

Определение вероятности существования парных взаимодействий при образовании в нестехиометрических соединениях MX_y сверхструктур $M_{2t}X_{2t-1}$

© А.С. Курлов, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 8 июня 2009 г.)

Предложен аналитический метод расчета вероятностей $P_i^{(2)(s)}$ существования парных взаимодействий $X-X$, $X-\square$ и $\square-\square$ в неметаллической подрешетке сверхструктур $M_{2t}X_{2t-1}$, образующихся в сильно нестехиометрических соединениях MX_y ($MX_y\square_{1-y}$) и $M_2X_{y'}$ ($MX_{y'/2}\square_{1-y'/2}$) с высоким содержанием структурных вакансий \square . Для всех известных сверхструктур $M_{2t}X_{2t-1}$ найдены основные характеристики, необходимые для количественного определения вероятностей $P_i^{(2)(s)}$ как функций состава, степени дальнего порядка, симметрии и типа сверхструктуры.

Работа поддержана междисциплинарным проектом „Ближний и дальний порядок в нестехиометрических карбидах, карбогидридах и оксидах переходных металлов“ Уральского отделения РАН и проектами РФФИ № 10-03-00023а и 10-03-96025р_урал.

Соединения, в которых число узлов той или иной кристаллической подрешетки превышает число размещенных на них атомов, являются нестехиометрическими, а незаполненные узлы представляют собой структурные вакансии \square . Среди множества нестехиометрических соединений наиболее интересны сильно нестехиометрические соединения MX_y ($MX_y\square_{1-y}$) и $M_2X_{y'}$ ($MX_{y'/2}\square_{1-y'/2}$), в которых содержание структурных вакансий может достигать 30–50 ат.%, что обеспечивает взаимодействие вакансий между собой [1].

Высокая концентрация структурных вакансий \square в неметаллической подрешетке является предпосылкой атомно-вакансионного упорядочения сильно нестехиометрических соединений с образованием многочисленных сверхрешеток $M_{2t}X_{2t-1}$ ($t = 1, 1.5, 2, 3, 4$) [2–4]. Для описания структурных фазовых превращений беспорядок–порядок в сильно нестехиометрических соединениях внедрения $MX_y\square_{1-y}$ и $MX_{y'/2}\square_{1-y'/2}$, где раствор замещения образуют неметаллические атомы внедрения X и структурные вакансии \square , в работах [5–10] предложен и развит метод функционала параметров порядка (OPF — order-parameter functional method). Этот метод позволяет качественно и количественно описывать атомное упорядочение и сочетает особенности метода вариации кластеров [11–14], точно учитывающего взаимодействие частиц внутри кластера и их многочастичные корреляции, и метода статических концентрационных волн [15], дающего возможность учесть симметрию решетки.

В OPF-методе кристалл рассматривается как совокупность фигур s с различными конфигурациями i , каждой из которых соответствуют определенные значения вероятности $P_i^{(s)}$ и энергии $\varepsilon_i^{(s)}$. Благодаря этому конфигурационная энергия E решетки упорядочивающегося кристалла является алгебраической суммой ве-

личин $\lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} \varepsilon_i^{(s)}$, пропорциональных вероятностям $P_i^{(s)}$ кластеров ($\lambda_i^{(s)}$ — число эквивалентных конфигураций i фигуры s или мультиплетность i -конфигурации), т. е. $E = N \sum_s y^{(s)} \sum_{i \in s} \varepsilon_i^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)}$ ($y^{(s)}$ — коэффициенты пере-оценки, позволяющие избежать переучета узлов решетки из-за перекрытия разных фигур s). Вероятности $P_i^{(s)}$ существования любых фигур в OPF-методе не являются независимыми переменными, как в методе вариации кластеров, а выражаются через параметры дальнего порядка с помощью одночастичной функции распределения $n(\mathbf{r})$. Эта функция является вероятностью обнаружения атома данного сорта на узле $\mathbf{r} = (x_1, y_1, z_1)$ упорядочивающейся решетки или подрешетки. В методе статических концентрационных волн [15] функция распределения выражается через долю узлов y , занятых атомами данного сорта в упорядочивающейся подрешетке, и суперпозицию статических концентрационных волн

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

где $\mathbf{k}_s^{(j)}$ — сверхструктурный вектор звезды $\{\mathbf{k}_s\}$, порождающий статическую концентрационную волну $\frac{1}{2} \eta_s \gamma_s [\exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})]$; $\eta_s \gamma_s$ и $\varphi_s^{(j)}$ — амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны соответственно. Каждой звезде волнового вектора $\{\mathbf{k}_s\}$ соответствует параметр дальнего порядка η_s . На узлах \mathbf{r} , расположенных в кристаллографически эквивалентных позициях, функция $n(\mathbf{r})$ принимает одно и то же значение.

