

Упорядочение нестехиометрических соединений MX_y с образованием сверхструктур M_2X

© А.И. Гусев

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2009 г.)

Проведен симметричный анализ тригональной, кубической и тетрагональных сверхструктур типа M_2X , образующихся в сильно нестехиометрических соединениях MX_y со структурой $B1$. Найдены каналы переходов беспорядок–порядок $MX_y \rightarrow M_2X$. Показано, что при понижении температуры в нестехиометрических карбидах и нитридах MX_y переходных металлов IV группы возможны три физически допустимые последовательности превращений, связанных с образованием упорядоченных фаз M_2X .

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

Переходные d -металлы IV и V групп образуют с углеродом и азотом сильно нестехиометрические карбиды и нитриды MX_y ($X = C, N$) с кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой $B1$ [1]. В этих соединениях MX_y неметаллические атомы X размещаются в октаэдрических междуузлиях гранцентрированной кубической (ГЦК) металлической подрешетки, в свою очередь образуя ГЦК-неметаллическую подрешетку. Атомы неметалла X в зависимости от их относительного содержания y могут заполнять все или только часть междуузлий. Незаполненные междуузлия называют структурными вакансиями \square . Узлы металлической подрешетки соответствуют кристаллографическим позициям $4(a)$, а узлы неметаллической подрешетки — позициям $4(b)$ пространственной группы $Fm\bar{3}m$. В нестехиометрических соединениях MX_y ($MX_y\square_{1-y}$) атомы неметалла и структурные вакансии образуют в неметаллической подрешетке раствор замещения, причем концентрация структурных вакансий на нижней границе области гомогенности этих соединений может достигать 30–50 at.%. Наиболее широкие области гомогенности от $MX_{0.45-0.48}$ до $MX_{1.00}$ имеют карбиды и нитриды титана и циркония MX_y ($0.45 \leq y \leq 1.0$). Столь высокая концентрация структурных вакансий является предпосылкой атомно-вакансионного упорядочения соединений MX_y ($MX_y\square_{1-y}$) с образованием сверхструктур типа M_2X с разной симметрией.

Первыми в карбидах титана TiC_y и циркония ZrC_y были экспериментально обнаружены кубические (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктуры M_2C [2–4]. В работах [5,6] высказано предположение, что при понижении температуры в нестехиометрическом карбиде титана сначала образуется кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$), а затем тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктура Ti_2C . Позднее авторы [7,8] установили, что в результате упорядочения карбида титана TiC_y в интервале $TiC_{0.58}-TiC_{0.63}$ образуется тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза Ti_2C . Авторы [4] предположили, что в карбиде TiC_y в области $0.54 \leq y \leq 0.57$ при понижении температуры

от 990 до 960 К возможен последовательный переход неупорядоченный (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбид $TiC_y \leftrightarrow$ кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) упорядоченная фаза $Ti_2C \leftrightarrow$ тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза Ti_2C .

Некоторая противоречивость и неоднозначность сведений по кубической и тригональной сверхструктурам Ti_2C обусловлена следующим. Как показано в [1], в дифракционном эксперименте тригональная и кубическая упорядоченные фазы типа M_2X практически неразличимы, поскольку их дифракционные спектры одинаковы по положению и интенсивности сверхструктурных отражений. Тем не менее эти сверхструктуры могут быть идентифицированы по направлению статических смещений атомов металла, так как разные направления смещений атомов M в тригональной и кубической сверхструктурах M_2X приводят к различиям в интенсивности сверхструктурных отражений. Кроме того, при образовании тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченной фазы M_2X должны возникать тригональные искажения базисной кубической решетки. В дифракционном порошковом эксперименте эти искажения приводят к тригональному расщеплению отражений $(311)_{B1}$, $(222)_{B1}$, $(331)_{B1}$, $(420)_{B1}$, $(422)_{B1}$ базисной кубической решетки со структурой $B1$. Экспериментально тригональное расщепление базисных кубических отражений в результате длительного (в течение месяца) отжига карбида $TiC_{0.67}$ при температуре 1003 К наблюдали авторы [8].

