] именно дифракцию электронов в сечении  $(1\bar{1}\bar{1})_{fcc}^*$  (рис. 7 в работе [15]) ошибочно интерпретировали как дифракцию от тригональной сверхструктуры. Заметим, что в работе [15, рис. 8 и 17] допущены ошибки в индексации сверхструктурных отражений.

Из обобщения экспериментальных сведений [2, 10, 12, 13, 15] по электронной дифракции с учетом ее расчета и моделирования в данной работе можно заключить следующее. Дифракцию электронов, характерную для тригональной ( $P3_1$ ) фазы  $V_6C_5$  (сечение  $(100)_{fcc}^* \equiv (401)_{trig}^*$ ), наблюдали только авторы [2]. В других работах [10, 12, 13, 15] нет дифракционных картин, которые однозначно можно отнести к тригональной сверхструктуре  $V_6C_5$ , хотя авторы [10, 12, 15] заявляли о наблюдении тригональной сверхструктуры.

Дифракция электронов, специфичная только для моноклинной ( $C2$ ) сверхструктуры  $V_6C_5$ , наблюдалась в работах [10, 13, 15]: сечения  $(121)_{fcc}^* \equiv (\bar{1}10)_{C2}^*$  и  $(1\bar{1}2)_{fcc}^* \equiv (100)_{C2}^*$  (см. рис. 5).

Экспериментальные картины электронной дифракции, характерные только для моноклинной сверхструктуры с пространственной группой  $C2/m$ , получены в работах [10, 15]: сечения  $(1\bar{1}2)_{fcc}^* \equiv (100)_{C2/m}^*$  и  $(121)_{fcc}^* \equiv (\bar{1}10)_{C2/m}^*$ . Наконец, во всех работах [2, 10, 13, 15] были получены картины дифракции электронов в сечениях  $(110)_{fcc}^*$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})_{fcc}^*$  и  $(1\bar{1}2)_{fcc}^*$  обратной ГЦК-решетки (см. рис. 5), которые могут относиться к любой из обсуждаемых сверхструктур типа  $M_6C_5$ .



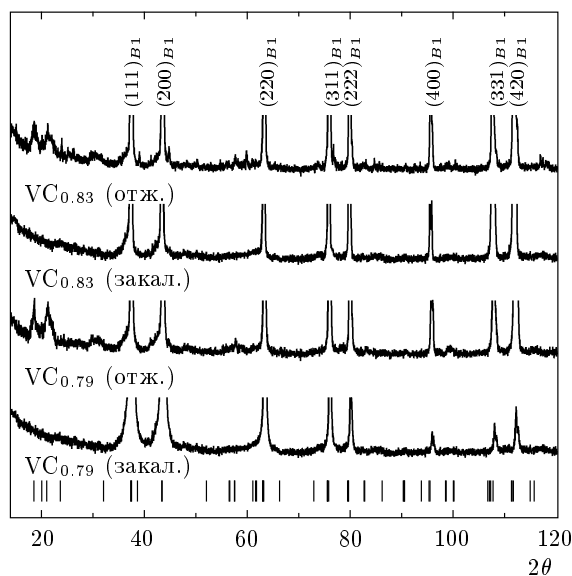


Рис. 7. Рентгенограммы закаленных и отожженных образцов  $VC_{0.83}$  и  $VC_{0.79}$  нестехиометрического карбида ванадия. Штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченной моноклинной ( $C2/m$ ) фазы  $V_6C_5$ ; отожженный карбид  $VC_{0.83}$  помимо фазы  $V_6C_5$  содержит кубическую упорядоченную фазу  $V_8C_7$ . Излучение  $K_{\alpha 1,2} Cu$

и  $Nb_6C_5$  с помощью рентгеновской и нейтронной дифракции.