Конфигурационная энтропия в OPF-методе тоже выражается через функцию распределения: $S_c = -k_B$

$\times \sum_r \sum_{v=\alpha}^r n_v(\mathbf{r}) \ln n_v(\mathbf{r})$, причем суммирование ведется по всем узлам \mathbf{r} упорядочивающейся решетки и по всем сортам v взаимозамещаемых атомов (или атомов и вакансий, как в случае нестехиометрических соединений).

Таким образом, в результате представления вероятностей кластеров и конфигурационной энтропии с помощью функции распределения $n(\mathbf{r})$ число независимых переменных, по которым минимизируется свободная энергия $F(y, \eta, T) = E(y, \eta, T) - TS_c(y, \eta)$, совпадает с числом параметров дальнего порядка.

Согласно [1,7,9], вероятность $P_i^{(s)}$ существования i -конфигурации фигуры s равна

$$P_i^{(s)} = \frac{1}{x^{(s)} \lambda_i^{(s)}} \sum_{\varphi=1}^{x^{(s)}} \frac{1}{\Phi} \sum_{f=1}^M g_f \sum_{k=1}^{\lambda_i^{(s)}} \prod_{l=1}^{R^{(s)}} n_{v_{ikl}}(\mathbf{r}_{\varphi f}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi l}^{(s)}), \quad (2)$$

где Φ — число узлов упорядочивающейся решетки, входящих в элементарную ячейку сверхструктуры; $R^{(s)}$ — число узлов, входящих в фигуру типа s ; $x^{(s)}$ — величина, показывающая, во сколько раз количество фигур s больше числа узлов в упорядочивающейся решетке; g_f — кратность неэквивалентных позиций ($\sum_{f=1}^M g_f = \Phi$); M — число неэквивалентных позиций узлов фигуры s ; $n_{v_{ikl}}(\mathbf{r}_{\varphi f}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi l}^{(s)})$ — значение функции распределения атомов сорта v на узле l , имеющем координаты $(\mathbf{r}_{\varphi f}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi l}^{(s)})$ и принадлежащем i -конфигурации фигуры s , которая находится в положении k из $\lambda_i^{(s)}$ возможных для этой конфигурации эквивалентных положений.

В [1] показано, что для кристалла в равновесном состоянии все значения функции распределения вырождаются в два значения. Это всегда выполняется для упорядоченных структур, описываемых одним параметром дальнего порядка. Для сверхструктур, описываемых более чем одним параметром дальнего порядка, условием вырождения функции $n(\mathbf{r})$ является равенство параметров дальнего порядка. Таким образом, в условиях равновесия любая функция распределения $n(\mathbf{r})$ на всем множестве узлов упорядоченной решетки сверхструктур $M_{2t}X_{2t-1}$, образующихся в соединениях MX_y , принимает два значения

$$\left. \begin{aligned} n_1^{(d)} &= y - \eta(2t - 1)/2t \\ n_2^{(d)} &= y + \eta/2t \end{aligned} \right\}, \quad (3)$$

где $n_1^{(d)}$ — вероятность обнаружения атома внедрения X на узле вакансионной подрешетки, а $n_2^{(d)}$ — вероятность обнаружения атома внедрения на узле подрешетки атомов внедрения упорядоченной структуры $M_{2t}X_{2t-1}$. Согласно [1,7], в условиях равновесия (т.е. при равенстве параметров дальнего порядка) свободная энергия нестехиометрического соединения MX_y с любой степенью

порядка описывается выражением

$$F(y, \eta, T) = F_0(T) + y' F_1(T) + P_0^{(2)} F_2(T) - TS_c(y, \eta), \quad (4)$$

где $P_0^{(2)} \equiv P_0^{(2)(s)}$ есть вероятность образования комплектной парной связи $X-X$ (комплектной пары) в границах фигуры s , а конфигурационная энтропия $S_c(y, \eta)$ зависит только от двух значений функции распределения

$$\begin{aligned} S_c(y, \eta) &= -(k_B/2t) \{ n_1^{(d)} \ln n_1^{(d)} + (1 - n_1^{(d)}) \ln(1 - n_1^{(d)}) \\ &+ (2t - 1) [n_2^{(d)} \ln n_2^{(d)} + (1 - n_2^{(d)}) \ln(1 - n_2^{(d)})] \}. \end{aligned} \quad (5)$$

Аналитическое определение вероятностей $P_i^{(s)}$, в том числе $P_0^{(2)}$, является одной из основных операций ОРФ-метода, однако практическое использование выражения (2) для этой цели вызывает затруднения. В связи с этим в настоящей работе получено более простое аналитическое выражение для расчета вероятностей $P_0^{(2)}$, $P_1^{(2)}$ и $P_2^{(2)}$ существования парных взаимодействий $X-X$, $X-\square$ и $\square-\square$ соответственно.

