

## Симметричный анализ упорядоченных фаз низшего карбида вольфрама $W_2C$

© А.С. Курлов, С.В. Ремпель, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2010 г.)

Определены каналы фазовых переходов беспорядок–порядок, по которым могут возникать орторомбическая (пр.гр.  $Pbcn$ )  $\beta'$ - $W_2C$ , ромбоэдрическая (пр.гр.  $P\bar{3}m1$ )  $\beta''$ - $W_2C$  и тригональная (пр.гр.  $P\bar{3}1m$ )  $\varepsilon$ - $W_2C$  сверхструктуры низшего неупорядоченного гексагонального карбида  $\beta$ - $W_2C$ . Рассчитаны функции распределения атомов углерода в обсуждаемых сверхструктурах и определена физически допустимая последовательность фазовых превращений, связанных с происходящим при понижении температуры упорядочением низшего карбида  $\beta$ - $W_2C$ .

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

В системе  $W-C$  помимо вольфрама  $W$  и углерода  $C$  существуют фазы  $W_2C$  и  $WC$ . В настоящей работе обсуждается атомно-вакансионное упорядочение в углеродной подрешетке низшего карбида вольфрама  $W_2C \equiv WC_y$  с  $y \leq 0.5$  (или  $\beta$ - $W_2C_{y'}$ , где  $y' \leq 1.0$ ).

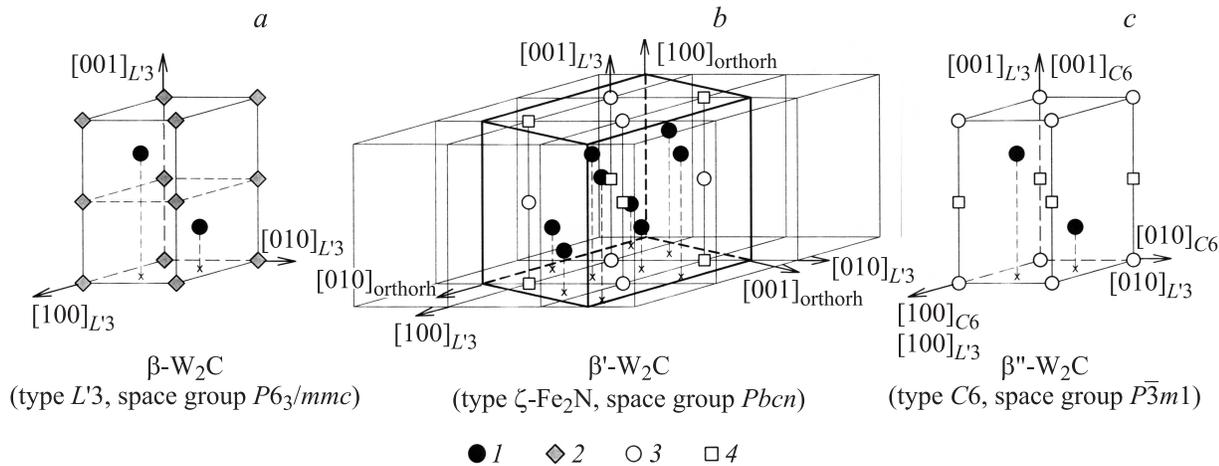
По разным литературным данным низший карбид вольфрама  $W_2C$  имеет три модификации — высокотемпературную неупорядоченную  $\beta$ - $W_2C$ , промежуточную упорядоченную  $\beta'$ - $W_2C$  и низкотемпературную упорядоченную  $\beta''$ - $W_2C$  (в [1–3] они обозначены как  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ - $W_2C$  соответственно) или же неупорядоченную  $\beta$ - $W_2C$  и упорядоченную  $\varepsilon$ - $W_2C$  [4–6].

В низших карбидах  $W_2C$  атомы вольфрама  $W$  образуют металлическую гексагональную плотноупакованную (ГПУ) подрешетку, в которой от 34 до 50% октаэдрических междоузлий занято атомами углерода  $C$ . В зависимости от того как распределены атомы  $C$ , низший карбид  $W_2C$  может быть неупорядоченным при высокой температуре или упорядоченным при низкой температуре.

Высокотемпературная неупорядоченная фаза  $\beta$ - $W_2C$  имеет гексагональную (пр.гр.  $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$ ) структуру типа  $L'3$  с неупорядоченным размещением атомов углерода  $C$  и структурных вакансий  $\square$  в неметаллической подрешетке и устойчива в температурном интервале от 2670–2720 вплоть до температуры плавления 3000–3050 К. В элементарной ячейке идеального низшего карбида  $\beta$ - $W_2C$  два атома  $W$  занимают позиции  $2(c)$  с координатами  $(1/3\ 2/3\ 1/4)$  и  $(2/3\ 1/3\ 3/4)$ , а один атом  $C$  статистически занимает позиции  $2(a)$  с координатами  $(000)$  и  $(001/2)$ . В неметаллической подрешетке этой структуры в направлении оси  $c$  расположены слои, статистически (с вероятностью  $1/2$ ) заполненные атомами  $C$  (рис. 1, а).

