

11,04

Симметричный анализ моноклинной сверхструктуры Pd₆B: дальний и ближний порядок

© А.И. Гусев

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 17 декабря 2010 г.)

Проведен симметричный анализ моноклинной (пр. гр. $C2/c$) сверхструктуры Pd₆B, 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 $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_4\}$, $\{\mathbf{k}_3\}$ и $\{\mathbf{k}_0\}$. Для моноклинной (пр. гр. $C2/c$) сверхструктуры Pd₆B 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 Pd₆B 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 Pd₆B (Pd₆B□₅) и взаимно инверсных фаз M_6X □₅ и M_6X_5 □, чем модель с пространственной группой $C2$. Показано, что в сверхструктурах типа M_6X □₅ (пр. гр. $C2/c$, $C2$, $C2/m$ и $P3_1$) и в инверсных им сверхструктурах типа M_6X_5 □ с теми же пространственными группами имеются по два типа ближайшего окружения атомов металла с узлами неметаллической подрешетки, расположенной в первой и второй координационных сферах.

Работа поддержана РФФИ (грант № 10-03-00023а) и УрО РАН (междисциплинарный проект № 09-М-23-2001 „Ближний и дальний порядок в нестехиометрических карбидах, карбогидридах и оксидах переходных металлов“).

Имеется много данных по сверхструктурам типа M_6X_5 (M_6X_5 □), возникающим при упорядочении неметаллических атомов внедрения X и структурных вакансий □ в неметаллической подрешетке фаз MX_y (MX_y □_{1-y}) с базисной структурой $B1$ [1]. Сверхструктуры M_6X_5 образуются, 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 □, т.е. при $y < 1/2$, в принципе могут образовываться инверсные сверхструктуры M_6X (M_6X □₅) с такой же симметрией, что и сверхструктуры M_6X_5 (M_6X_5 □) [1,2]. В общем виде формулы этих сверхструктур можно записать как $M_{2t}X_{2t-1}$ ($M_{2t}X_{2t-1}$ □) и $M_{2t}X$ ($M_{2t}X$ □_{2t-1}), где $t = 3$.

Недавно Berger и соавторы [3,4] методами структурной нейтронографии, рентгеновской и электронной дифракции исследовали твердый раствор PdV_y бора в гранцентрированном кубическом (ГЦК) палладии. Предельное содержание бора в PdV_y достигает ~ 20 at.%, что соответствует твердому раствору состава ~ PdV_{0.25}. Атомы В неупорядоченно размещаются в октаэдрических междуузлиях ГЦК-подрешетки атомов Pd, при этом заполненные и незаполненные октаэдрические междуузлия образуют неметаллическую ГЦК- (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) подрешетку. В результате неупорядоченный твердый раствор PdV_y имеет базисную структуру типа $B1$. При изучении твердого раствора PdV_y ($y = 0.158-0.184$) авторы [3,4], используя аналогично с упорядоченными нестехиометрическими кар-

бидами M_6C_5 [1,2,5,6], сделали вывод об образовании моноклинной (пр. гр. $C2/c$ ($C12/c1$)) сверхструктуры Pd₆B (Pd₆B□₅). Ранее о существовании упорядоченной фазы Pd₆B сообщалось в работе [7]. Помимо сверхструктуры Pd₆B в твердом растворе PdV_y при температуре ниже 670 К существует упорядоченная фаза ~ Pd₁₆B₃ [8] или ~ Pd₅B [7,9]. По мнению авторов [3,4], моноклинная (пр. гр. $C2/c$) сверхструктура Pd₆B возникает в результате упорядоченного распределения атомов В по октаэдрическим междуузлиям ГЦК-подрешетки атомов Pd. Заметим, что экспериментально обнаружены три карбидные сверхструктуры типа M_6X_5 □ с моноклинной (пр. гр. $C2/m$ и $C2$) и тригональной (пр. гр. $P3_1$ или $P3_112$) симметрией, которым соответствуют инверсные сверхструктуры M_6X □₅ с такой же симметрией. Обзор экспериментальных результатов по указанным сверхструктурам M_6X_5 □ и их теоретическое описание сделаны в работах [1,2,5,6,10].