Анализ сверхструктур $M_{2t}X_{2t-1}$, где $t = 1, 1.5, 2, 3$ и 4 , имеющих разную симметрию и образующихся в нестехиометрических соединениях MX_y , позволил авторам [1] предложить эмпирическую формулу для вычисления вероятности $P_0^{(2)}$ комплектной пары

$$P_0^{(2)} \equiv P_0^{(2)(s)} = y^2 - a^{(s)} \eta^2 / 4t^2, \quad (6)$$

где коэффициент $a^{(s)}$ зависит от симметрии и типа упорядоченной фазы, а также от размера и формы базисного кластера [16]. Аналогично вероятности парных связей $X-\square$ и $\square-\square$ равны

$$P_1^{(2)} \equiv P_1^{(2)(s)} = y(1 - y) + a^{(s)} \eta^2 / 4t^2 \quad (7)$$

и

$$P_2^{(2)} \equiv P_2^{(2)(s)} = (1 - y)^2 - a^{(s)} \eta^2 / 4t^2. \quad (8)$$

Как видно из формул (6)–(8), при известных величинах y и t , т.е. составе нестехиометрического соединения MX_y и типе образующейся сверхструктуры $M_{2t}X_{2t-1}$, коэффициент $a^{(s)}$ определяет величины вероятностей $P_i^{(2)(s)}$ (мультиплетности $\lambda_0^{(2)} = 1$, $\lambda_1^{(2)} = 2$ и $\lambda_2^{(2)} = 1$).

Найдем коэффициент $a^{(s)}$ в аналитическом виде. Формулу для вероятности комплектной пары как подфигуры базисного кластера можно получить, используя введенное в работах [17,18] понятие о сверхструктурном ближнем порядке.

Сверхструктурный ближний порядок — часть ближнего порядка, непосредственно обусловленная наличием дальнего порядка. При отсутствии корреляций в расположении атомов вероятность обнаружения атома внедрения X (или атома A) в j -й координационной сфере, построенной вокруг атома X соединения MX_y (или атома A твердого раствора A_yB_{1-y}), упорядоченного по типу $M_{2t}X_{2t-1}$ (или $A_{2t-1}B$), определяется только сверхструктурным ближним порядком

$$P_{X(X)j} = P_{A(A)j} = y + \alpha_j(y, \eta)(1 - y). \quad (9)$$

Выберем в решетке базисный кластер s , включающий $R^{(s)}$ узлов упорядочивающейся подрешетки и удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к базисной кластерной фигуре в методах вариации кластеров [11,13] и функционала параметров порядка [1,3,7,10]. В кластере s узлы упорядочивающейся решетки и расположенные на них атомы находятся на разных расстояниях друг от друга, т.е. в различных координационных сферах от первой до j -й. Пусть $z_j^{(s)}$ — число узлов базисного кластера s , входящих в j -ю координационную сферу произвольного узла. Вероятность $P_{X(X)}^{aver}$, которая является средней в границах кластера s , можно найти последовательным усреднением по координационным сферам j кластера s

$$P_{X(X)}^{aver} = \left(\sum_j z_j^{(s)} P_{X(X)j} \right) / \sum_j z_j^{(s)}. \quad (10)$$

Подставляя в (10) значение $P_{X(X)}$ из (9), получим

$$P_{X(X)}^{aver} = y + (1-y) \sum_j z_j^{(s)} \alpha_j(y, \eta) / \sum_j z_j^{(s)}. \quad (11)$$

Найдем вероятность $P_0^{(2)(s)}$ существования комплектной парной связи $X-X$ в границах кластера s . Соседние кластеры перекрываются друг с другом по парным связям, поэтому парная связь в j -й координационной сфере может принадлежать сразу нескольким кластерам. Для того чтобы избежать переоценки числа парных связей, введем коэффициент перекрывания $f_j^{(2)(s)}$, равный единице, деленной на число кластеров, в которые входит данная связь. Любой узел базисного кластера образует с узлами j -й координационной сферы $z_j^{(s)} f_j^{(2)(s)}$ парных связей и $\sum_j z_j^{(s)} f_j^{(2)(s)}$ парных связей с узлами всех координационных сфер базисного кластера от 1-й до j -й. Для соединения MX_y вероятность заполнения атомом внедрения X узла, являющегося центром j -й координационной сферы, равна y . В соответствии с этим вероятность $P_0^{(2)(s)}$ равна $y P_{X(X)}^{aver} f_j^{(2)(s)}$ или с учетом (11)

$$P_0^{(2)(s)} = y^2 + y(1-y) \frac{\sum_j z_j^{(s)} \alpha_j(y, \eta) f_j^{(2)(s)}}{\sum_j z_j^{(s)} f_j^{(2)(s)}}. \quad (12)$$