Модификация  $\beta'$ - $W_2C$  обладает орторомбической (пр.гр.  $Pbcn(D_{2h}^4)$ ) симметрией, хотя металлическая

подрешетка остается гексагональной плотноупакованной, как в высокотемпературном карбиде  $\beta$ - $W_2C$ . Авторы [1] предположили, что структура карбида  $\beta'$ - $W_2C$  аналогична структуре типа  $\xi$ - $Fe_2N$  упорядоченного карбида молибдена  $Mo_2C$  [7]. В работе [8] на рентгенограммах образцов  $W_2C$  ( $WC_{0.50}$ ), отожженных в вакууме в течение 600 h при  $T \leq 1270$  К, некоторые дифракционные отражения базисной гексагональной решетки были расщеплены. Это позволило предположить, что полученная рентгенограмма соответствует упорядоченной орторомбической фазе  $\beta'$ - $W_2C$  со структурой типа  $\xi$ - $Fe_2N$ . После отжига образцов  $W_2C$  при 870, 1070 и 1270 К в течение 3000, 1500 и 750 h соответственно [8] в них по-прежнему присутствовала упорядоченная орторомбическая (пр.гр.  $Pbcn$ ) фаза  $\beta'$ - $W_2C$ . На образцах  $W_2C$  ( $WC_{0.50}$ ), отожженных в течение 600 h при температуре 1070–1270 К, было выполнено также нейтронографическое исследование [9]. Оно показало наличие упорядоченной орторомбической (пр.гр.  $Pbcn$ ) фазы низшего карбида вольфрама, в которой упорядоченно размещен  $\sim 85\%$  атомов углерода. Однако авторы [1,9] привели неверные координаты  $(1/4\ 1/4\ 1/2)$  позиций  $8(d)$ , занятых атомами  $W$  в структуре  $\beta'$ - $W_2C$ . Выполненный в [10] анализ распределения атомов в ромбической элементарной ячейке, являющейся производной от гексагональной ячейки со структурой  $L'3$ , и расчет рентгеновского дифракционного спектра карбида  $\beta'$ - $W_2C$  со структурой типа  $\xi$ - $Fe_2N$  показал, что правильные координаты атомов в орторомбической элементарной ячейке следующие: атомы вольфрама  $W$  находятся в позициях  $8(d)$  с координатами  $(\sim 1/4\ \sim 1/8\ \sim 1/12)$ , атомы  $C$  занимают позиции  $4(c)$  с координатами  $(0\ \sim 3/8\ 1/4)$ , а позиции  $4(c)$  с координатами  $(0\ \sim 7/8\ 1/4)$  являются вакантными. По нейтронографическим данным [5] орторомбическая фаза  $\beta'$ - $W_2C$  со структурой  $\xi$ - $Fe_2N$  наблюдается в образцах  $W_2C$  только после отжига при  $T < 1300$  К. С учетом ре-



**Рис. 1.** Элементарная ячейка базисной неупорядоченной гексагональной (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) фазы  $\beta$ - $W_2C$  низшего карбида вольфрама со структурой типа  $L'3$  (a) и положение элементарных ячеек орторомбической (пр. гр.  $Pbcn$ ) фазы  $\beta'$ - $W_2C$  (b) и ромбоэдрической (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) фазы  $\beta''$ - $W_2C$  (c) в базисной решетке со структурой типа  $L'3$ . 1 — атом вольфрама, 2 — узлы неметаллической подрешетки, статистически наполовину занятые атомами углерода, 3 — атомы углерода, 4 — вакантные узлы неметаллической подрешетки.

зультатов [5,8,9] орторомбическая (пр. гр.  $Pbcn$ ) модификация  $\beta'$ - $W_2C$  существует при температуре ниже 1270 К. Фаза  $\beta'$ - $W_2C$  со структурой типа  $\xi$ - $Fe_2N$  (рис. 1, b) является упорядоченной по неметаллической подрешетке в сравнении с высокотемпературной гексагональной фазой  $\beta$ - $W_2C$  (рис. 1, a).