В настоящей работе для моноклинной (пр. гр. $C2/c$) фазы Pd₆B выполнен симметричный анализ инверсной сверхструктуры типа M_6X □₅ с определением канала структурного фазового перехода беспорядок–порядок и расчетом функции распределения атомов бора в сверхструктуре Pd₆B, проведено сопоставление моноклинных (пр. гр. $C2/c$ и $C2$) структур типа M_6X для выяснения, являются ли эти структуры самостоятельными или же, если это одна и та же структура, для однозначного определения ее пространственной группы.

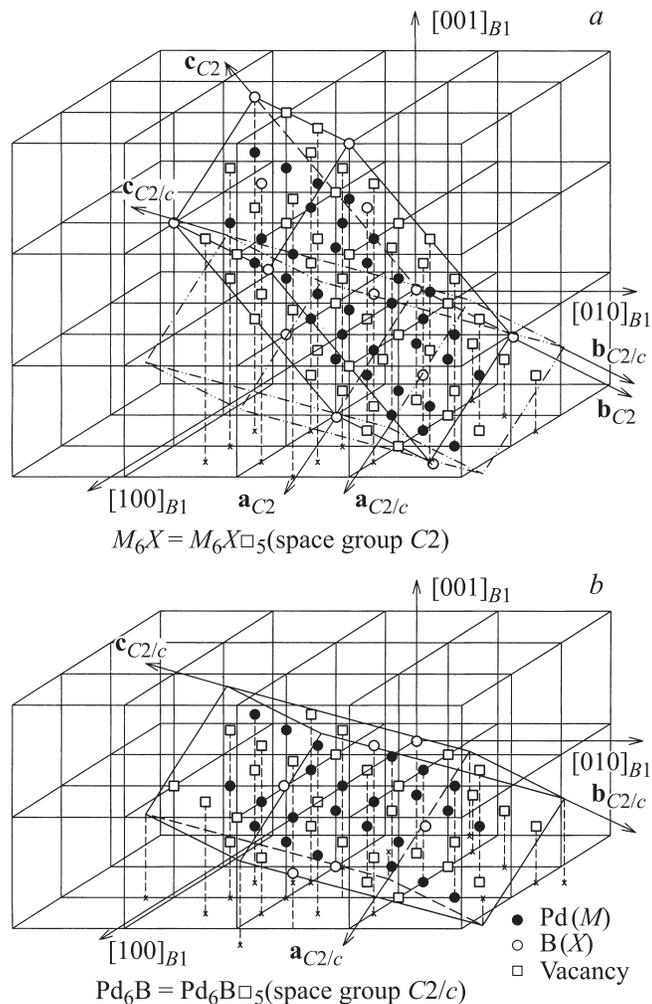


Рис. 1. Положение элементарных ячеек моноклинной (пр. гр. $C2$) сверхструктуры M_6X (a) и моноклинной (пр. гр. $C2/c$) сверхструктуры Pd_6B (b) в решетке со структурой $B1$. На части a штрихпунктирными линиями дополнительно показан контур элементарной ячейки сверхструктуры Pd_6B с моноклинной (пр. гр. $C2/c$) симметрией. Начало координат $(0\ 0\ 0)_{C2/c}$ моноклинной сверхструктуры Pd_6B имеет кубические координаты $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})_{B1}$, т.е. смещено относительно начала координат $(0\ 0\ 0)_{B1} \equiv (0\ 0\ 0)_{C2}$ моноклинной ячейки сверхструктуры M_6X на вектор $\{\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\}_{B1}$. Видно, что разные элементарные ячейки выбраны в одной и той же упорядоченной кристаллической структуре. Вертикальными штриховыми линиями показаны проекции (изображенные крестиками) атомов и вакансий, а также вершин элементарных ячеек на плоскость $(x\ y\ 0)_{B1}$.