Параметр сверхструктурного ближнего порядка $\alpha_j(y, \eta)$ в j -й координационной сфере сверхструктуры $M_{2t}X_{2t-1}(A_{2t-1}B)$ описывается [17] формулой

$$\alpha_j(y, \eta) = -\frac{1}{y(1-y)} \frac{\eta^2}{4t^2} \left[1 - 2t \frac{\sum_f g_{(1f)} m_{2(1f)}^{(j)}}{\sum_f g_{(1f)}} \right], \quad (13)$$

где $m_{2(1f)}^{(j)}$ — относительное число занятых узлов в j -й координационной сфере, центром которой является вакантный узел, который может находиться в одной или нескольких неэквивалентных кристаллографических позициях $(1f)$, имеющих кратность $g_{(1f)}$. При

$y = y_{st} \equiv (2t - 1)/2t$ и $\eta = \eta_{max} = 1$ из формулы (13) следует, что

$$m_{21}^{(j)} \equiv m_{2(1f)}^{(j)} = y_{st} [1 - \alpha(y_{st}, \eta_{max})]. \quad (14)$$

С учетом формулы (13) для $\alpha_j(y, \eta)$ вероятность комплектной пары равна

$$P_0^{(2)(s)} = y^2 - (\eta^2/4t^2) \times \left\{ 1 - 2t + \frac{2t \sum_f g_{(1f)} \sum_j z_j^{(s)} m_{2(1f)}^{(j)} f_j^{(2)(s)}}{\sum_f g_{(1f)} \sum_j z_j^{(s)} f_j^{(2)(s)}} \right\}. \quad (15)$$

Суммирование по f в формуле (15) связано с тем, что в самом общем случае вакантные узлы могут находиться в разных кристаллографических позициях $(1f)$. Каждая такая позиция может иметь разное радиальное окружение узлами неметаллической подрешетки и в этом случае будет характеризоваться разными наборами значений коэффициентов $m_{2(1f)}^{(j)}$.

Из сопоставления (6) и (15) следует, что коэффициент $a^{(s)}$ равен

$$a^{(s)} = 1 - 2t + \frac{2t \sum_f g_{(1f)} \sum_j z_j^{(s)} m_{2(1f)}^{(j)} f_j^{(2)(s)}}{\sum_f g_{(1f)} \sum_j z_j^{(s)} f_j^{(2)(s)}}. \quad (16)$$

В тех случаях, когда вакантный узел занимает только одну кристаллографическую позицию (это наиболее частный случай), усреднение по кристаллографическим позициям f снимается и формула (16) упрощается

$$a^{(s)} = 1 - 2t + \frac{2t \sum_j z_j^{(s)} m_{21}^{(j)} f_j^{(2)(s)}}{\sum_j z_j^{(s)} f_j^{(2)(s)}}. \quad (17)$$

Формулы (16) и (17) позволяют рассчитать коэффициенты $a^{(s)}$ и соответственно вероятности $P_i^{(2)(s)}$ для любых сверхструктур. Необходимые для расчета величины $m_{21}^{(j)} \equiv m_{2(1f)}^{(j)}$, характеризующие ближний порядок в сверхструктурах с базисными кубическими решетками, можно найти с помощью соотношения (14), используя приведенные в [1,10] численные значения параметров сверхструктурного ближнего порядка $\alpha_j(y_{st}, \eta_{max})$ в координационных сферах с 1-й по j -ю различных сверхструктур $M_{2t}X_{2t-1}$.

Наиболее высокосимметричными являются нестехиометрические соединения MX_y с кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и M_2X_y с гексагональной (пр. гр. $P6_3/mmc$) базисными структурами: в точечную группу $m\bar{3}m (O_h)$ кубического неупорядоченного соединения MX_y входят все 48 элементов h_1-h_{48} группы симметрии куба, а точечная группа $6/mmm (D_{6h})$ неупорядоченного соединения M_2X_y включает все 24 элемента H_2-H_{24} гексагональной группы симметрии [19]. На основе этих высокосимметричных неупорядоченных нестехиометрических соединений возможно образование любой сверхструктуры, идущее с понижением симметрии.

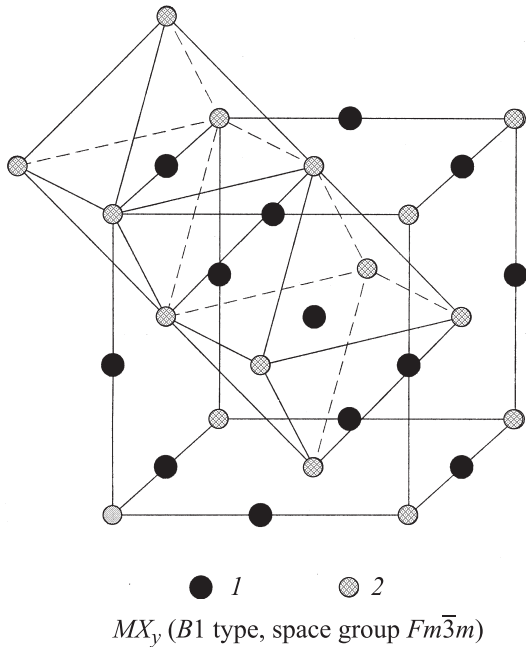


Рис. 1. Элементарная ячейка неупорядоченного нестехиометрического соединения MX_y с кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой $B1$: 1 — атомы металла M , 2 — узлы неметаллической подрешетки, статистически (с вероятностью y) занятые атомами X . Показаны смежные октаэдрические кластеры из шести узлов неметаллической подрешетки с атомом металла M в центре.