#### 4. РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ ТИПА $M_6C_5$ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КУБИЧЕСКИХ $NbC_y$ И $VC_y$

По данным рентгеновской дифракции закаленные образцы  $VC_{0.83}$  и  $VC_{0.79}$  содержат только неупорядоченный кубический ( $Fm\bar{3}m$ ) карбид ванадия  $VC_y$  со структурой  $B1$  (рис. 7). Длительный отжиг образцов  $VC_{0.83}$  и  $VC_{0.79}$  с понижением температуры от 1170 до 970 К привел к появлению на рентгенограммах слабых сверхструктурных отражений.

Минимизация рентгенограммы образца  $VC_{0.83}$  (рис. 8), отожженного в течение 100 ч при температуре от 1170 до 970 К, показала, что он содержит около 70 вес. % фазы  $V_6C_5$  и около 30 вес. % кубической ( $P4_332$ ) фазы  $V_8C_7$  с периодом решетки  $a = 0.83402$  нм. Содержание двух упорядоченных фаз в отожженном карбиде  $VC_{0.83}$  ранее отметили авторы [7]. Нужно отметить, что при минимизации для кубической упорядоченной фазы  $V_8C_7$  установлено наличие больших смещений всех атомов

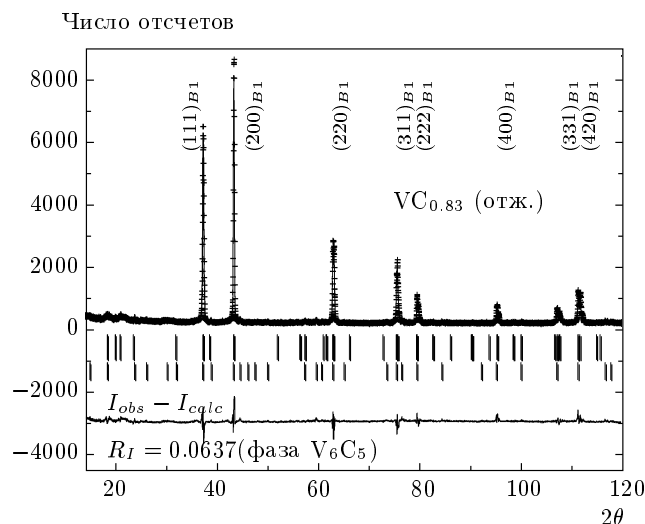


Рис. 8. Экспериментальная (+) и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы упорядоченного с помощью длительного отжига образца  $VC_{0.83}$ . Отожженный образец содержит около 70 вес. % моноклинной ( $C2/m$ ) фазы  $V_6C_5$  и около 30 вес. % кубической ( $P4_332$ ) фазы  $V_8C_7$ . Длинные и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченной моноклинной фазы  $V_6C_5$  и упорядоченной кубической фазы  $V_8C_7$ . В нижней части рисунка показана разность ( $I_{obs} - I_{calc}$ ) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами упорядоченного карбида ванадия  $VC_{0.83}$ . Излучение  $K_{\alpha 1,2} Cu$

$V$ , а также атомов  $C$ , занимающих позиции  $12(d)$ . Эти смещения приводят к появлению дополнительных слабых дифракционных отражений  $(220)_{V_8C_7}$ ,  $(221)_{V_8C_7}$  и  $(410)_{V_8C_7}$  при  $2\theta = 30.30^\circ$ ,  $32.12^\circ$  и  $44.70^\circ$ , которые на теоретической рентгенограмме идеальной (без атомных смещений) сверхструктуры  $V_8C_7$  отсутствуют вследствие погасания. Ранее большие атомные смещения в сверхструктуре  $V_8C_7$  обнаружили авторы работы [46].

Уточнение структуры фазы  $V_6C_5$ , содержащейся в отожженном образце  $VC_{0.83}$ , проводилось с помощью программного пакета X'Pert Plus [41]. Расчеты выполнялись для тригональной ( $P3_1$ ) и моноклинных ( $C2$  и  $C2/m$ ) моделей сверхструктуры  $M_6C_5$  с учетом присутствия кубической фазы  $V_8C_7$ . Расчет в моноклинной ( $C2$ ) модели не позволил достичь удовлетворительной сходимости из-за отсутствия на экспериментальной рентгенограмме ряда дифракционных отражений (при  $2\theta = 22.1^\circ$ ,  $25.4^\circ$  и других), характерных именно для этой модели.