На рис. 1, a показано положение элементарной ячейки ранее определенной моноклинной (пр. гр. $C2$) сверхструктуры M_6X и контур элементарной ячейки моноклинной (пр. гр. $C2/c$) фазы Pd_6B . На рис. 1, b показано размещение атомов и вакансий в элементарной ячейке моноклинной (пр. гр. $C2/c$) фазы Pd_6B ($Pd_6B\Box_5$ или в общем виде $M_6X\Box_5$). В соответствии с рис. 1 начало координат $(0\ 0\ 0)_{C2/c}$ этой сверхструктуры

имеет кубические координаты $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})_{B1}$, т.е. смещено относительно начала координат $(0\ 0\ 0)_{B1} \equiv (0\ 0\ 0)_{C2}$ моноклинной (пр. гр. $C2$) ячейки сверхструктуры M_6X на вектор $\{\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\}_{B1}$. Для удобства изображения направления осей $b_{C2/c}$ и $c_{C2/c}$ выбраны противоположными направлениям этих же осей в [3,4]. Координаты атомов и вакансий в идеальной моноклинной сверхструктуре Pd_6B ($Pd_6B\Box_5$) даны в таблице. В соответствии с рис. 1 моноклинные координаты $(x_{C2/c}, y_{C2/c}, z_{C2/c})$ преобразуются в кубические координаты (x_1, y_1, z_1) по следующим соотношениям: $x_1 = x_{C2/c}/2 + 3y_{C2/c}/2 + 3z_{C2/c} - 1/2$, $y_1 = -x_{C2/c}/2 + 3y_{C2/c}/2 - 3z_{C2/c}/2 + 1/4$ и $z_1 = -x_{C2/c} + z_{C2/c} - 1/4$. Элементарная ячейка моноклинной сверхструктуры включает четыре формульные единицы Pd_6B .

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 $PdBy-Pd_6B$. Векторы трансляции элементарной ячейки идеальной моноклинной (пр. гр. $C2/c$) фазы Pd_6B в базисной решетке со структурой $B1$ имеют вид $a_{C2/c} = \{\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \bar{1}\}_{B1}$, $b_{C2/c} = \{\frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ 0\}_{B1}$, $c_{C2/c} = \{\frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ 1\}_{B1}$. Базисные векторы b_i^* ($b_1^* \equiv a_{C2/c}^*$, $b_2^* \equiv b_{C2/c}^*$, $b_3^* \equiv c_{C2/c}^*$) обратной решетки определяются через трансляционные векторы a_i ($a_1 \equiv a_{C2/c}$, $a_2 \equiv b_{C2/c}$, $a_3 \equiv c_{C2/c}$) элементарной ячейки по обычной формуле $b_i^* = 2\pi \frac{a_j \times a_k}{a_i(a_j \times a_k)}$, где $i, j, k = 1, 2, 3$. Согласно расчету, векторы обратной решетки моноклинной (пр. гр. $C2/c$) сверхструктуры Pd_6B равны $a_{C2/c}^* = \frac{1}{4}\langle 1\ \bar{1}\ \bar{3} \rangle$, $b_{C2/c}^* = \frac{1}{3}\langle \bar{1}\ \bar{1}\ 0 \rangle$ и $c_{C2/c}^* = \frac{1}{4}\langle 1\ \bar{1}\ 1 \rangle$.

Комбинации найденных сверхструктурных векторов и трансляции этих векторов, т.е. всех сверхструктурных узлов обратной решетки моноклинной (пр. гр. $C2/c$) фазы Pd_6B , показывают, что зона Бриллюэна неупорядоченной ГЦК-решетки включает девять векторов: $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}) = 2c_{C2/c}^*$, $(\frac{2}{3}\ \frac{2}{3}\ 0) = -2b_{C2/c}^*$, $(\frac{2}{3}\ \frac{2}{3}\ 0) = 2b_{C2/c}^*$, $(\frac{1}{6}\ -\frac{5}{6}\ -\frac{3}{6}) = (a_{C2/c}^* + b_{C2/c}^* + c_{C2/c}^*)$, $(\frac{1}{6}\ \frac{5}{6}\ \frac{3}{6}) = (-a_{C2/c}^* - b_{C2/c}^* - c_{C2/c}^*)$, $(\frac{7}{12}\ \frac{1}{12}\ \frac{9}{12}) = (-a_{C2/c}^* + b_{C2/c}^*)$, $(\frac{7}{12}\ \frac{1}{12}\ \frac{9}{12}) = (a_{C2/c}^* - b_{C2/c}^*)$, $(\frac{1}{2}\ \frac{7}{12}\ \frac{9}{12}) = (a_{C2/c}^* + b_{C2/c}^*)$ и $(\frac{1}{12}\ \frac{7}{12}\ \frac{9}{12}) = (-a_{C2/c}^* - b_{C2/c}^*)$. Эти векторы соответствуют девяти лучам $k_9^{(3)} = b_2/2$, $k_4^{(1)} = (b_1 + b_2 + 2b_3)/3$, $k_4^{(2)} = -k_4^{(1)}$, $k_3^{(3)} = -(4b_1 + b_2 + 2b_3)/6$, $k_3^{(4)} = -k_3^{(3)}$, $k_0^{(4)} = (4b_1 + b_2 - 4b_3)/12$, $k_0^{(28)} = -k_0^{(4)}$, $k_0^{(13)} = -(8b_1 + 5b_2 + 4b_3)/12$ и $k_0^{(37)} = -k_0^{(13)}$, принадлежащих лифшицевской звезде $\{k_9\}$, нелифшицевским звездам $\{k_4\}$ с $\mu_4 = 1/3$ и $\{k_3\}$ с $\mu_3 = 1/6$ и нелифшицевской звезде $\{k_0\}$ 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 $\{k_s\}$ волновых векторов и их лучей $k_s^{(j)}$ даны в соответствии с [1,2,11]; $b_1 = (\bar{1}\ 1\ 1)$, $b_2 = (1\ \bar{1}\ 1)$ и $b_3 = (1\ 1\ \bar{1})$ — структурные векторы обратной решетки базисной ГЦК-решетки в единицах $2\pi/a$). Эти девять сверхструктурных векторов входят в канал фазового