Для описания упорядочения в нестехиометрических кубических (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) соединениях MX_y с базисной структурной B_1 с помощью ОРФ-метода используется кластер в виде октаэдра из шести узлов неметаллической подрешетки ($R^{(s)} = 6$) с атомом металла M в центре (рис. 1). Во всех известных сверхструктурах типа $M_{2r}X_{2r-1}$, образующихся в базисной кубической решетке типа $B1$ и имеющих несколько типов кристаллографических позиций вакантных узлов, радиальное окружение вакантных узлов узлами неметаллической подрешетки одинаково [1,10]: j -е (например, седьмое) координационные сферы, построенные вокруг вакантных узлов, находящихся в разных кристаллографических позициях, содержат одинаковое число занятых узлов. Следовательно, для таких сверхструктур суммирование и усреднение по кристаллографическим позициям f в формуле (16) снимается и для расчета коэффициента $a^{(s)}$ можно использовать формулу (17).

Для описания упорядочения в низших гексагональных (пр. гр. $P6_3/mmc$) нестехиометрических соединениях $M_2X_{y'}$ (или $MX_{y'/2}\square_{1-y'/2}$, где $0.35 < y'/2 \leq 0.5$) со структурой $L'3$ используется базисный кластер в виде правильной тригональной призмы MX_6 , образованной шестью узлами неметаллической подрешетки ($R^{(s)} = 6$) и содержащей атом металла M в центре (рис. 2). В сверхструктурах типа $M_{2r}X_{2r-1}$, образующихся в базисной гексагональной решетке типа $L'3$ и имеющих

несколько типов кристаллографических позиций вакантных узлов, коэффициент $a^{(s)}$ вычисляется по формуле (16).

Подробное обоснование выбора кластеров в виде октаэдра и тригональной призмы при описании упорядочения в базисной ГЦК и гексагональной решетках соответственно дано в работах [6,20]. Выбор кластеров в виде октаэдра и правильной тригональной призмы как базисных фигур позволяет учесть наиболее важные для нестехиометрических соединений MX_y и M_2X_y межатомные взаимодействия металл–неметалл $M-X$ и многочастичные корреляции в первой координационной сфере атома металла. Кроме того, выбор октаэдра и тригональной призмы как базисных кластерных фигур дает возможность учесть все без исключения узлы кристаллической решетки, так как каждый узел решетки принадлежит как минимум одному октаэдру (для решеток со структурой $B1$) или одной тригональной призме (для решеток со структурой $L'3$). При использовании кластеров в виде октаэдра или тригональной призмы суммирование в формулах (16) или (17) ведется по 1-й и 2-й координационным сферам неметаллической подрешетки. Характеристики $R^{(s)}$, $z_1^{(s)}$, $f_1^{(2)(s)}$, $z_2^{(s)}$ и $f_2^{(2)(s)}$ базисных кластеров, используемых для описания упорядочения в структурах типа $B1$ и $L'3$, приведены в табл. 1. Рассчитанные значения коэффициентов $a^{(s)}$ для

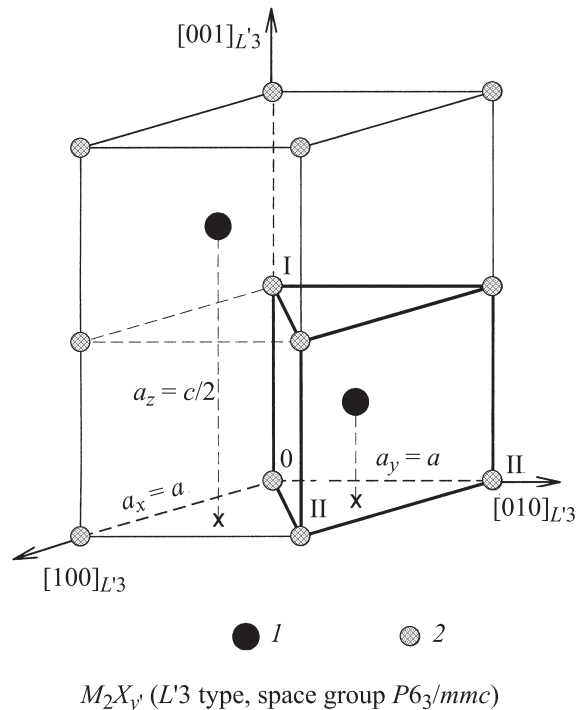


Рис. 2. Элементарная ячейка неупорядоченного нестехиометрического соединения $M_2X_{y'}$ с гексагональной (пр. гр. $P6_3/mmc$) структурой $L'3$: 1 — атомы металла M , 2 — узлы неметаллической подрешетки, статистически (с вероятностью $y'/2$) занятые атомами X . Жирными линиями выделен базисный кластер в виде тригональной призмы из шести узлов неметаллической подрешетки с атомом металла M в центре.

