

УДК 536.46 : 546.261

© 1990

## ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ В МЕТОДЕ ФУНКЦИОНАЛА ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА

А. И. Гусев

Рассмотрено применение ранее предложенного метода функционала параметров порядка для описания фазовых равновесий в упорядочивающихся твердых растворах замещения  $A_yB_{1-y}$  и нестехиометрических соединениях внедрения  $MX_y$ . Получены уравнения для расчета температурно-концентрационных областей существования неупорядоченной и упорядоченных фаз. Впервые с учетом упорядочения рассчитаны фазовые диаграммы систем  $Zr-C$ ,  $Nb-C$  и  $Ta-C$ , установлены типы возможных упорядоченных фаз нестехиометрических карбидов. Показана невозможность образования кубических сверхструктур типа  $M_3X_7$  и  $M_4X_3$  в нестехиометрических соединениях  $MX_y$ .

Одной из основных задач статистической теории атомного упорядочения является построение термодинамики системы многих взаимодействующих частиц. В модели среднего поля и ее различных вариантах эта задача в той или иной мере решается путем замены отдельных межатомных взаимодействий взаимодействием, усредненным по всем атомам. В кластерных методах улучшение результатов приближения среднего поля достигается благодаря применению к кластеру тех же рассуждений, что и к одному узлу решетки, занятому атомом определенного сорта. В результате локальные взаимодействия и корреляции учитываются с помощью рассмотрения компактной группы атомов, находящихся в среде, свойства которой соответствуют среднему макроскопическому состоянию вещества. Иначе говоря, взаимодействия частиц внутри кластера учитываются точно, а взаимодействия между кластерами — приближенно, с помощью некоторого эффективного поля.

В работах [1-4] для описания структурных фазовых переходов беспорядок—порядок в твердых растворах замещения  $A_yB_{1-y}$  и в нестехиометрических соединениях типа фаз внедрения  $MX_y \square_{1-y}$ , где раствор замещения образуют неметаллические атомы внедрения  $X$  и структурные вакансии  $\square$  (незанятые узлы неметаллической подрешетки), был предложен метод функционала параметров порядка (МФПП). Физической основой МФПП является приближение среднего поля, а по своему формализму он относится к группе кластерных методов, но отличается от них возможностью детального учета симметрии кристалла с любой степенью дальнего порядка. Главной особенностью этого метода является представление различных фигур (кластеров) через значения функции распределения  $n(\mathbf{r})$ , непосредственно зависящей от параметров дальнего порядка  $\eta$ . Сама функция распределения  $n(\mathbf{r})$  атомов заданного сорта является вероятностью нахождения атома этого сорта на узле  $\mathbf{r}$  упорядочивающейся решетки. Применение МФПП позволило не только качественно, но и количественно описать фазовые переходы первого и второго рода типа беспорядок—порядок в некоторых соединениях внедрения, определить термодинамически равновесные типы сверхструктур в них [3-5].

В настоящей работе рассмотрено дальнейшее развитие метода функционала параметров порядка с целью расчета фазовых диаграмм упоря-

дочивающихся систем. Построение равновесных фазовых диаграмм имеет не только теоретическое, но и важное практическое значение, поскольку позволяет найти температурно-концентрационные области существования различных упорядоченных и неупорядоченной фаз, весьма заметно отличающихся как структурой, так и физическими свойствами [3, 6].

### 1. Свободная энергия и условия равновесия

В МФПП свободная энергия кристалла с любой степенью порядка описывается формулой [3, 4]

$$F = N \left\{ \frac{1}{\Phi} \sum_s \frac{y^{(s)}}{x^{(s)}} \sum_{i \in s} \left[ \varepsilon_i^{(s)}(T) - T \int_0^T \frac{d\varepsilon_i^{(s)}(T)}{T} \right] \times \right. \\ \left. \times \sum_{\varphi=1}^{x^{(s)}} \sum_{f=1}^M g_f \sum_{k=1}^{l_1^{(s)}} \prod_{v=x}^{\tau} \prod_{l_v=0}^{l_v^{(s)}} n_v(r_{\varphi f}^{(s)} + r_{\varphi i k l_v}^{(s)}) + k_B T \sum_r \sum_{v=\alpha}^{\tau} n_v(r) \ln n_v(r) \right\}, \quad (1)$$

причем значения, принимаемые функцией распределения  $n_v(r)$  атомов сорта  $v$  на различных узлах  $r$  решетки, в которой происходит упорядочение, выражаются непосредственно через параметры дальнего порядка  $\eta$ , являющиеся переменными при минимизации свободной энергии  $F$ . Параметрами описания являются энергии  $\varepsilon_i^{(s)}(T)$  кластеров, которые могут быть заданы как параметры модели или рассчитаны из каких-либо независимых предположений.