Образование тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) сверхструктуры Ti_2N (δ' - Ti_2N) экспериментально установлено при упорядочении нестехиометрического нитрида титана в области $TiN_{0.45}-TiN_{0.51}$ при температуре ниже 900–1000 К [9–16]. Однако по данным [17–19] фаза δ' - Ti_2N является метастабильной и существует только в узком температурном интервале от 900 до 1180 К.

Из кристаллографических соображений нельзя исключить образование в сильно нестехиометрических соединениях MX_y тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры M_2X , подобной сверхструктуре замещения

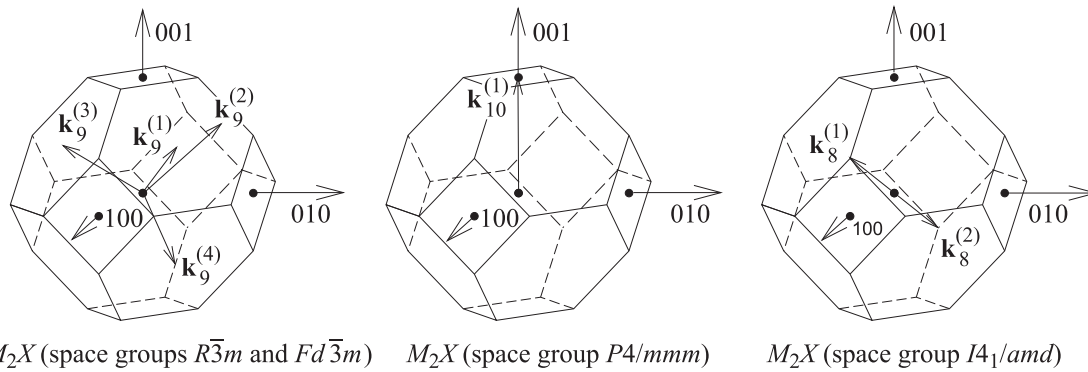


Рис. 1. Сверхструктурные векторы обратной решетки сверхструктур типа M_2X , входящие в канал фазового перехода беспорядок–порядок MX_y – M_2X , и их положение в первой зоне Бриллюэна базисной ГЦК-решетки. Канал перехода, связанный с образованием тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуры, включает один луч $\mathbf{k}_9^{(3)}$, а канал перехода беспорядок–порядок MX_y (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) $\rightarrow M_2X$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$), связанный с образованием кубической сверхструктуры, включает все четыре луча звезды $\{\mathbf{k}_9\}$.

типа CuAu. Вместе с тем в [1,20] показано, что с точки зрения термодинамики образование тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры M_2X маловероятно.

Из анализа экспериментальных данных следует возможность образования в нестехиометрических карбидах и нитридах MX_y кубической (пр. гр. № 227 $Fd\bar{3}m$), тригональной (пр. гр. № 166 $R\bar{3}m$) и двух тетрагональных (пр. гр. № 141 $I4_1/amd$ и № 123 $P4/mmm$) сверхструктур типа M_2X . Термодинамические расчеты фазовых равновесий в системах Ti–C, Zr–C и Ti–N, выполненные в работах [1,20,21] методом функционала параметров порядка, подтверждают образование упорядоченных фаз типа M_2X , но не позволяют определить их симметрию и пространственную группу. Являются ли сверхструктуры типа M_2X взаимоисключающими или при понижении температуры в некоторой последовательности могут возникать две или три сверхструктуры одна за другой — неизвестно.

В связи с этим в настоящей работе выполнен симметричный анализ структуры фаз M_2X для определения возможной последовательности фазовых превращений при образовании в нестехиометрических карбидах MC_y и нитридах MN_y сверхструктур типа M_2X .

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 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 с понижением симметрии. Симметричный анализ позволяет установить величину понижения симметрии при образовании той или иной сверхструктуры и определить,

в какой физически допустимой последовательности эти сверхструктуры могут возникать.