Низкотемпературная фаза  $\beta''$ - $W_2C$  предположительно существует в температурном интервале 1520–2370 К. При уменьшении температуры ниже 1523 К низший карбид  $\beta''$ - $W_2C$  распадается на W и высший карбид  $\delta$ -WC. Авторы [11] исследовали структуру низшего карбида вольфрама методом электронной дифракции и предположили, что фаза  $\beta''$ - $W_2C$  имеет ромбоэдрическую структуру типа C6 (пр. гр.  $P\bar{3}m1(D_{3d}^3)$ ); другие возможные типы упорядочения они не обсуждали. Для сравнения с неупорядоченным гексагональным карбидом  $\beta$ - $W_2C$  ромбоэдрическую упорядоченную фазу  $\beta''$ - $W_2C$  удобно рассматривать в гексагональной установке (рис. 1, c); в этом случае периоды  $a$  и  $c$  кристаллической решетки фазы  $\beta''$ - $W_2C$  совпадают с периодами базисной неупорядоченной гексагональной фазы:  $a_{tr} = a_{L'3}$  и  $c_{tr} = c_{L'3}$ . В фазе  $\beta''$ - $W_2C$  атомы углерода C и структурные вакансии  $\square$  упорядоченно распределены в слоях, перпендикулярных оси  $c$ : между парами слоев AB, образованных атомами W, располагаются слои, образованные только атомами углерода, а между парами металлических слоев BA располагаются вакансионные слои из пустых междоузлий. В идеальном случае в фазе  $\beta''$ - $W_2C$  два атома W занимают позиции 2(d) с координатами  $(1/3\ 2/3\ z)$  и  $(2/3\ 1/3\ -z)$ , где  $z = 0.25$ , атом C занимает позицию 1(a) с координатами (000), вакантный узел расположен в позиции 1(b) с координатами  $(0\ 0\ 1/2)$ . Из сравнения со структурой неупорядоченного карбида  $\beta$ - $W_2C$  ясно, что в результате упорядочения позиции 2(a), статистически наполовину занятые атомами C,

расщепляются на позиции 1(a) и 1(b), одна из которых занята атомом углерода, а другая вакантна.

Предположение о последовательности фазовых превращений  $\beta$ - $W_2C \rightarrow \beta'$ - $W_2C \rightarrow \beta''$ - $W_2C$  авторы [1,3] сделали на основе данных ДТА, которые показали наличие фазового превращения первого рода, и результатов рентгеновской дифракции фазы  $W_2C$ , закаленной после упорядочивающего отжига при температуре 2630 К. Однако в рентгеновском дифракционном эксперименте гексагональная, орторомбическая и ромбоэдрическая модификации низшего карбида вольфрама  $W_2C$  практически неразличимы, так как имеют одинаковую гексагональную металлическую подрешетку, а рассеивающая способность атома W во много раз больше, чем атома C. Как показывает расчет, изменение распределения атомов углерода в решетке карбида  $W_2C$  слабо сказывается на рентгеновском дифракционном спектре только в области малых углов  $2\theta < 30^\circ$ , но в работе [1] при  $2\theta < 34^\circ$  никаких дифракционных отражений не обнаружено. Таким образом, нет надежных структурных экспериментальных данных, подтверждающих последовательное образование в низшем карбиде вольфрама  $W_2C$  именно тех фаз, которые предположили авторы [1,3]. Особенно сомнительно образование ромбоэдрической упорядоченной фазы  $\beta''$ - $W_2C$ , по которой практически нет подтверждающих экспериментальных данных. Более вероятно, что образуется только одна упорядоченная фаза, причем распределение атомов углерода и вакансий в ней иное, чем в предполагаемых фазах  $\beta'$ - $W_2C$  и  $\beta''$ - $W_2C$ .

Действительно, нейтронографические исследования карбида  $W_2C$  [4–6] обнаружили упорядочение атомов углерода по структурному типу  $\varepsilon$ - $Fe_2N$ . По данным [4,6] фаза  $\varepsilon$ - $W_2C$  имеет тригональную (пр. гр. № 162 —  $P\bar{3}1m(D_{3d}^1)$ ) структуру и существует в широком интервале температур от 1370–1520 до 2070–2300 К.

В идеальной тригональной структуре  $W_2C$  атомы  $W$  занимают позиции  $6(k)$  с координатами  $(1/3\ 0\ 1/4)$ , атомы углерода занимают узлы  $1(a)$  с координатами  $(0\ 0\ 0)$  и  $2(d)$  с координатами  $(1/3\ 2/3\ 1/2)$ , тогда как узлы  $1(b)$  с координатами  $(0\ 0\ 1/2)$  и узлы  $2(c)$  с координатами  $(1/3\ 2/3\ 0)$  вакантны.

В связи с противоречивостью литературных данных по упорядочению низшего карбида вольфрама  $W_2C$  в настоящей работе выполнен теоретический анализ возможных упорядоченных фаз, позволяющий с точки зрения симметрии выяснить реальность существования той или иной фазы.