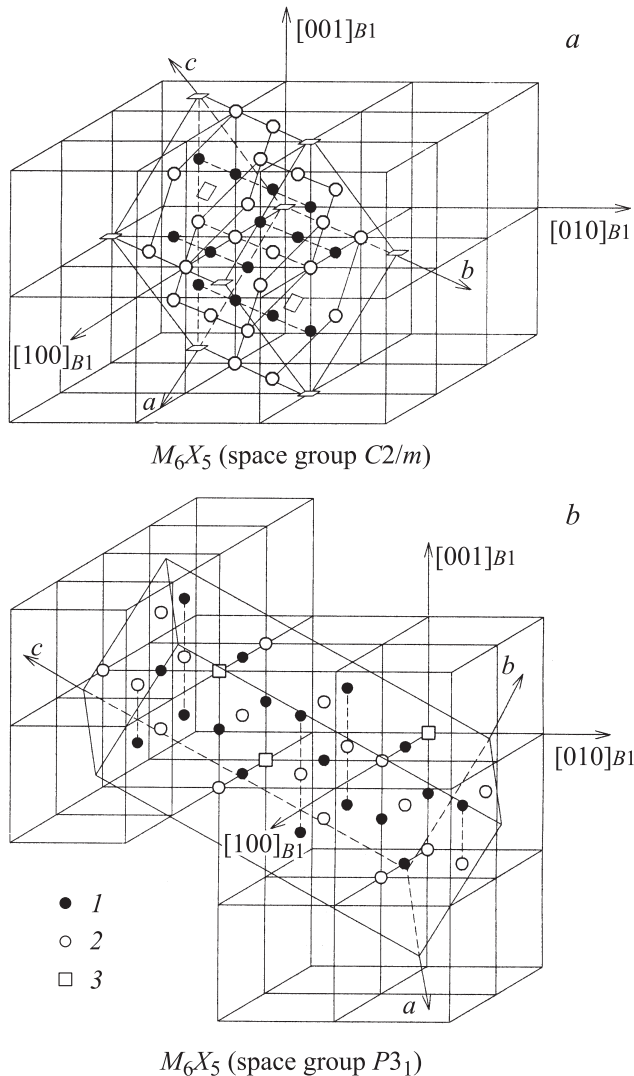


Рис. 3. Положение элементарных ячеек сверхструктур типа M_6X_5 в решетке со структурой $B1$: a — моноклинная (пр. гр. $C2/m$) и b — тригональная (пр. гр. $P3_1$) сверхструктуры (начало координат $(000)_r$ тригональной структуры имеет кубические координаты $(0 - 1/6 - 7/6)_{B1}$). 1 — атом металла M , 2 — атом внедрения X , 3 — вакантные узлы неметаллической подрешетки.

сверхструктур типа $M_{2t}X_{2t-1}$, образующихся в нестехиометрических соединениях M_2X_y и MX_y с базисными гексагональной (типа $L'3$) и кубической (типа $B1$) структурами соответственно, приведены в табл. 2.

При расчете вероятностей $P_i^{(2)(s)}$ необходимо учитывать, что для любых сверхструктур $M_{2t}X_{2t-1}$ минимальное значение параметра дальнего порядка η равно нулю, а максимальная величина параметра дальнего порядка зависит от состава нестехиометрического соединения MX_y

$$\eta^{\max}(y) = \begin{cases} 2t(1 - y), & \text{если } y \geq (2t - 1)/2t \\ 2ty/(2t - 1), & \text{если } y < (2t - 1)/2t. \end{cases} \quad (18)$$

Таблица 1. Характеристики базисных кластеров для структур типа $B1$ и $L'3$

Тип базисной структуры	Базисный кластер	$R^{(s)}$	$z_1^{(s)}$	$f_1^{(2)(s)}$	$z_2^{(s)}$	$f_2^{(2)(s)}$
Кубическая $B1$	Октаэдр	6	4	1/2	1	1
Гексагональная $L'3$	Тригональная призма	6	1	1/3	2	1/2

Это заметно ограничивает область изменения вероятностей $P_i^{(2)(s)}$ как функций состава у упорядочивающегося соединения MX_y , параметра дальнего порядка η и типа образующей сверхструктуры $M_{2t}X_{2t-1}$.