Рассмотрим упорядочение в бинарном твердом растворе замещения  $A_y B_{1-y}$  или в нестехиометрическом соединении  $MX_y \square_{1-y}$ , т. е. упорядочение в двухкомпонентной системе  $A-B$  или  $X-\square$ . Будем полагать, что в результате перехода беспорядок—порядок в этих системах возможно образование упорядоченных фаз типа  $A_{2t-1}B$  или  $M_{2t}X_{2t-1}\square$ , где  $t=1, 1.5, 2, 3, 4$ . Обозначим свободные энергии неупорядоченной фазы  $A_y B_{1-y}$  ( $MX_y$ ) и упорядоченной фазы  $A_{2t-1}B$  ( $M_{2t}X_{2t-1}$ ) как  $F(y, 0, T)$  и  $F(y, \eta, T)$  соответственно. Если зависимость энтальпии образования неупорядоченного кристалла ( $\eta=0$ ) от его состава  $H^{\text{disord}}(y, T)$  представить в виде разложения в степенной ряд по величине  $y$

$$H^{\text{disord}}(y, T) = N \sum_{n=0}^{R^{(s)}} y^n H_n(T), \quad (2)$$

то, как показано в [2], энергии  $\varepsilon_i^{(s)}$  кластеров можно выразить через коэффициенты  $H_n$  разложения (2), в результате чего выражение (1) для свободной энергии  $F$  кристалла с любой степенью порядка (от  $\eta=0$  до  $\eta=\eta_{\text{max}}(y)$ ) в МФПП преобразуется

$$F = N \left\{ \sum_s x^{(s)} y^{t(s)} \left[ F_0(T) + y F_1(T) + \sum_{n=2}^{R^{(s)}} P_0^{(n)} F_n(T) \right] - T S_c \right\}. \quad (3)$$

Здесь  $s$  — тип фигуры (кластера), входящей в последовательность особых фигур  $\{s\}$ , необходимую для описания упорядочения в рассматриваемом кристалле с помощью МФПП;  $y^{t(s)}$  — коэффициент переоценки, учитывающий перекрывание фигур  $s$  в решетке кристалла;  $x^{(s)}$  — коэффициент, устанавливающий связь между энтальпией кристалла и энергией всех фигур данного типа  $s$  с различными конфигурациями;  $R^{(s)}$  — число узлов упорядочивающейся решетки, входящих в фигуру типа  $s$ ;  $P_0^{(n)}$  — вероятность комплектной  $n$ -подфигуры ( $n$ -подфигура образована  $n$  узлами фигуры  $s$  ( $n < R^{(s)}$ ), причем все узлы  $n$ -подфигуры заняты атомами сорта  $A$  (для твердого раствора  $A_y B_{1-y}$ ) или  $X$  (для нестехиометрического соединения  $MX_y$ ));  $S_c$  — конфигурационная энтропия. В формуле (3) вероятность  $P_0^{(n)}$  является функцией от  $y$  и  $\eta$ ; таким образом, при заданных  $y$

и  $T$  переменной является  $\eta$ , а параметрами модели — величины  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$ ,  $\dots$ ,  $F_n(T)$ .

Как показал выполненный в [3] анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных, в реальных бинарных упорядочивающихся системах разложение  $H^{\text{disord}}(y, T)$  в ряд (2) ограничено членами второго порядка по величине  $y$ ; с учетом этого и значений  $x^{(s)}$  и  $y^{(s)}$  выражение для свободной энергии приобретает форму [3, 4]

$$F = F_0(T) + yF_1(T) + P\delta^{(2)}F_2(T) - TS_c, \quad (4)$$

где

$$P\delta^{(2)} = y^2 - a\eta^2/4t^2, \quad (5)$$

$$S_c = -(k_B/2t) \{n_1 \ln n_1 + (1 - n_1) \ln (1 - n_1) + (2t - 1) [n_2 \ln n_2 + (1 - n_2) \ln (1 - n_2)]\}. \quad (6)$$

Коэффициент  $a$  в формуле (5) зависит от типа и структуры образующейся упорядоченной фазы. В формуле (6)  $n_{1,2}$  — значения функции распределения  $n_A(\mathbf{r})$  на узлах подрешеток В и А соответственно (вероятности обнаружения атома сорта А на узле подрешетки атомов сорта В или на узле подрешетки атомов сорта А соответственно (в случае нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$ , величины  $n_1$  и  $n_2$  — вероятности обнаружения атома внедрения X на узле вакансионной подрешетки или на узле подрешетки атомов внедрения соответственно)). Вероятности  $n_1$  и  $n_2$  в соответствии с [3, 4] равны

$$n_1 = y - (2t - 1)\eta/2t, \quad n_2 = y + \eta/2t. \quad (7)$$

Легко видеть, что при  $\eta=0$  выражение (4) с учетом формул (5) и (6) преобразуется к виду

$$F(y, 0, T) = F_0(T) + yF_1(T) + y^2F_2(T) + k_B T (y \ln y + (1 - y) \ln (1 - y)), \quad (8)$$

описывающему только неупорядоченное состояние кристалла. Отсюда ясно, что величины  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$  и  $F_2(T)$ , являющиеся параметрами описания в МФПП, могут быть найдены при разложении свободной энергии неупорядоченного кристалла (без учета конфигурационной энтропии) в ряд по  $y$ . При анализе упорядочения в реальных системах это дает возможность описывать любое структурное состояние кристалла, если известны основные термодинамические характеристики только неупорядоченного состояния кристалла, такие как зависимость энтальпии образования от состава неупорядоченного соединения и температурная зависимость энтальпии или теплоемкости.