Минимизация рентгенограммы с использованием тригональной ( $P3_1$ ) модели сверхструктуры  $M_6C_5$  дала для фазы  $V_6C_5$  параметры элемен-

тарной ячейки, равные  $a_{tr} = 0.51031(1)$  и  $c_{tr} = 1.44597(6)$  нм, и фактор  $R_I(R_B) = 0.0722$ . Общие факторы сходимости рассчитанной и экспериментальной рентгенограмм равны  $R_p = 0.1084$  и  $\omega R_p = 0.1425$ .

Использование в расчете моноклинной ( $C2/m$ ) модели дало для сверхструктуры  $V_6C_5$  следующие результаты: параметры моноклинной элементарной ячейки равны  $a_m = 0.51093(2)$ ,  $b_m = 0.88454(3)$ ,  $c_m = 0.50897(2)$  нм и  $\beta = 109.436(2)^\circ$ , фактор  $R_I(R_B) = 0.0637$  (общие факторы сходимости  $R_p = 0.1029$  и  $\omega R_p = 0.1287$ ). Видно, что использование моноклинной ( $C2/m$ ) модели немного улучшило сходимость эксперимента и расчета по сравнению с тригональной ( $P3_1$ ) моделью. Результаты расчета для моноклинной ( $C2/m$ ) модели фазы  $V_6C_5$  представлены на рис. 8 и в табл. 4. Степени заполнения позиций  $2(a)$ ,  $2(d)$ ,  $4(g)$  и  $4(h)$  атомами углерода совпадают с их заполнением в идеальной упорядоченной фазе  $V_6C_5$ . Это означает, что параметры дальнего порядка  $\eta_9$ ,  $\eta_4$  и  $\eta_3$  равны единице.

Таким образом, проведенное экспериментальное исследование карбида ванадия  $VC_{0.83}$  и часть литературных данных свидетельствуют о том, что первой фазой, образующейся при упорядочении этого карбида, является моноклинная ( $C2/m$ ) сверхструктура  $V_6C_5$ . Вместе с тем полученные для карбида ванадия экспериментальные результаты не позволяют исключить то, что при переходе беспорядок–порядок сначала образуется тригональная ( $P3_1$ ) сверхструктура  $V_6C_5$ . Действительно, сходимость эксперимента с расчетом, выполненным для обеих моделей, довольно близки.

Предварительная структурная аттестация образцов карбида ниобия  $NbC_y$  проводилась рентгеновским методом. Рентгенограммы закаленных образцов  $NbC_{0.81}$ ,  $NbC_{0.83}$  и  $NbC_{0.88}$  содержат дифракционные отражения только кубической ( $Fm\bar{3}m$ ) неупорядоченной фазы, тогда как на рентгенограммах отожженных образцов в области малых углов  $2\theta < 56^\circ$  присутствуют очень слабые дополнительные отражения с интенсивностью менее 0.005 от интенсивности наиболее сильных структурных отражений  $(111)_{B1}$  и  $(200)_{B1}$ . Дифракционные измерения закаленных неупорядоченных образцов  $NbC_{0.81}$ ,  $NbC_{0.83}$  и  $NbC_{0.88}$  показали, что в них период решетки  $a_{B1}$  базисной фазы со структурой  $B1$  равен 0.44245, 0.44276 и 0.44360 нм. После отжига период базисной кубической решетки тех же образцов несколько вырос и составил 0.44260, 0.44308 и 0.44370 нм.