При переходе беспорядок–порядок однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки неупорядоченного соединения испытывает пространственно-периодическую модуляцию, в результате чего образуется упорядоченная фаза. Эту модуляцию, т.е. отклонение вероятности  $n(\mathbf{r})$  от ее значения в случае неупорядоченного (статистического) распределения, можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн [12]. Волновыми векторами концентрационных волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал фазового перехода беспорядок–порядок [13–15]. В методе статических концентрационных волн [12] функция распределения выражается через долю узлов  $y$ , занятых атомами данного сорта в упорядочивающейся подрешетке, и модуляцию (суперпозицию статических концентрационных волн) в виде

$$n(\mathbf{r}) = y + \sum_s \sum_{j \in s} \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r}), \quad (1)$$

где

$$\Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2} \eta_s \gamma_s [\exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})] \quad (2)$$

— стоячая плоская статическая концентрационная волна, порождаемая сверхструктурным вектором  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$ ,  $\mathbf{r}$  — узел упорядочивающейся решетки,  $\eta_s$  — параметр дальнего порядка. В выражении (2) величины  $\eta_s \gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  — есть амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны соответственно.

В низшем карбиде вольфрама  $\beta$ - $W_2C$  со структурой типа  $L'3$  решеткой Изинга, в которой может происходить атомно-вакансионное упорядочение, является гексагональная неметаллическая подрешетка. Для карбида  $\beta$ - $W_2C$  периоды  $a_x = a_y = a$ , а период  $a_z$  примитивной (по неметаллической подрешетке) трансляционной ячейки в направлении  $[0\ 0\ 1]$  вдвое меньше, чем период  $c$  элементарной ячейки, т.е.  $a_z = c/2$  (рис. 1, *a*). С учетом этого структурные векторы обратной решетки для рассматриваемой базисной гексагональной решетки равны  $\mathbf{b}_1 = (1, 0, 0)$  и  $\mathbf{b}_2 = (0, 1, 0)$  в единицах  $4\pi/(a\sqrt{3})$  и  $\mathbf{b}_3 = (0, 0, 1)$  в единицах  $4\pi/c$ .

Векторы трансляции элементарной ячейки упорядоченной орторомбической (пр. гр.  $Pbcn(D_{2h}^{14})$ ) фазы  $\beta'$ - $W_2C$  (рис. 1, *b*) равны  $\mathbf{a}_{\text{orth}} = [001]_{L'3}$ ,

$\mathbf{b}_{\text{orth}} = 2[100]_{L'3}$  и  $\mathbf{c}_{\text{orth}} = [120]_{L'3}$ . Выполненный симметричный анализ показал, что образование орторомбической (пр. гр.  $Pbcn$ ) фазы  $\beta'$ - $W_2C$  на основе базисной неупорядоченной фазы  $\beta$ - $W_2C$  с гексагональной (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) структурой происходит по каналу перехода беспорядок–порядок, включающему один луч  $\mathbf{k}_{14}^{(3)} = -(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_3)2 = -(1/2\ 1/2 - 1/2)$  звезды  $\{\mathbf{k}_{14}\}$  (здесь и далее нумерация и описание звезд  $\{\mathbf{k}_s\}$  волновых векторов гексагональной решетки даны в соответствии с [16,17]). Расчет, выполненный в соответствии с формулами (1) и (2), показал, что функция распределения атомов углерода в орторомбической фазе  $\beta'$ - $W_2C$  ( $WC_y$ ) с  $y \leq 0.5$  зависит от одного параметра дальнего порядка  $\eta_{14}$ , соответствующего звезде  $\{\mathbf{k}_{14}\}$ , и имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y + (\eta_{14}/2) \cos \pi(x_1 + y_1 - 2z_1), \quad (3)$$

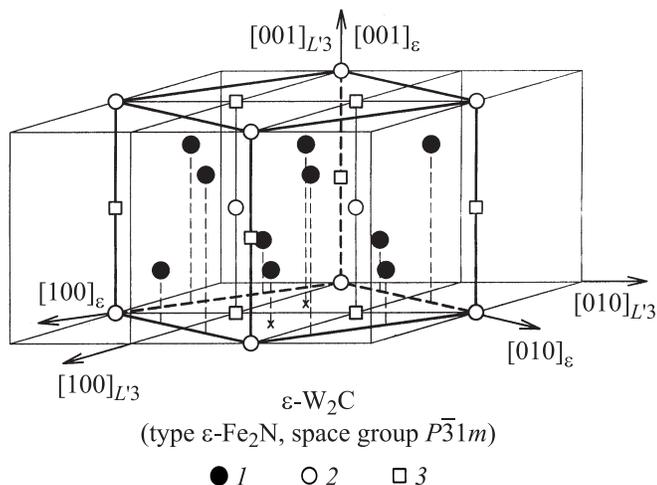
где  $x_1, y_1, z_1$  — координаты узлов  $\mathbf{r}$  неметаллической подрешетки базисной неупорядоченной гексагональной фазы. Функция распределения (3) на узлах, относящихся к разным позициям неметаллической подрешетки обсуждаемой сверхструктуры, принимает два значения  $n_1 = y - \eta_{14}/2$  и  $n_2 = y + \eta_{14}/2$ .