Определим изменение симметрии при переходе от неупорядоченной фазы MX_y к сверхструктурам M_2X и при переходах между сверхструктурами типа M_2X . Упорядочение атомов X и структурных вакансий \square происходит в базисной неметаллической ГЦК-подрешетке неупорядоченной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы MX_y и связано с расщеплением высокосимметричных позиций $4(b)$ на две или большее число позиций низкосимметричной упорядоченной фазы. Позиции $4(b)$ имеют точечную группу симметрии $m\bar{3}m(O_h)$, которая включает 48 элементов симметрии h_1 – h_{48} [1,20,22]. Точечные группы симметрии четырех обсуждаемых сверхструктур M_2X являются подгруппами точечной группы $m\bar{3}m(O_h)$.

Тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) элементарная ячейка сверхструктуры M_2X относительно базисной кубической решетки со структурой B1 имеет векторы трансляции $\mathbf{a}_{tr} = \frac{1}{2} \langle 1\bar{2}1 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{tr} = \frac{1}{2} \langle 2\bar{1}1 \rangle_{B1}$ и $\mathbf{c}_{tr} = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$; большая ось такой элементарной ячейки имеет направление $[1\bar{1}1]_{B1}$. Согласно расчету, базисные векторы обратной решетки этой сверхструктуры M_2X равны $\mathbf{a}_{tr}^* = \frac{1}{2} \langle -1 - 3 - 1 \rangle$, $\mathbf{b}_{tr}^* = \frac{1}{2} \langle 31 - 1 \rangle$ и $\mathbf{c}_{tr}^* = \frac{1}{2} \langle -113 \rangle$. Трансляция сверхструктурных узлов обратной решетки тригональной сверхструктуры M_2X показывает, что при такой ориентировке элементарной ячейки первая зона Бриллюэна неупорядоченной ГЦК-решетки содержит один луч $\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$ (рис. 1) лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_9\}$ (здесь и далее нумерация и описание звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов и их лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ даны в соответствии с [1,20,22]; $\mathbf{b}_1 = (-1, 1, 1)$, $\mathbf{b}_2 = (1, -1, 1)$ и $\mathbf{b}_3 = (1, 1, -1)$ — структурные векторы обратной решетки базисной ГЦК-решетки в единицах $2\pi/a$; методика определения сверхструктурных векторов, образующих канал перехода, подробно описана в [20], раздел 5.2). Таким образом, этот сверхструктурный

вектор $\mathbf{k}_9^{(3)}$ является каналом фазового перехода, по которому образуется тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктура M_2X (при других ориентировках $[111]_{B1}$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{B1}$ или $[11\bar{1}]_{B1}$ элементарной ячейки канал перехода содержит луч $\mathbf{k}_9^{(1)}$, или $\mathbf{k}_9^{(2)}$, или $\mathbf{k}_9^{(4)}$ соответственно).

Векторы трансляции кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) элементарной ячейки сверхструктуры M_2X в базисной решетке со структурой $B1$ равны $\mathbf{a}_1 = \langle 200 \rangle_{B1}$, $\mathbf{a}_2 = \langle 020 \rangle_{B1}$ и $\mathbf{a}_3 = \langle 002 \rangle_{B1}$. Обратная решетка кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктуры M_2X имеет следующие базисные векторы: $\mathbf{a}_{\text{cub}}^* = \frac{1}{2} \langle 100 \rangle$, $\mathbf{b}_{\text{cub}}^* = \frac{1}{2} \langle 010 \rangle$ и $\mathbf{c}_{\text{cub}}^* = \frac{1}{2} \langle 001 \rangle$. В этом случае первая зона Бриллюэна неупорядоченной ГЦК-решетки содержит все четыре луча $\mathbf{k}_9^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$, $\mathbf{k}_9^{(2)} = \mathbf{b}_1/2$, $\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$ и $\mathbf{k}_9^{(4)} = \mathbf{b}_3/2$ звезды $\{\mathbf{k}_9\}$ (рис. 1).