Для детального анализа структуры отожжен-

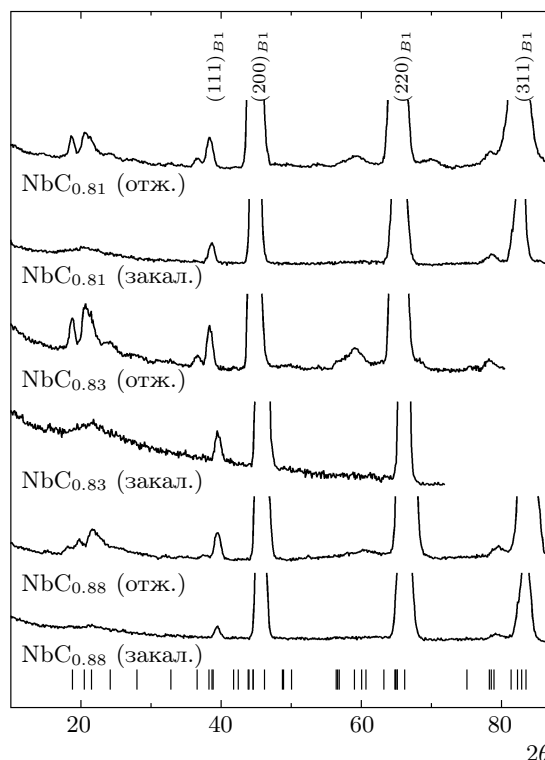


Рис. 9. Нейтронограммы ( $\lambda = 0.1694$  нм) закаленных неупорядоченных и отожженных упорядоченных образцов  $NbC_{0.81}$ ,  $NbC_{0.83}$  и  $NbC_{0.88}$  нестехиометрического карбида ниобия. На нейтронограммах отожженных образцов наблюдаются слабые сверхструктурные отражения. Штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченной моноклинной ( $C2/m$ ) фазы  $Nb_6C_5$

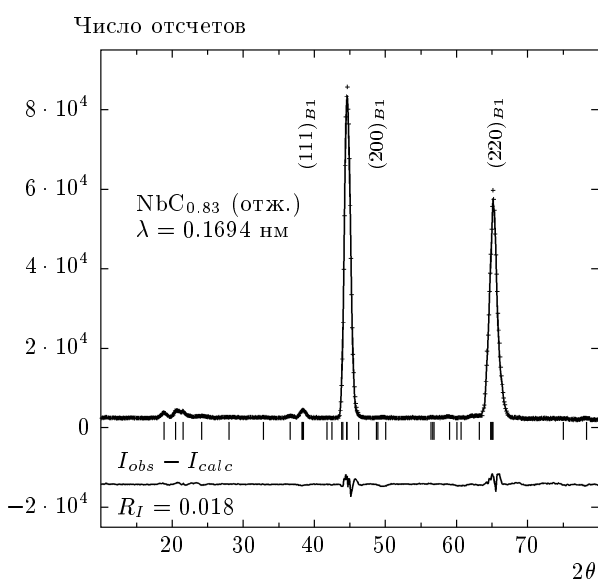
ных образцов  $NbC_y$  использовались нейтронограммы (рис. 9). Как видно на рисунке, нейтронограммы отожженных образцов наряду со структурными отражениями содержат одинаковый набор дополнительных отражений, положение которых может соответствовать одной из сверхструктур типа  $M_6C_5$ .

Окончательное уточнение структуры наблюдаемой фазы проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [41]. Для уточнения использовалась нейтронограмма отожженного образца  $NbC_{0.83}$ , состав которого наиболее близок к идеальному составу сверхструктуры  $Nb_6C_5$ . Расчеты были выполнены для тригональной ( $P3_1$ ) и моноклинных ( $C2$  и  $C2/m$ ) моделей сверхструктуры  $M_6C_5$ .

На экспериментальной нейтронограмме отожженного карбида  $NbC_{0.83}$  (рис. 10) в области углов  $2\theta \approx 22.7$ ,  $26.1$  и  $30.4^\circ$  нет отражений, харак-

**Таблица 4.** Моноклинная (пространственная группа  $C2/m$  ( $C12/m1$ )) сверхструктура  $V_6C_5$  ( $VC_{0.83}$ ):  
 $a_m = 0.51093(2)$  нм,  $b_m = 0.88454(3)$  нм,  $c_m = 0.50897(2)$  нм,  $\beta = 109.436(2)^\circ$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения
		$x/a_m$	$y/b_m$	$z/c_m$	
C1 вакансия	особая 2( <i>a</i> )	0	0	0	0
C2	особая 2( <i>d</i> )	0	0.5	0.5	1.0
C3	особая 4( <i>g</i> )	0	0.3333	0	1.0
C4	особая 4( <i>h</i> )	0	0.1667	0.5	1.0
V1	особая 4( <i>i</i> )	0.255(2)	0	0.750(1)	1.0
V2	общая 8( <i>j</i> )	0.243(2)	0.6701(6)	0.7364(8)	1.0