Моноклинная (пр. гр. № 15 — $C2/c$ ($C12/c1$) — C_{2h}^6) сверхструктура Pd_6B , $Z = 4$: $\mathbf{a}_{C2/c} = \frac{1}{2}(1 \bar{1} \bar{2})_{B1}$, $\mathbf{b}_{C2/c} = \frac{1}{2}(3 \ 3 \ 0)_{B1}$, $\mathbf{c}_{C2/c} = \frac{1}{2}(3 \ \bar{3} \ 2)_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в базисной неупорядоченной структуре $B1$ (по рис. 1)			Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		x/a_{B1}	y/a_{B1}	z/a_{B1}	$x/a_{C2/c}$	$y/a_{C2/c}$	$z/c_{C2/c}$	
B1 (вакансия □)	особая 4(c)	0	1/2	-1/2	1/4	1/4	0	$n_1 = y - \eta_9/6 - \eta_4/6 + \eta_3/6$ $n_2 = y + \eta_9/6 + \eta_4/12 + \eta_3/12 - \eta_0/2$ $n_3 = y + \eta_9/6 - \eta_4/6 - \eta_3/6$ $n_4 = y - \eta_9/6 + \eta_4/12 - \eta_3/12$ $n_5 = y + \eta_9/6 + \eta_4/12 + \eta_3/12 + \eta_0/2$
B2 (вакансия □)	особая 4(e)	1/2	1/2	0	0	5/12	1/4	
B3 (вакансия □)	особая 4(e)	1	1	0	0	3/4	1/4	
B4 (вакансия □)	общая 8(f)	1/2	1	-1/2	1/4	7/12	0	
B5	особая 4(e)	0	0	0	0	1/12	1/4	
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	

перехода, связанный с образованием обсуждаемой моноклинной (пр. гр. $C2/c$) сверхструктуры Pd_6B ($Pd_6B\Box_5$) (рис. 2).

Заметим, что векторы трансляции моноклинной (пр. гр. $C2$) сверхструктуры M_6X_5 , предложенной авторами [12,13] для упорядоченной фазы V_6C_5 на основе данных по дифракции электронов и нейтронов, и инверсной ей фазы M_6X равны $\mathbf{a}_{C2} = \{\frac{1}{2} \ -\frac{1}{2} \ -1\}_{B1}$, $\mathbf{b}_{C2} = \{\frac{3}{2} \ \frac{3}{2} \ 0\}_{B1}$, $\mathbf{c}_{C2} = \{1 \ \bar{1} \ 2\}_{B1}$ [5]. Как видно из рис. 1, векторы трансляции элементарной ячейки моноклинной (пр. гр. $C2/c$) фазы Pd_6B 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 фор-