На рис. 3 показаны элементарные ячейки моноклинной (пр. гр. $C2/m$) и тригональной (пр. гр. $P3_1$) сверхструктур типа M_6X_5 ($t = 3$), образующихся в нестехиометрических кубических соединениях MX_y с базисной решеткой $B1$. Согласно расчету, обе сверхструктуры имеют одинаковый по величине коэффициент $a^{(s)}$, равный 1 (табл. 2). Из уравнения (18) следует, что зависимости максимальной величины параметра дальнего порядка $\eta_{\max}(y)$ от состава упорядочивающегося соединения MX_y для этих сверхструктур с $t = 3$ тоже одинаковы. С учетом этого из формул (6)–(8) ясно, что указанные сверхструктуры M_6X_5 имеют одинаковые зависимости вероятностей $\lambda_0^{(2)}P_0^{(2)}$, $\lambda_1^{(2)}P_1^{(2)}$ или $\lambda_2^{(2)}P_2^{(2)}$ парных взаимодействий $X-X$, $X-\square$ или $\square-\square$ от состава у и параметра дальнего порядка η .

В качестве примера на рис. 4 для моноклинной (пр. гр. $C2/m$) и тригональной (пр. гр. $P3_1$) сверхструктур M_6X_5 показана рассчитанная по уравнению (7) за-

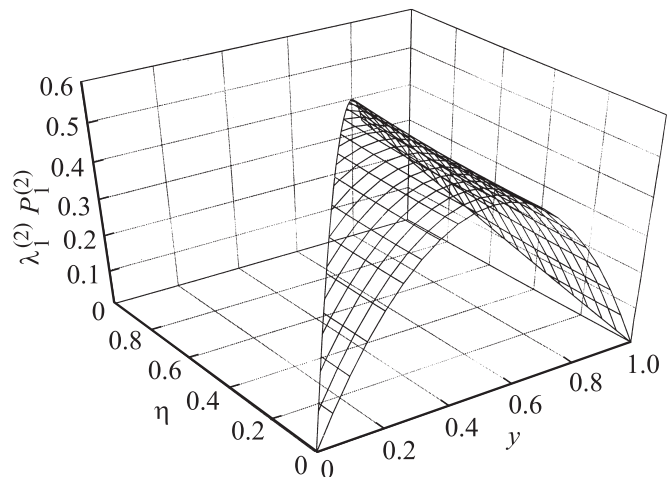


Рис. 4. Зависимость вероятности $\lambda_1^{(2)}P_1^{(2)}$ парных взаимодействий $X-\square$ от состава у и параметра дальнего порядка η в моноклинной (пр. гр. $C2/m$) и тригональной (пр. гр. $P3_1$) сверхструктурах M_6X_5 ($t = 1$, $a^{(s)} = 1$), образующихся в нестехиометрических кубических соединениях MX_y со структурой $B1$.

Таблица 2. Структурные характеристики упорядоченных фаз M_2X_{2l-1} нестехиометрических соединений M_2X_y и MX_y с базисными гексагональной (типа $L'3$) и кубической (типа $B1$) структурами