Группа любого волнового вектора звезды $\{\mathbf{k}_9\}$ включает 12 элементов симметрии: $h_1, h_5, h_9, h_{13}, h_{17}, h_{21}, h_{25}, h_{29}, h_{33}, h_{37}, h_{41}$ и h_{45} для вектора $\mathbf{k}_9^{(1)}$ или $h_1, h_8, h_{10}, h_{16}, h_{18}, h_{21}, h_{25}, h_{32}, h_{34}, h_{40}, h_{42}$ и h_{45} для вектора $\mathbf{k}_9^{(3)}$ и т.д. [1,20,22]. Таким образом, порядки точечных групп симметрии тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) и кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктур M_2X одинаковы и равны 12. Действительно, при образовании тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) или кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктур типа M_2X позиции $4(b)$ неупорядоченной фазы MX_y расщепляются на позиции $1(a)$ и $1(b)$ в первом случае и на позиции $16(c)$ и $16(d)$ во втором случае. Позиции $1(a)$ и $1(b)$, как и позиции $16(c)$ и $16(d)$, по симметрии относятся к точечной группе $3m(D_{3d})$, включающей 12 элементов симметрии. Понижение поворотной симметрии равно отношению числа элементов симметрии высокосимметричной фазы к числу элементов симметрии низкосимметричной фазы, т.е. отношению порядков групп. В соответствии с этим при образовании как тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$), так и кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктур M_2X поворотное понижение симметрии равно 4. Поскольку элементы симметрии волновых векторов, входящих в каналы переходов от неупорядоченной фазы MX_y к тригональной или кубической сверхструктурам M_2X , совпадают, образование их одинаково вероятно. Судя по литературным данным [4], эти сверхструктуры образуются в разных концентрационных областях. Поэтому можно полагать, что в различающихся по содержанию металла у нестехиометрических соединениях MX_y могут параллельно существовать переходы беспорядок–порядок кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) упорядоченная фаза M_2X и кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза M_2X .

Элементарная ячейка тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры M_2X (рис. 2) в базисной решетке со структурой $B1$ имеет векторы трансляции $\mathbf{a}_{P4/mmm} = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{P4/mmm} = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle_{B1}$ и $\mathbf{c}_{P4/mmm} = \langle 001 \rangle_{B1}$. Базисные векторы обратной решетки равны

$\mathbf{a}_{P4/mmm}^* = \langle 1-10 \rangle$, $\mathbf{b}_{P4/mmm}^* = \langle 110 \rangle$ и $\mathbf{c}_{P4/mmm}^* = \langle 001 \rangle$. Из проведенного расчета следует, что образование тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры M_2X происходит по каналу перехода беспорядок–порядок, включающему один луч $\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ (рис. 1).

Группа волнового вектора $\mathbf{k}_{10}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ включает 16 элементов симметрии $h_1-h_4, h_{13}-h_{16}, h_{25}-h_{28}$ и $h_{37}-h_{40}$ [1,20,22]. Действительно, при образовании тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры типа M_2X позиции $4(b)$ неупорядоченной фазы MX_y расщепляются на позиции $1(a)$ и $1(d)$, которые по симметрии относятся к точечной группе $4/mmm(D_{4h})$, включающей эти 16 симметричных преобразований. Таким образом, поворотное понижение симметрии при образовании тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры M_2X равно 3.