мулы $\mathbf{b}_i^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$ относительно сложения и вычитания строк сверхструктурные векторы обратной решетки моноклинной (пр. гр. $C2/c$) фазы Pd_6B тоже совпадают или являются комбинациями векторов обратной решетки моноклинной (пр. гр. $C2$) фазы M_6X : $\mathbf{a}_{C2/c}^* = \mathbf{a}_{C2}^* - \mathbf{c}_{C2}^*$, $\mathbf{b}_{C2/c}^* = \mathbf{b}_{C2}^*$ и $\mathbf{c}_{C2/c}^* = \mathbf{c}_{C2}^*$. Ясно, что каналы перехода беспорядок–порядок, по которым образуются, с одной стороны, моноклинная (пр. гр. $C2/c$) фаза Pd_6B и, с другой стороны, моноклинная (пр. гр. $C2$) сверхструктура M_6X_5 [1,5,6,10] и инверсная ей сверхструктура M_6X с той же пространственной группой $C2$, одинаковы. Таким образом, из определения канала перехода беспорядок–порядок $Pd_{B_y} \rightarrow Pd_6B$ следует, что обнаруженную в [3,4] сверхструктуру Pd_6B можно отнести и к пространственной группе $C2$. Действительно, из рис. 1 видно, что разные элементарные ячейки выбраны в одной и той же упорядоченной кристаллической структуре.

Найденный канал перехода беспорядок–порядок для обсуждаемой сверхструктуры Pd_6B позволяет рассчитать картины электронной дифракции и сопоставить их с экспериментальными картинками, приведенными в [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_6B абсолютно одинаковы, поскольку эти сверхструктуры образуются по одинаковым каналам перехода беспорядок–порядок. Иначе говоря, электронная дифракция не позволяет различить эти две моноклинные сверхструктуры. Ранее [10] 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 $(121)_{fcc}^*$ обратной решетки этого моноклинного кристалла (см. рис. 5 в [10]). В работах [3,4] приведена экспериментальная картина электронной дифракции для этого же сечения обратной решетки фазы Pd_6B . Экспериментальная [3,4] и теоретически рассчитанная [10]

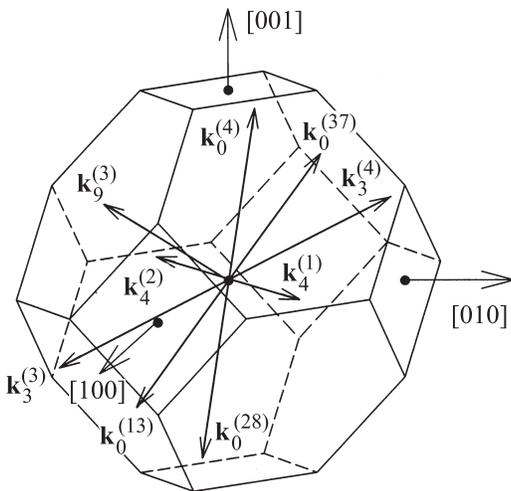


Рис. 2. Сверхструктурные векторы обратной решетки моноклинной (пр. гр. $C2/c$) упорядоченной фазы Pd_6B , входящие в канал фазового перехода беспорядок–порядок $Pd_{B_y} - Pd_6B$, и их положение в первой зоне Бриллюэна ГЦК-решетки. По такому же каналу перехода образуется моноклинная (пр. гр. $C2$) сверхструктура типа M_6X .

картины электронной дифракции полностью совпадают. Поэтому сделанный в [3,4] вывод о пространственной группе $C2/c$ моноклинной сверхструктуры Pd₆B 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 $\mathbf{r} = (x_1, y_1, z_1)$ упорядочивающейся решетки Изинга. В случае твердого раствора Pd₆B_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 [14]. Волновыми векторами этих волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок—порядок [1,2,15]. В методе статических концентрационных волн [14] функция распределения $n(\mathbf{r})$ имеет вид

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

где y — доля узлов, занятых атомами данного сорта в упорядочивающейся подрешетке, величина $\frac{1}{2} \eta_s \gamma_s [\exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})] \equiv \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r})$ есть стоячая плоская статическая концентрационная волна, порождаемая сверхструктурным вектором $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезды $\{\mathbf{k}_s\}$, η_s — параметр дальнего порядка, соответствующий звезде $\{\mathbf{k}_s\}$, $\eta_s \gamma_s$ и $\varphi_s^{(j)}$ — амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны соответственно. 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 (1) следует вести только по неэквивалентным сверхструктурным векторам первой зоны Бриллюэна.