Тип упорядоченной фазы	Пространственная группа	¹ Векторы трансляции			² N	t	$g_{(1f)}$	$m_{21}^{(1)}$	$m_{21}^{(2)}$	$a^{(s)}$
		a	b	c						
Гексагональная базисная структура типа $L'3$ (W_2C)										
M_2X	$P\bar{3}m1$	$\langle 100 \rangle_{L'3}$	$\langle 010 \rangle_{L'3}$	$\langle 001 \rangle_{L'3}$	1	1	—	1	0	—0.5
M_2X	$Pbcn$	$\langle 001 \rangle_{L'3}$	$2\langle 100 \rangle_{L'3}$	$\langle 120 \rangle_{L'3}$	4	1	—	1	2/3	0.5
M_2X	$P\bar{3}1m$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle_{L'3}$	$\langle 120 \rangle_{L'3}$	$\langle 001 \rangle_{L'3}$	3	1	$g_{(11)} = 1$	1	1	0.5
							$g_{(12)} = 2$	1	1/2	
Кубическая базисная структура типа $B1$ (NaCl)										
M_2X	$R\bar{3}m$	$\frac{1}{2}\langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$	$\frac{1}{2}\langle 2\bar{1}1 \rangle_{B1}$	$\frac{1}{2}\langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$	1	1	—	1/2	1	1/3
M_2X	$Fd\bar{3}m$	$\langle 200 \rangle_{B1}$	$\langle 020 \rangle_{B1}$	$\langle 002 \rangle_{B1}$	16	1	—	1/2	1	1/3
M_2X	$I4_1/amd$	$\langle 100 \rangle_{B1}$	$\langle 010 \rangle_{B1}$	$\langle 002 \rangle_{B1}$	4	1	—	2/3	1/3	1/9
M_2X	$P4/mmm$	$\frac{1}{2}\langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle_{B1}$	$\langle 001 \rangle_{B1}$	1	1	—	2/3	0	—1/9
M_2X_2	$Immm$	$\frac{1}{2}\langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$	$\frac{3}{2}\langle 110 \rangle_{B1}$	$\langle 001 \rangle_{B1}$	2	1.5	—	5/6	2/3	1/3
M_3X_2	$C2$	$\frac{1}{2}\langle 112 \rangle_{B1}$	$\langle 11\bar{1} \rangle_{B1}$	$\frac{3}{2}\langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$	6	1.5	—	5/6	2/3	1/3
M_3X_2	$C222_1$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$	$\langle 330 \rangle_{B1}$	$\langle 002 \rangle_{B1}$	16	1.5	—	3/4	1	0.5
M_3X_2	$P\bar{3}m1$	$\frac{1}{2}\langle 10\bar{1} \rangle_{B1}$	$\frac{1}{2}\langle 011 \rangle_{B1}$	$\langle 1\bar{1}1 \rangle_{B1}$	1	1.5	—	1/2	1	0
M_4X_3	$Pm\bar{3}m$	$\langle 100 \rangle_{B1}$	$\langle 010 \rangle_{B1}$	$\langle 001 \rangle_{B1}$	1	2	—	1	0	—1/3
M_4X_3	$I4/mmm$	$\langle 100 \rangle_{B1}$	$\langle 010 \rangle_{B1}$	$\langle 002 \rangle_{B1}$	2	2	—	1	1/3	1/9
M_6X_5	$C2/m$	$\frac{1}{2}\langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$	$\frac{3}{2}\langle 110 \rangle_{B1}$	$\frac{1}{2}\langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$	2	3	—	1	1	1.0
M_6X_5	$P3_1$	$\frac{1}{2}\langle 21\bar{1} \rangle$	$\frac{1}{2}\langle \bar{1}12 \rangle_{B1}$	$2\langle 1\bar{1}1 \rangle_{B1}$	3	3	—	1	1	1.0
M_6X_5	$C2$	$\frac{1}{2}\langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$	$\frac{3}{2}\langle 110 \rangle_{B1}$	$\langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$	4	3	—	1	1	1.0
M_8X_7	$Fm\bar{3}m$	$\langle 200 \rangle_{B1}$	$\langle 020 \rangle_{B1}$	$\langle 002 \rangle_{B1}$	4	4	—	1	1	1.0
M_8X_7	$P4_32$	$\langle 200 \rangle_{B1}$	$\langle 020 \rangle_{B1}$	$\langle 002 \rangle_{B1}$	4	4	—	1	1	1.0

¹ Векторы трансляции элементарной ячейки упорядоченной фазы M_2X_{2l-1} в базисной гексагональной (типа $L'3$) или кубической (типа $B1$) решетке.

² N — число формульных единиц M_2X_{2l-1} в элементарной ячейке упорядоченной фазы.

висимость вероятности $\lambda_1^{(2)} P_1^{(2)}$ парных взаимодействий $X-\square$ от состава y и параметра дальнего порядка η .

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] C.H. de Novion, B. Beuneu, T. Priem, N. Lorenzelli, A. Finel. In: The physics and chemistry of carbides, nitrides and borides / Ed. R. Freer. Kluwer Acad. Publ. Netherlands (1990). P. 329.
- [3] A.I. Gusev. Phys. Status Solidi B **163**, 17 (1991).
- [4] А.И. Гусев. УФН **170**, 3 (2000).
- [5] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Status Solidi B **131**, 43 (1985).
- [6] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Status Solidi B **140**, 335 (1987).
- [7] А.И. Гусев, А.А. Рампель. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. Наука, М. (1988). 308 с.
- [8] A.I. Gusev. Philosoph. Mag. B **60**, 307 (1989).
- [9] А.А. Ремпель. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Наука, Екатеринбург (1992). 232 с.
- [10] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [11] R. Kikuchi. Phys. Rev. **81**, 988 (1951).
- [12] M. Kurata, R. Kikuchi, T. Watari. J. Chem. Phys. **21**, 434 (1953).
- [13] J. Hijmans, J. de Boer. Physica **21**, 471 (1955).
- [14] J.M. Sanchez, D. de Fontaine. Phys. Rev. B **17**, 2926 (1978).
- [15] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [16] А.И. Гусев. ФТТ **32**, 2752 (1990).
- [17] А.А. Ремпель, А.И. Гусев. ФТТ **32**, 16 (1990).
- [18] A.A. Rempel, A.I. Gusev. Phys. Status Solidi **160**, 389 (1990).
- [19] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986). 368 с.
- [20] А.С. Курлов, А.И. Гусев. ФТТ **51**, 1933 (2009).