Векторы трансляции элементарной ячейки ромбоэдрической (пр. гр. № 164 —  $P\bar{3}m1(D_{3d}^3)$ ) фазы  $\beta''$ - $W_2C$  (рис. 1, *c*) совпадают с векторами трансляции элементарной ячейки базисной неупорядоченной гексагональной фазы и равны  $\mathbf{a}_{\text{rhom}} = [100]_{L'3}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{rhom}} = [010]_{L'3}$  и  $\mathbf{c}_{\text{rhom}} = [001]_{L'3}$ . Из проведенных расчетов следует, что низкотемпературная упорядоченная ромбоэдрическая фаза  $\beta''$ - $W_2C$  образуется по каналу перехода беспорядок–порядок, включающему единственный луч  $\mathbf{k}_{17}^{(1)} = \mathbf{b}_3/2$  однолучевой звезды  $\{\mathbf{k}_{17}\}$ . С учетом этого функция распределения атомов углерода на узлах  $\mathbf{r}$  неметаллической подрешетки ромбоэдрической фазы  $\beta''$ - $W_2C$  ( $WC_y$ ,  $y \leq 0.5$ ) зависит от одного параметра дальнего порядка  $\eta_{17}$

$$n(x_1, y_1, z_1) = y + (\eta_{17}/2) \cos 2\pi z_1 \quad (4)$$

и на узлах  $1(b)$  и  $1(a)$  неметаллической подрешетки ромбоэдрической сверхструктуры принимает значения  $n_1 = y - \eta_{17}/2$  и  $n_2 = y + \eta_{17}/2$  соответственно.

Рассмотрим симметрию фазы  $\varepsilon$ - $W_2C$ , обнаруженной в нейтронографических исследованиях [4–6]. Тригональная (пр. гр. № 162 —  $P\bar{3}1m(D_{3d}^1)$ ) фаза  $\varepsilon$ - $W_2C$  имеет элементарную ячейку (рис. 2) с векторами трансляции  $\mathbf{a}_\varepsilon = [1 - 10]_{L'3}$ ,  $\mathbf{b}_\varepsilon = [120]_{L'3}$ ,  $\mathbf{c}_\varepsilon = [001]_{L'3}$ . Расчет сверхструктурных векторов обратной решетки и их трансляция показали, что в первой зоне Бриллюэна неупорядоченной неметаллической гексагональной подрешетки находятся три неэквивалентных сверхструктурных вектора. Первый из них соответствует лучу  $\mathbf{k}_{17}^{(1)} = \mathbf{b}_3/2$  однолучевой звезды  $\{\mathbf{k}_{17}\}$ , а два других — лучам  $\mathbf{k}_{15}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/3 + \mathbf{b}_3/2$  и  $\mathbf{k}_{15}^{(2)} = -\mathbf{k}_{15}^{(1)}$  двухлучевой звезды  $\{\mathbf{k}_{15}\}$ . Таким образом, канал фазового



**Рис. 2.** Положение элементарной ячейки тригональной (тип  $\varepsilon\text{-}Fe_2N$ , пр. гр. № 162 —  $P\bar{3}1m$ ) упорядоченной фазы  $\varepsilon\text{-}W_2C$  в базисной решетке со структурой  $L'3$ . 1 — атомы вольфрама, 2 — атомы углерода, 3 — вакантные узлы неметаллической подрешетки.

перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием тригональной упорядоченной фазы  $\varepsilon\text{-}W_2C$ , включает три сверхструктурных вектора  $\mathbf{k}_{15}^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_{15}^{(2)}$  и  $\mathbf{k}_{17}^{(1)}$ . Функция распределения атомов углерода в упорядоченной тригональной фазе  $\varepsilon\text{-}W_2C_y$  ( $WC_y$ , где  $y \leq 0.5$ ) зависит от двух параметров дальнего порядка  $\eta_{17}$  и  $\eta_{15}$ , соответствующих звездам  $\{\mathbf{k}_{17}\}$  и  $\{\mathbf{k}_{15}\}$ , и имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_{17}/6) \cos 2\pi z_1 + (2\eta_{15}/3) \cos [(2\pi/3)(x_1 + y_1 + 3z_1)]. \quad (5)$$

Эта функция распределения на узлах неметаллической подрешетки обсуждаемой сверхструктуры принимает четыре разных значения. На вакантных узлах 1(b) и 2(c) ее значения равны  $n_1 = y + \eta_{17}/6 - 2\eta_{15}/3$  и  $n_2 = y - \eta_{17}/6 - \eta_{15}/3$ , а на узлах 1(a) и 2(d), занятых атомами углерода,  $n_3 = y - \eta_{17}/6 + 2\eta_{15}/3$  и  $n_4 = y + \eta_{17}/6 + \eta_{15}/3$ .