С учетом (1) и найденного канала перехода функция распределения атомов бора в моноклинной (пр. гр. $C2/c$) сверхструктуре Pd₆B зависит от четырех параметров дальнего порядка η_9 , η_4 , η_3 и η_0 , соответствующих звездам $\{\mathbf{k}_9\}$, $\{\mathbf{k}_4\}$, $\{\mathbf{k}_3\}$ и $\{\mathbf{k}_0\}$, и имеет вид

$$\begin{aligned} n(x_1, y_1, z_1) = & y + (\eta_9/6) \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] \\ & + (\eta_4/12) \{ \cos[4\pi(x_1 + y_1)/3] - (\sqrt{3}) \sin[4\pi(x_1 + y_1)/3] \} \\ & + (\eta_3/12) \{ \cos[\pi(x_1 - 5y_1 - 3z_1)/3] - (\sqrt{3}) \sin[\pi(x_1 - 5y_1 - 3z_1)/3] \} \\ & + (\eta_0/12) \{ 3 \cos[\pi(x_1 + 7y_1 + 9z_1)/6] - (\sqrt{3}) \sin[\pi(x_1 + 7y_1 + 9z_1)/6] + 3 \cos[\pi(7x_1 + y_1 - 9z_1)/6] - (\sqrt{3}) \sin[\pi(7x_1 + y_1 - 9z_1)/6] \}. \end{aligned} \quad (2)$$

Функция распределения (2), описывающая моноклинную сверхструктуру Pd₆B, на всех узлах базисной неметаллической ГЦК-подрешетки принимает пять разных значений n_1, n_2, n_3, n_4 и n_5 (см. таблицу). Это означает, что неметаллическая подрешетка неупорядоченного твердого раствора Pd₆B_y при описываемом упорядочении разбивается на пять неэквивалентных подрешеток, различающихся вероятностями n_1, n_2, n_4 и n_5 заполнения их узлов атомами В. Для идеальной сверхструктуры Pd₆B 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 Pd₆B, 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 моноклинно упорядоченных фаз типа Pd₆B, 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 же каналов перехода и функции распределения означает, что для фазы Pd₆B 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 быть произведен различными способами и неоднозначен [16]. 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 [17–19]. Однако в [16,20] 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 Pd₆B включает четыре элемента (операции) симметрии — повороты h_1, h_4, h_{25} и h_{28} , а в точечную группу $m\bar{3}m$ (O_h) базисной кубической неупорядоченной фазы Pd₆B_y входят 48 элементов h_1-h_{48} [1,2,11], поэтому поворотное понижение сим-

метрии равно 12. Понижение трансляционной симметрии равно отношению объемов или отношению числа узлов элементарных ячеек упорядоченной и неупорядоченной фаз. Объем элементарной ячейки фазы Pd_6B в 6 раз больше объема ячейки неупорядоченной фазы PdB_y , и понижение трансляционной симметрии равно 6. Общее понижение симметрии есть произведение поворотного и трансляционного понижений симметрии. Поэтому в переходе PdB_y (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) \rightarrow Pd_6B (пр. гр. $C2/c$) 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.

Точечная группа симметрии 2 (C_2) 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_6B является более высокосимметричной. С учетом этого можно полагать, что предложенная авторами [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 $C2$, и экспериментально определенные в [12,13] моноклинные (пр. гр. $C2$) сверхструктуры M_6X_5 , позднее описанные в обзорах [1,2,5,6,15], 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 $n(x_1, y_1, z_1)_{\text{inv}}$ неметаллических атомов X равна $[1 - n(x_1, y_1, z_1)]$ и имеет вид