**Рис. 10.** Экспериментальная (+) и расчетная (сплошная линия) нейтронограмма ( $\lambda = 0.1694$  нм) упорядоченного с помощью длительного отжига образца  $NbC_{0.83}$ . Штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченной моноклинной ( $C2/m$ ) фазы  $Nb_6C_5$ . В нижней части рисунка показана разность ( $I_{obs} - I_{calc}$ ) между экспериментальной и расчетной нейтронограммами упорядоченного карбида ниобия  $NbC_{0.83}$

терных для моноклинной ( $C2$ ) модели сверхструктуры  $M_6C_5$ . Это позволяет сразу исключить указанную сверхструктуру из рассмотрения. Действительно, минимизация нейтронограммы с использованием моноклинной ( $C2$ ) модели даже при учете атомных смещений и разного заполнения позиций неметаллической подрешетки атомами С дала низ-

кую сходимость:  $R_I(R_B) > 0.12$ . При использовании тригональной ( $P3_1$ ) модели сходимость повысилась ( $R_p = 0.0597$ ,  $\omega R_p = 0.0815$ ,  $R_I = 0.0344$ ), но лучший результат ( $R_p = 0.0348$ ,  $\omega R_p = 0.0489$ ,  $R_I = 0.0180$ ) получен в моноклинной модели сверхструктуры  $Nb_6C_5$  с пространственной группой  $C2/m$ .

Результаты минимизации представлены на рис. 10 и в табл. 5. Степень заполнения позиций 2(*d*), 4(*g*) и 4(*h*) атомами углерода оказалась немного меньше единицы, тогда как небольшое количество атомов углерода ( $n_1 = 0.302$ ) занимает позиции 2(*a*), которые в идеальной упорядоченной фазе полностью вакантны. Отличие заполнения позиций неметаллической подрешетки от идеальных значений, равных нулю и единице, обусловлено тем, что степень дальнего порядка в изученном карбиде меньше максимальной.

Величину параметров дальнего порядка  $\eta_9$ ,  $\eta_4$  и  $\eta_3$  можно определить по найденным степеням заполнения  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  и  $n_4$  (табл. 5) с учетом приведенных в табл. 3 значений, которые принимает функция распределения (4), описывающая моноклинную ( $C2/m$ ) сверхструктуру  $M_6C_5$ . Согласно выполненной оценке  $\eta_9 = 0.712$ ,  $\eta_4 = 0.688$  и  $\eta_3 = 0.550$ .

Авторы работы [25], изучавшие упорядочение карбида ниобия  $NbC_{0.83}$  методом нейтронографии, из сравнения тригональной ( $P3_1$ ) и моноклинной ( $C2$ ) моделей сверхструктуры  $M_6C_5$  заключили, что полученные ими экспериментальные данные соответствуют тригональной симметрии фазы  $Nb_6C_5$ . Модель моноклинной ( $C2/m$ ) сверхструктуры  $M_6C_5$  они не обсуждали. Из выполненного симметричного анализа (см. табл. 1) следует, что в тригональной фазе типа  $M_6C_5$  заполнение позиций C2 и C3 должно быть одинаково и равно  $n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$ ;