Элементарная ячейка тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) сверхструктуры M_2X (рис. 2) имеет векторы трансляции $\mathbf{a}_t = \langle 100 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_t = \langle 010 \rangle_{B1}$ и $\mathbf{c}_t = \langle 002 \rangle_{B1}$. Векторы ее обратной решетки равны $\mathbf{a}_{I4_1/amd}^* = \langle 100 \rangle$, $\mathbf{b}_{I4_1/amd}^* = \langle 010 \rangle$ и $\mathbf{c}_{I4_1/amd}^* = \frac{1}{2} \langle 001 \rangle$. Транслирование сверхструктурных узлов обратной решетки тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) упорядоченной фазы M_2X показывает, что первая зона Бриллюэна неупорядоченной ГЦК-решетки содержит два луча $\mathbf{k}_8^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/4$ и $\mathbf{k}_8^{(2)} = -\mathbf{k}_8^{(1)}$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_8\}$ (рис. 1). Эти лучи входят в канал перехода, связанный с образованием обсуждаемой тетрагональной сверхструктуры. Группой волновых векторов $\mathbf{k}_8^{(1)}$ и $\mathbf{k}_8^{(2)}$ звезды $\{\mathbf{k}_8\}$ являются 8 элементов симметрии: $h_1, h_4, h_{13}, h_{16}, h_{26}, h_{27}, h_{38}$ и h_{39} . Образование тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) упорядоченной фазы M_2X связано с расщеплением позиций $4(b)$ неупорядоченной фазы MX_y на позиции $4(a)$ и $4(b)$ обсуждаемой сверхструктуры, которые по симметрии принадлежат точечной группе $4\bar{2}m(D_{2d})$, включающей эти восемь элементов симметрии. В рассматриваемом случае поворотное понижение симметрии равно 6.

Таким образом, группа $4\bar{2}m$ сверхструктурных волновых векторов тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) упорядоченной фазы M_2X является подгруппой группы $4/mmm$ сверхструктурных волновых векторов тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) упорядоченной фазы M_2X . Это означает, что возможен переход порядок–порядок M_2X (пр. гр. $P4/mmm$) \rightarrow M_2X (пр. гр. $I4_1/amd$), происходящий с понижением симметрии.

Изменение трансляционной симметрии равно отношению объемов элементарных ячеек или отношению числа узлов в элементарных ячейках низкосимметричной и высокосимметричной фаз. При переходе порядок–порядок M_2X (пр. гр. $P4/mmm$) \rightarrow M_2X (пр. гр. $I4_1/amd$) понижение трансляционной симметрии равно 4. Поворотное понижение симметрии в этом же переходе равно 2. Общее понижение симметрии $N = n(G)/n(G_D)$ есть отношение порядков $n(G)$ и $n(G_D)$ пространственных