$$\begin{aligned} n(x_1, y_1, z_1)_{\text{inv}} = & (1 - y) - (\eta_9/6)\cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] \\ & - (\eta_4/12)\{\cos[4\pi(x_1 + y_1)/3] - (\sqrt{3})\sin[4\pi(x_1 + y_1)/3]\} \\ & - (\eta_3/12)\{\cos[\pi(x_1 - 5y_1 - 3z_1)/3] - (\sqrt{3})\sin[\pi(x_1 - \\ & - 5y_1 - 3z_1)/3]\} - (\eta_0/12)\{\cos[\pi(x_1 + 7y_1 + 9z_1)/6] \\ & - (\sqrt{3})\sin[\pi(x_1 + 7y_1 + 9z_1)/6] + 3\cos[\pi(7x_1 + y_1 \\ & - 9z_1)/6] - (\sqrt{3})\sin[\pi(7x_1 + y_1 - 9z_1)/6]\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Именно такая функция распределения была рассчитана ранее [1,2,5,6,15] для моноклинной (пр. гр. $C2$) сверхструктуры M_6X_5 . Для идеальных сверхструктур M_6X_5 в функции распределения (3) величина $(1 - y) = y_{\text{inv}}$ есть относительное содержание неметаллических атомов X , равное 5/6.

В моноклинных (пр. гр. $C2/c$) сверхструктуре M_6X и инверсной ей сверхструктуре M_6X_5 любой нематаллический атом X находится в ближайшем окружении шести металлических атомов M . В случае сверхструктуры Pd_6B 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

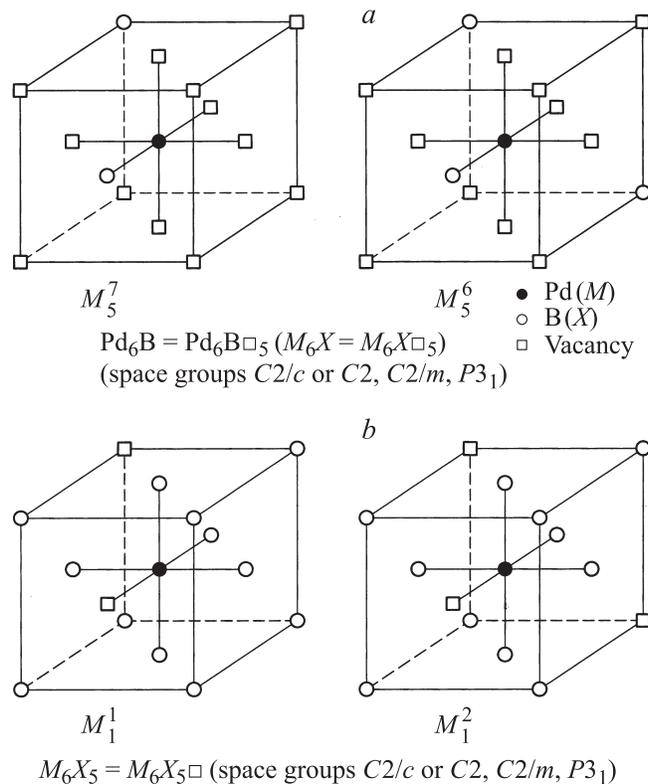


Рис. 3. Ближайшее окружение атомов металла M узлами нематаллической подрешетки в первой и второй координационных сферах сверхструктур Pd_6B (M_6X) и инверсных сверхструктур типа M_6X_5 : позиции M_5^7 и M_5^6 для сверхструктур типа M_6X (а) и позиции M_1^1 и M_1^2 для сверхструктур типа M_6X_5 (б). В 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 .

металла, то в полностью упорядоченной структуре M_6X (Pd_6B) для них имеются два типа позиций ближайшего окружения узлами нематаллической подрешетки. 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 координационной сферах) и M_5^6 (атом металла с пятью вакансиями в первой и шестью вакансиями во второй координационной сферах); 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. 3, а).

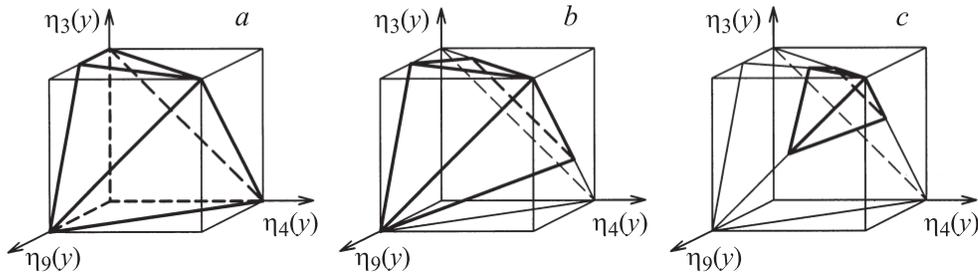


Рис. 4. Трехмерные сечения четырехмерной области допустимых значений параметров дальнего порядка для моноклинной (пр. гр. $C2/c$) упорядоченной структуры Pd₆B. a — $0 \leq \eta_0 \leq (1/3)\eta_0^{\max}(y)$, b — $\eta_0 = (2/3)\eta_0^{\max}(y)$, c — $\eta_0 = (5/6)\eta_0^{\max}(y)$.