**Таблица 5.** Моноклинная (пространственная группа  $C2/m$  ( $C12/m1$ )) сверхструктура  $Nb_6C_5$  ( $NbC_{0.83}$ ):  $a_m = 0.54466(6)$  нм,  $b_m = 0.94821(5)$  нм,  $c_m = 0.54661(1)$  нм,  $\beta = 109.514(6)^\circ$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения $\pm 0.012$
		$x/a_m$	$y/b_m$	$z/c_m$	
C1 вакансия	особая 2( <i>a</i> )	0	0	0	0.302
C2	особая 2( <i>d</i> )	0	0.5	0.5	0.906
C3	особая 4( <i>g</i> )	0	0.334(1)	0	0.921
C4	особая 4( <i>h</i> )	0	0.181(1)	0.5	0.975
Nb1	особая 4( <i>i</i> )	0.26699	0	0.746(2)	1.0
Nb2	общая 8( <i>j</i> )	0.245(2)	0.6718(9)	0.748(2)	1.0

степени заполнения  $n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$  позиций C4 и C5 тоже должны быть равны. Однако в работах [25, 26] при уточнении структурных параметров тригональной модели был получен физически недопустимый результат: разная степень заполнения позиций C2, C3, C4 и C5 атомами углерода. Поэтому заключение [25, 26] о тригональной ( $P3_1$ ) симметрии фазы  $Nb_6C_5$  вызывает сомнение.

Моноклинная ( $C2/m$ ) структура упорядоченной фазы  $Nb_6C_5$  ранее установлена в работах [15, 19, 23, 29]. Таким образом, экспериментальное исследование карбида ниобия в совокупности с имеющимися литературными данными свидетельствует об образовании именно моноклинной ( $C2/m$ ) сверхструктуры  $Nb_6C_5$ .

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный симметричный анализ сверхструктур типа  $M_6C_5$ , критический обзор результатов электронной дифракции и экспериментальное изучение структуры упорядоченных карбидов ванадия и ниобия в сопоставлении с имеющимися литературными данными дают основание полагать, что при понижении температуры возможны две последовательности превращений, связанных с фазами  $M_6C_5$ . Первая последовательность — это превращение из кубической ( $Fm\bar{3}m$ ) неупорядоченной фазы  $MC_y$  в моноклинную ( $C2/m$ ) упорядоченную фазу  $M_6C_5$  и далее в моноклинную ( $C2$ ) упорядоченную фазу  $M_6C_5$ ; оно включает только превращения беспорядок–порядок и порядок–порядок, происхо-

дящие с понижением симметрии соответственно в 36 и в 4 раза. Альтернативная ей последовательность — это превращение из кубической ( $Fm\bar{3}m$ ) неупорядоченной фазы  $MC_y$  в тригональную ( $P3_1$ ) упорядоченную фазу  $M_6C_5$  и далее в моноклинную ( $C2$ ) фазу  $M_6C_5$ ; оно включает превращение беспорядок–порядок, происходящее с понижением симметрии в 72 раза, и полиморфное превращение тригональной фазы в моноклинную. Судя по экспериментальным данным, более вероятна первая последовательность. Можно предположить, что причины реализации той или иной последовательности связаны с макроскопическим состоянием нестехиометрических карбидов, а именно с размером и морфологией зерен неупорядоченной фазы и началом образования первичной упорядоченной фазы на определенной кристаллографической поверхности.

Автор благодарит А. А. Ремпеля, В. Н. Липатникова и А. С. Курлова за помощь в проведении экспериментов и полезное обсуждение.

### 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. J. D. Venables, D. Kahn, and R. G. Lye, *Philosoph. Mag.* 18, 177 (1968).