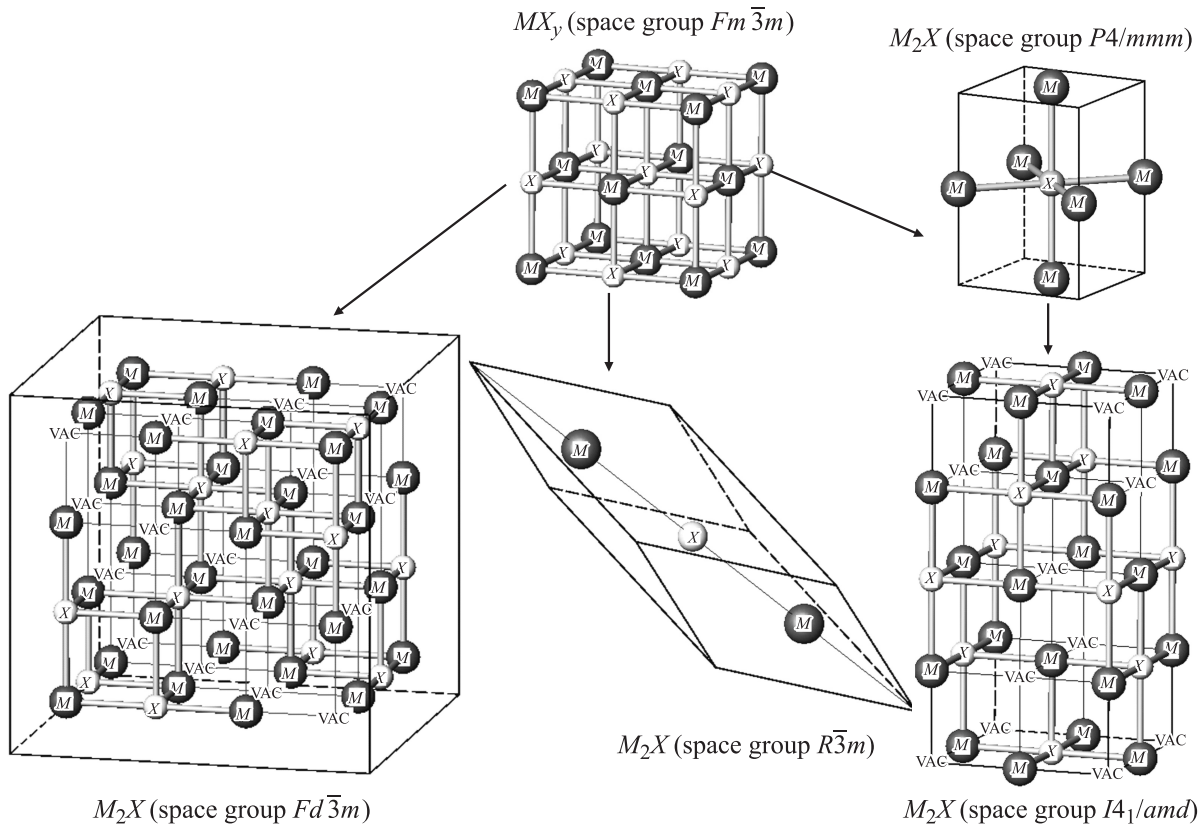


Рис. 2. Возможные последовательности фазовых превращений беспорядок–порядок и порядок–порядок при образовании в сильно нестехиометрических соединениях MX_y со структурой $B1$ сверхструктур типа M_2X . Вверху показана элементарная ячейка нестехиометрического соединения MX_y с базисной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой; узлы неметаллической подрешетки этой ячейки статистически с вероятностью y заняты атомами X . В вершинах элементарных ячеек тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) и тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктур M_2X находятся вакантные узлы неметаллической подрешетки; в элементарных ячейках кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) сверхструктур M_2X вакантные узлы обозначены VAC.

групп G и G_D высокосимметричной и низкосимметричной фаз и численно равно произведению поворотного и трансляционного понижений симметрии. Поэтому в переходе M_2X (пр. гр. $P4/mmm$) \rightarrow M_2X (пр. гр. $I4_1/amd$) общее понижение симметрии равно 8.

Из соотношения элементов симметрии h_i ясно, что группы $4/mmm$ и $4\bar{2}m$ сверхструктурных волновых векторов тетрагональных сверхструктур M_2X не являются подгруппами группы $\bar{3}m$ кубической и тригональной сверхструктур. Поэтому переходы порядок–порядок от кубической или тригональной сверхструктур к любой из двух тетрагональных сверхструктур M_2X невозможны.

Отсюда следует, что при понижении температуры возможны три последовательности превращений, связанных с упорядоченными фазами M_2X (рис. 2). Первая и вторая последовательности кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) упорядоченная фаза M_2X и кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза M_2X могут осуществляться в нестехиометрических соединениях MX_y с разным составом y и включают только превращения беспорядок–порядок. Альтернативная им последователь-

ность кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ тетрагональная (пр. гр. $P4/mmm$) упорядоченная фаза $M_2X \rightarrow$ тетрагональная (пр. гр. $I4_1/amd$) упорядоченная фаза M_2X включает превращения беспорядок–порядок и порядок–порядок. Если экспериментально какая-либо упорядоченная фаза не обнаруживается, то последовательности превращений и без этой фазы остаются физически верными. Следует отметить, что указанные последовательности превращений найдены из симметричных соображений. В [1,20,21] методом функционала параметров порядка показано, что с точки зрения термодинамики образование кубической и тригональной сверхструктур M_2X одинаково вероятно и должно происходить при близких температурах. Что касается тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры M_2X , то она обладает большей (по абсолютной величине) свободной энергией по сравнению со второй тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) фазой и потому ее образование маловероятно. С учетом этого тетрагональную (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуру M_2X из третьей последовательности можно исключить. В этом случае третья последовательность имеет следующий вид: кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ тетра-

гональная (пр. гр. $I4_1/amd$) упорядоченная фаза M_2X и тоже включает только превращение беспорядок—порядок.