В инверсных сверхструктурах типа M_6X_5 (пр. гр. $C2/c$ или $C2$, $C2/m$, $P3_1$) тоже имеются два типа позиций ближайшего окружения атомов металла узлами неметаллической подрешетки: 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. 3, b).

Образование обсуждаемой сверхструктуры Pd₆B происходит с искажением симметрии по четырем неприводимым представлениям. Ясно, что фазовый переход PdBy → Pd₆B не удовлетворяет теоретико-групповому критерию Ландау для фазовых переходов второго рода и реализуется по механизму перехода первого рода. Это согласуется с данными [3,4].

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 X . Ранее [1,15] 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 η 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 $n_1^{(d)} = y - \eta/2t$ и $n_2^{(d)} = y + (2t-1)\eta/2t$, 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 0 до 1. 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 η_s . Но условие (6) не учитывает физических ограничений, накладываемых на значения функции распределения, описываемой несколькими параметрами η_s . Для определения допустимой области изменения того или иного параметра дальнего порядка нужно следить, чтобы значения функции распределения лежали между 0 и 1. 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 Pd₆B ($M_{2t}X$, $t = 3$) является четырехмерной и согласно расчету описывается системой неравенств

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

На рис. 4 показаны трехмерные сечения четырехмерного многогранника допустимых значений параметров дальнего порядка, соответствующего моноклинной (пр. гр. $C2/c$) сверхструктуре Pd₆B.

При $0 \leq \eta_0 \leq (1/3)\eta_0^{\max}(y)$ область допустимых значений не изменяется (рис. 4, *a*); при увеличении η_0 от $(1/3)\eta_0^{\max}(y)$ до $\eta_0^{\max}(y)$ она сокращается (рис. 4, *b, c*) и при достижении $\eta_0^{\max}(y)$ вырождается в точку $\eta_9^{\max}(y) = \eta_4^{\max}(y) = \eta_3^{\max}(y) = \eta_0^{\max}(y)$.

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.

Список литературы

- [1] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides. Springer, Berlin—Heidelberg—N.Y.—London (2001). 607 p.
- [2] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [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). 107 p.
- [4] T.G. Berger, A. Leineweber, E.J. Mittemeijer, C. Sarbu, V. Duppel, P. Fischer. Z. Kristallogr. **221**, 450 (2006).
- [5] A.I. Gusev, A.A. Rempel. J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 5011 (1987).
- [6] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Status Solidi 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. Alqasmi, H. Brodowsky, H.-J. Schaller. Z. Metallkunde **73**, 331 (1982).
- [9] M. Beck, M. Ellner, E.J. Mittemeijer. Z. Kristallogr. **216**, 591 (2001).
- [10] А.И. Гусев. ЖЭТФ **136**, 486 (2009).
- [11] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986). 368 с.
- [12] J. Billingham, P.S. Bell, M.H. Lewis. Phil. Mag. **25**, 661 (1972).
- [13] И. Каримов, Ф. Файзуллаев, М. Каланов, А. Эмиралиев, В.С. Полищук. Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук **4**, 74 (1976).
- [14] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [15] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. УрО РАН, Екатеринбург (2001). 580 с.
- [16] Б.К. Вайнштейн. Современная кристаллография. Наука, М. (1979). Т. 1. С. 182.
- [17] V. Delaunay. Изв. АН СССР. VII сер. Отд-ние мат. и естеств. наук **5**, 641 (1933).
- [18] V. Delaunay. Z. Kristallogr. **84**, 109 (1933).
- [19] V. Delaunay. Изв. АН СССР. VII сер. Отд-ние мат. и естеств. наук **6**, 793 (1934).
- [20] A.L. Patterson, W.E. Lowe. Acta Cryst. **10**, 111 (1957).