Определим изменение симметрии при переходе от неупорядоченного низшего карбида вольфрама  $\beta\text{-}W_2C$  с гексагональной ( $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$ ) структурой типа  $L'3$  к сверхструктурам  $W_2C$  и при переходах между этими сверхструктурами. Упорядочение атомов углерода  $C$  и структурных вакансий  $\square$  происходит в неметаллической простейшей гексагональной подрешетке неупорядоченной фазы  $\beta\text{-}W_2C$  и связано с расщеплением высокосимметричных позиций 2(a) на две или большее число позиций низкосимметричных упорядоченных фаз. В точечную группу  $6/mmm(D_{6h})$  базисной неупорядоченной гексагональной фазы  $\beta\text{-}W_2C$  входят 24 элемента  $H_1\text{--}H_{24}$ , а позиции 2(a) имеют точечную группу симметрии  $3m(D_{3d})$ , которая включает 12 элементов симметрии  $H_1, H_3, H_5, H_8, H_{10}, H_{12}, H_{13}, H_{15}, H_{17}, H_{20}, H_{22}$  и  $H_{24}$  [13,14,16]. Точечные группы симметрии трех

возможных сверхструктур  $W_2C$  являются подгруппами точечной группы  $6/mmm(D_{6h})$  неупорядоченной фазы  $\beta\text{-}W_2C$ .

Точечная группа симметрии  $mmm(D_{2h})$  орторомбического (пр. гр.  $Pbcn$ ) карбида  $\beta'\text{-}W_2C$  включает восемь элементов симметрии  $H_1, H_4, H_7, H_9, H_{13}, H_{16}, H_{19}$  и  $H_{21}$ , а в точечную группу  $6/mmm(D_{6h})$  базисной неупорядоченной гексагональной фазы  $\beta\text{-}W_2C$  входят 24 элемента  $H_1\text{--}H_{24}$  [13,14], поэтому поворотное снижение симметрии равно 3. Понижение трансляционной симметрии равно отношению объема элементарной ячейки упорядоченной фазы к объему элементарной ячейки неупорядоченной базисной фазы или отношению количества узлов в этих ячейках. При переходе от неупорядоченного гексагонального карбида  $\beta\text{-}W_2C$  к орторомбическому карбиду  $\beta'\text{-}W_2C$  объем элементарной ячейки вырос в 4 раза, в соответствии с чем понижение трансляционной симметрии равно 4. Общее понижение симметрии при упорядочении равно произведению поворотного понижения симметрии на понижение трансляционной симметрии. В рассматриваемом переходе  $\beta\text{-}W_2C$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ )  $\rightarrow$   $\beta'\text{-}W_2C$  (пр. гр.  $Pbcn$ ) общее понижение симметрии  $N = n(F)/n(G_D) = 12$ , где  $n(G)$  и  $n(G_D)$  — порядок пространственных групп  $G$  и  $G_D$  высокосимметричной неупорядоченной гексагональной и низкосимметричной (дисимметричной) орторомбической фаз.

При образовании ромбоэдрической (пр. гр.  $P\bar{3}n1(D_{3d}^3)$ ) фазы  $\beta''\text{-}W_2C$  позиции 2(a) неупорядоченной фазы  $\beta\text{-}W_2C$  расщепляются на позиции 1(a) и 1(b), которые по симметрии относятся к точечной группе  $\bar{3}m(D_{3d})$ . Точечная группа симметрии  $\bar{3}m(D_{3d})$  ромбоэдрического карбида  $\beta''\text{-}W_2C$  включает 12 элементов симметрии  $H_1, H_3, H_5, H_8, H_{10}, H_{12}, H_{13}, H_{15}, H_{17}, H_{20}, H_{22}$  и  $H_{24}$  [13,14] из 24 элементов гексагональной группы  $6/mmm$ , поэтому поворотное снижение симметрии равно 2. Объем элементарной ячейки при переходе из неупорядоченного состояния в упорядоченное не изменился, поэтому для превращения  $\beta'\text{-}W_2C$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ )  $\rightarrow$   $\beta''\text{-}W_2C$  (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) понижение трансляционной симметрии равно 1. Общее понижение симметрии в рассматриваемом превращении  $\beta\text{-}W_2C$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ )  $\rightarrow$   $\beta''\text{-}W_2C$  (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) равно 2.

Из сопоставления понижения симметрии при образовании в карбиде  $W_2C$  возможных упорядоченных орторомбической и ромбоэдрической фаз следует, что предложенная в [1,3] последовательность фазовых превращений гексагональная неупорядоченная фаза  $\beta\text{-}W_2C$   $\rightarrow$  орторомбическая упорядоченная фаза  $\beta'\text{-}W_2C$   $\rightarrow$  ромбоэдрическая упорядоченная фаза  $\beta''\text{-}W_2C$  физически недопустима, так как при переходе орторомбическая фаза  $\beta'\text{-}W_2C$   $\rightarrow$  ромбоэдрическая фаза  $\beta''\text{-}W_2C$  вместо понижения симметрии будет происходить ее повышение. Как уже было отмечено, предположение [1–3] об образовании в карбиде  $W_2C$  ромбоэдрической (пр. гр. № 164 —  $P\bar{3}m1$ ) упорядоченной фазы не имеет прямых экспериментальных подтверждений. Выполненный анализ под-

твердил невозможность ее образования с точки зрения симметрии.