Судя по экспериментальным данным, в случае нестехиометрических карбидов, в особенности карбида титана, параллельно при разных составах карбида осуществляются первая и вторая последовательности превращений беспорядок—порядок с образованием кубической и тригональной фаз M_2X . Действительно, по данным [4] в результате упорядочения нестехиометрического карбида титана TiC_x , кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктура M_2X образуется в области от $TiC_{0.49-0.51}$ до $TiC_{0.54-0.55}$, а тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктура M_2X имеет область гомогенности от $TiC_{0.55}$ до $TiC_{0.59}$. Температуры перехода беспорядок—порядок для обеих сверхструктур близки и составляют 990–1020 К. Третья последовательность превращений наблюдается в нестехиометрических нитридах. Можно предположить, что причины реализации той или иной последовательности связаны с макроскопическим состоянием нестехиометрических соединений, а именно с размером и морфологией зерен неупорядоченной фазы и началом образования первичной упорядоченной фазы на определенной кристаллографической поверхности, а также с различиями в характере межатомных взаимодействий $M-X$, где $X = C$ или N .

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. (2001). 607 p.
- [2] H. Goretzki. Phys. Status Solidi **20**, K 141 (1967).
- [3] И. Каримов, В.Т. Эм, И. Хидиров, И.С. Латергаус. Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук **4**, 81 (1979).
- [4] В.Н. Липатников, А. Котгар, Л.В. Зуева, А.И. Гусев. ФТТ **40**, 1332 (1998).
- [5] V. Moisy-Maurice. Structure atomique des carbures non-stoechiometriques de metaux de transition. Rapport CEA-R-5127. Commissariat a l'Energie Atomique, Gif-sur-Yvette, France (1981). 184 p.
- [6] V. Moisy-Maurice, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, P. Convert. Acta Met. **30**, 1769 (1982).
- [7] N. Lorenzelli, R. Caudron, J.P. Landesman, C.H. de Novion. Solid State Commun. **59**, 765 (1986).
- [8] 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.
- [9] B. Holmberg. Acta Chem. Scand. **16**, 1255 (1962).
- [10] C. Lobier, J.P. Marcon, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris C **268**, 1132 (1969).
- [11] S. Nagakura, T. Kusunoki. J. Appl. Cryst. **10**, 52 (1977).
- [12] М.П. Арбузов, С.Я. Голуб, Б.В. Хаенко. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **13**, 1779 (1977).
- [13] A.N. Christensen, A. Alamo, J.P. Landesman. Acta Cryst. C **41**, 1009 (1985).
- [14] И. Хидиров, И. Каримов, В.Т. Эм. Докл. АН УзССР **10**, 21 (1980).

- [15] D. Sundararaman, A.L.E. Terrance, V. Seetharaman, V.S. Raghunathan. Trans. Jpn. Inst. Met. **24**, 510 (1983).
- [16] W. Lengauer. Acta Met. Mater. **39**, 2985 (1991).
- [17] W. Lengauer, P. Ettmayer. High Temp.—High Press. **19**, 673 (1987).
- [18] W. Lengauer, P. Ettmayer. High Temp.—High Press. **22**, 13 (1990).
- [19] E. Etchessahar, Y.-U. Sohn, M. Harmelin, J. Debuigne. J. Less-Common Met. **167**, 261 (1991).
- [20] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [21] А.И. Гусев. УФН **170**, 3 (2000).
- [22] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986). 368 с.