3. J. D. Venable and R. G. Lye, *Philosoph. Mag.* **19**, 565 (1969).
4. D. Kahn and R. G. Lye, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **14**, 332 (1969).
5. И. Каримов, Ф. Файзуллаев, М. Каланов, А. Эмирралиев, А. С. Рахимов, Л. Слепой, В. С. Полищук, ДАН УзССР № 2, 32 (1976).
6. И. Каримов, Ф. Файзуллаев, М. Каланов, А. Эмирралиев, В. С. Полищук, *Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук* № 4, 87 (1978).
7. V. N. Lipatnikov, W. Lengauer, P. Ettmayer, E. Keil, G. Grobath, and E. Кну, *J. Alloys Comp.* **261**, 192 (1997).
8. Б. В. Хаенко, В. В. Куколь, ДАН УССР. Сер. А. *Физ.-мат. и техн. науки* № 1, 78 (1987).
9. Б. В. Хаенко, В. В. Куколь, Л. С. Ершова, *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **25**, 263 (1989).
10. J. Billingham, P. S. Bell, and M. H. Lewis, *Philosoph. Mag.* **25**, 661 (1972).
11. J. Billingham, P. S. Bell, and M. H. Lewis, *Acta Crystallogr. A* **28**, 602 (1972).
12. M. H. Lewis, J. Billingham, and P. S. Bell, in: *Solid State Chemistry. Proc. of 5<sup>th</sup> Intern. Mater. Res. Symp.* (NBS Special Publ. 364). NBS Publ., Berkley (California) (1972), p. 1084.
13. K. Hiraga, *Philosoph. Mag.* **27**, 1301 (1973).
14. И. Каримов, Ф. Файзуллаев, М. Каланов, А. Эмирралиев, В. С. Полищук, *Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук* № 4, 74 (1976).
15. R. Kesri and S. Namar-Thibault, *Acta Metall.* **36**, 149 (1988).
16. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, В. Г. Зубков, Г. П. Швейкин, ДАН СССР **275**, 883 (1984).
17. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, ФТТ **26**, 3622 (1984).
18. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Кристаллография* **30**, 1112 (1985).
19. А. И. Гусев and А. А. Rempel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **93**, 71 (1986).
20. V. N. Lipatnikov, A. I. Gusev, P. Ettmayer, and W. Lengauer, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 163 (1999).
21. В. Н. Липатников, А. И. Гусев, П. Эттмайер, В. Ленгауэр, ФТТ **41**, 529 (1999).
22. А. И. Гусев and А. А. Rempel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **135**, 15 (1993).
23. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Упорядочение в нестехиометрическом монокарбиде ниобия*, Уральский научный центр АН СССР, Свердловск (1983).
24. J. D. Venable and M. H. Meyerhoff, in: *Solid State Chemistry. Proc. of 5th Intern. Mater. Res. Symp.* (NBS Special Publ. 364). NBS Publ., Berkley (California) (1972), p. 583.
25. 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).
26. A. N. Christensen, *Acta Chem. Scand. A* **39**, 803 (1985).
27. М. П. Арбузов, Б. В. Хаенко, О. П. Сивак, ДАН УССР. Сер. А. № 10, 86 (1984).
28. Б. В. Хаенко, О. П. Сивак, В. С. Синельникова, *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **20**, 1825 (1984).
29. Б. В. Хаенко, О. П. Сивак, *Кристаллография* **35**, 1110 (1990).
30. А. И. Гусев, А. А. Rempel, and V. N. Lipatnikov, *J. Phys.: Condens. Matter* **43**, 8277 (1996).
31. А. А. Ремпель, В. Н. Липатников, А. И. Гусев, ДАН СССР **310**, 878 (1990).
32. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, В. Н. Липатников, ФТТ **33**, 2298 (1991).
33. В. Н. Липатников, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **81**, 410 (2005).
34. А. И. Гусев and А. А. Rempel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **163**, 273 (1997).
35. А. И. Гусев and А. А. Rempel, in: *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*, ed. by Y. G. Gogotsi and R. A. Andrievski, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1999), p. 47.
36. А. И. Гусев, УФН **170**, 3 (2000).
37. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, Москва (2007).
38. А. А. Rempel and A. I. Gusev, *Phys. Stat. Sol. (b)* **130**, 413 (1985).
39. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, ФММ **60**, 847 (1985).
40. А. И. Гусев and А. А. Rempel, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **20**, 5011 (1987).

41. X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical B. V. © Koninklijke Philips Electronics N. V.
42. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, УрО РАН, Екатеринбург (2001).
43. О. В. Ковалев, *Неприводимые представления пространственных групп*, Наукова думка, Киев (1961).
44. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
45. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974).
46. D. Rafaja, W. Lengauer, P. Ettmayer, and V. N. Lipatnikov, *J. Alloys Comp.* **269**, 60 (1998).