При образовании тригональной (пр.гр.  $P\bar{3}1m(D_{3d}^1)$ ) фазы  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  позиции  $2(a)$  неупорядоченной фазы  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  расщепляются на позиции  $1(a)$ ,  $1(b)$ ,  $2(c)$  и  $2(d)$ . Точечная группа симметрии  $\bar{3}m(D_{3d})$  тригонального карбида  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  включает 12 элементов симметрии, поэтому поворотное снижение симметрии равно 2. При переходе от неупорядоченного карбида  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  к тригональному карбиду  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  объем элементарной ячейки вырос в 3 раза, потому понижение трансляционной симметрии равно 3. Общее понижение симметрии  $N = n(G)/n(G_D)$  в рассматриваемом переходе  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  (пр.гр.  $P6_3/mmc$ )  $\rightarrow$   $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  (пр.гр.  $P\bar{3}1m$ ) равно 6.

Для всех трех рассмотренных упорядоченных фаз и соответствующих им функций распределения зависимость максимальной величины параметра дальнего порядка от состава нестехиометрического карбида  $\text{W}_2\text{C}_y \equiv \text{WC}_y$ , где  $y \leq 0.5$ , имеет вид

$$\eta^{\max}(y) = \begin{cases} 2(1-y), & \text{если } y \geq 0.5, \\ 2y, & \text{если } y < 0.5. \end{cases} \quad (6)$$

Поскольку зависимость максимального значения любого параметра дальнего порядка от состава карбида  $\text{WC}_y$ , упорядочивающегося по типу  $\text{W}_2\text{C}$ , определяется уравнением (6), а минимальная величина параметров порядка равна нулю, для любого параметра порядка, описывающего рассмотренные сверхструктуры, выполняется условие

$$0 \leq \eta_s \leq m^*, \quad (7)$$

где  $m^* = 2(1-y)$ , если  $y \geq 0.5$ , и  $m^* = 2y$ , если  $y < 0.5$ .

Условие (7) определяет одномерные области допустимых значений параметров дальнего порядка для сверхструктур с одним параметром дальнего порядка  $\eta_s$ . Однако на функцию распределения, описываемую несколькими параметрами дальнего порядка, накладываются дополнительные физические ограничения: все ее значения должны лежать между 0 и 1. С учетом этого и условия (7) можно найти область допустимых значений параметров дальнего порядка для любой упорядоченной структуры.

Как показало проведенное исследование, только тригональная (пр.гр.  $P\bar{3}1m$ ) сверхструктура  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  описывается двумя параметрами порядка  $\eta_{17}$  и  $\eta_{15}$ . Для этой сверхструктуры область допустимых значений  $\eta$  определяется условиями

$$\left. \begin{aligned} -m^* \leq -\eta_{17}(y) + 4\eta_{15}(y) \leq 3m^* \\ 0 \leq \eta_{17}(y) \leq m^* \end{aligned} \right\}. \quad (8)$$

Область допустимых значений параметров дальнего порядка  $\eta_{17}(y)$  и  $\eta_{15}(y)$  для тригональной упорядоченной фазы  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  показана на рис. 3.

Определение каналов переходов показало, что превращения беспорядок–порядок  $\beta\text{-W}_2\text{C}_y$ ,

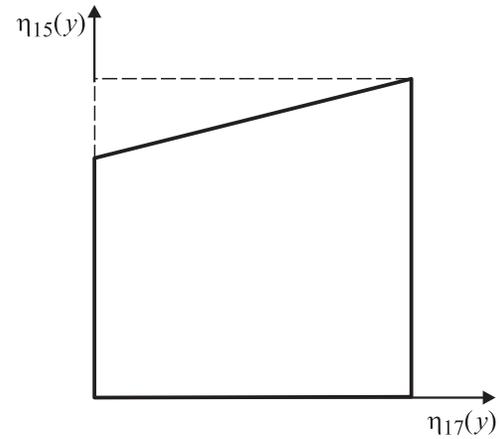


Рис. 3. Двумерная область допустимых значений параметров дальнего порядка  $\eta_{17}$  и  $\eta_{15}$  для тригонального (пр.гр.  $P\bar{3}1m$ ) упорядоченного карбида вольфрама  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ .

(пр.гр.  $P6_3/mmc$ )– $\beta'$ - $\text{W}_2\text{C}$  (пр.гр.  $Pbcn$ ) и  $\beta\text{-W}_2\text{C}_y$ , (пр.гр.  $P6_3/mmc$ )– $\beta''$ - $\text{W}_2\text{C}$  (пр.гр.  $P\bar{3}m1$ ) связаны с искажением симметрии по одной лифшицевской звезде  $\{\mathbf{k}_{17}\}$  или  $\{\mathbf{k}_{14}\}$  и удовлетворяют критерию Ландау для фазовых переходов второго рода. Первый род фазового перехода наиболее вероятен для превращения беспорядок–порядок  $\beta\text{-W}_2\text{C}_y$  (пр.гр.  $P6_3/mmc$ )  $\rightarrow$   $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  (пр.гр.  $P\bar{3}1m$ ), происходящего по каналу перехода, включающему лучи двух звезд  $\{\mathbf{k}_{17}\}$  и  $\{\mathbf{k}_{15}\}$ . По данным ДТА [1], превращение в  $\text{W}_2\text{C}$ , происходящее при понижении температуры от  $\sim 3000$  К, является переходом первого рода. Это может считаться дополнительным подтверждением того, что при упорядочении гексагонального карбида  $\beta\text{-W}_2\text{C}_y$  образуется именно тригональная (пр.гр.  $P\bar{3}1m$ ) упорядоченная фаза  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ .

Если на разных этапах упорядочения карбида  $\text{W}_2\text{C}$  образуются экспериментально подтвержденные тригональная [4–6] и орторомбическая [5,8,9] сверхструктуры, то симметричный анализ позволяет предложить единственную возможную последовательность фазовых превращений, которые происходят при понижении температуры и не противоречат изменению симметрии: гексагональная (пр.гр.  $P6_3/mmc$ ) неупорядоченная фаза  $\beta\text{-W}_2\text{C}$   $\rightarrow$  тригональная (пр.гр.  $P\bar{3}1m$ ) упорядоченная фаза  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$   $\rightarrow$  орторомбическая (пр.гр.  $Pbcn$ ) упорядоченная фаза  $\beta'\text{-W}_2\text{C}$ . В этом случае симметрия снижается в 6 раз при переходе от гексагонального к тригональному карбиду и в 2 раза при переходе от тригонального к орторомбическому карбиду. Если экспериментально какая-либо упорядоченная фаза не обнаруживается, то последовательность превращений и без этой фазы остается физической верной.

В целом, из результатов симметричного анализа и литературных данных следует, что в интервале температур от  $\sim 2300$  до 1370 К единственной упорядоченной фазой низшего карбида вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  является тригональная (пр.гр.  $P\bar{3}1m$ ) фаза  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ . Таким образом, теоретически реализуется следующая последовательность фазовых

превращений: гексагональная (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) неупорядоченная фаза  $\beta-W_2C \rightarrow$  тригональная (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) упорядоченная фаза  $\varepsilon-W_2C$ . Возможно, что при температуре ниже 1370 К происходит переход от тригональной фазы  $\varepsilon-W_2C$  к орторомбической фазе  $\beta'-W_2C$ , что не противоречит теоретически возможной последовательности фазовых превращений. О таком превращении свидетельствуют результаты работ [5,8,9], согласно которым орторомбическая (пр. гр.  $Pbcn$ ) фаза  $\beta'-W_2C$  со структурой  $\xi-Fe_2N$  наблюдается в образцах низшего карбида вольфрама, отожженных при температуре ниже 1300 К.

## Список литературы

- [1] E. Rudy, S. Windisch. J. Am. Ceram. Soc. **50**, 272 (1967).
- [2] E. Rudy, J.R. Hoffman. Planseever. Pulvermet. **15**, 174 (1967).
- [3] E. Rudy. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Compendium of phase diagram data. Final Tech. Rep. AFML TR-65-2. Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA (1969). 735 p.
- [4] A. Harsta, S. Rundqvist, J.O. Thomas. Acta Chem. Scand. A **32**, 891 (1978).
- [5] T. Epicier, J. Dubois, C. Esnouf, G. Fantozzi, P. Convert. Acta Met. **36**, 1903 (1988).
- [6] А.И. Гусев, А.С. Курлов. Письма в ЖЭТФ **85**, 40 (2007).
- [7] В.С. Телегус, Ю.Б. Кузьма, М.А. Марко. Порошковая металлургия *11*, 56 (1971).
- [8] Ю.З. Нозик, Ю.В. Липин, Б.В. Кувалдин. Изв. АН Латв-ССР. Сер. физ.-техн. наук **6**, 30 (1968).
- [9] E. Partle, V. Sadagopan. Acta Cryst. **16**, 202 (1963).
- [10] А.С. Курлов, А.И. Гусев. Неорганические материалы **42**, 156 (2006).
- [11] Л.Н. Буторина, З.Г. Пинскер. Кристаллография **5**, 585 (1960).
- [12] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [13] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. УрО РАН, Екатеринбург (2001). 580 с.
- [14] 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.
- [15] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Status Solidi A **135**, 15 (1993).
- [16] О.В. Ковалев. Неприводимые представления пространственных групп. Наук. думка, Киев (1961). 155 с.
- [17] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986). 368 с.