Условия равновесия неупорядоченной и упорядоченной фаз выполняются в случае равенства химических потенциалов  $\mu_n^{(k)}$  каждого компонента в этих фазах (верхний индекс относится к компоненту, нижний — к фазе), т. е.

$$\mu_1^{(A)} = \mu_2^{(A)}, \quad \mu_1^{(B)} = \mu_2^{(B)}, \quad (9)$$

где химические потенциалы  $\mu^{(A)}$  и  $\mu^{(B)}$  выражаются через свободную энергию соответствующей фазы

$$\mu^{(A)} = F(y, T) + (1 - y) \partial F(y, T) / \partial y, \quad \mu^{(B)} = F(y, T) - y \partial F(y, T) / \partial y. \quad (10)$$

С учетом (9), (10) систему уравнений, описывающих равновесие неупорядоченной и упорядоченной фаз со свободными энергиями  $F(y, 0, T)$  и  $F(y, \eta, T)$  соответственно, можно записать в следующей форме:

$$\begin{aligned} \partial F(y_1, 0, T) / \partial y_1 &= \partial F(y_2, \eta, T) / \partial y_2, \\ F(y_1, 0, T) - y_1 \partial F(y_1, 0, T) / \partial y_1 &= F(y_2, \eta, T) - y_2 \partial F(y_2, \eta, T) / \partial y_2, \end{aligned} \quad (11)$$

$y_{1,2}$  — относительное содержание компонента А (X) в неупорядоченной и упорядоченной фазах соответственно.

После преобразований системы уравнений (11) с учетом (4)–(8) получим условия равновесия неупорядоченной фазы  $A_y B_{1-y} (MX_y)$  и упорядоченной фазы типа  $A_{2t-1} B (M_{2t} X_{2t-1})$

$$\begin{aligned} y_1(2-y_1) + (k_B T / F_2(T)) \ln y_1 &= y_2(2-y_2) + (a/4t^2) \eta_{\text{равн}}^2 + \\ &+ (1/2t) (k_B T / F_2(T)) [\ln n_1 + (2t-1) \ln n_2] |_{\eta=\eta_{\text{равн}}} \\ y_1^2 - (k_B T / F_2(T)) \ln(1-y_1) &= y_2^2 - (a/4t^2) \eta_{\text{равн}}^2 - \\ - (1/2t) (k_B T / F_2(T)) [\ln(1-n_1) + (2t-1) \ln(1-n_2)] &|_{\eta=\eta_{\text{равн}}} \end{aligned} \quad (12)$$

Аналогично можно получить систему уравнений, описывающую равновесие двух упорядоченных фаз  $A_{2t_1-1} B (M_{2t_1} X_{2t_1-1})$  и  $A_{2t_2-1} B (M_{2t_2} X_{2t_2-1})$  (или в общем виде  $A_{2t_i-1} B (M_{2t_i} X_{2t_i-1})$ , где  $i$  равно 1 или 2)

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^2 (-1)^i \{ y_i(2-y_i) + (a_i/4t_i^2) \eta_i^2 \eta_{\text{равн}}^2 + (1/2t_i) (k_B T / F_2(T)) [\ln n_1^{(i)} + \\ + (2t_i-1) \ln n_2^{(i)}] |_{\eta=\eta_{\text{равн}}} &= 0, \\ \sum_{i=1}^2 (-1)^i \{ y_i^2 - (a_i/4t_i^2) \eta_i^2 \eta_{\text{равн}}^2 - (1/2t_i) (k_B T / F_2(T)) [\ln(1-n_1^{(i)}) + \\ + (2t_i-1) \ln(1-n_2^{(i)})] |_{\eta=\eta_{\text{равн}}} &= 0, \end{aligned} \quad (13)$$

$y_i, a_i, t_i, \eta_i, n_{1,2}^{(i)}$  — соответствующие величины для упорядоченной фазы  $A_{2t_i-1} B (M_{2t_i} X_{2t_i-1})$ .

Решение систем уравнений (12), (13), записанных для всех возможных бинарных равновесий, позволяет рассчитать положение фазовых границ и построить равновесную фазовую диаграмму. Основная вычислительная трудность при проведении расчета связана с необходимостью постоянного определения равновесной для заданных  $y$  и  $T$  величины параметра дальнего порядка. Используя найденные в [3, 4] уравнения, описывающие равновесные условия переходов беспорядок—порядок, можно получить следующую формулу для вычисления:

$$(1/\eta_{\text{равн}}) \ln [n_2(1-n_1)/n_1(1-n_2)] |_{\eta=\eta_{\text{равн}}} = [2a/(2t-1)] F_2(T)/k_B T. \quad (14)$$

Как видно из уравнения (14), равновесное значение параметра дальнего порядка  $\eta_{\text{равн}}$  является функцией не только от  $y$  и  $T$ , но и от энергетического параметра  $F_2(T)$ , т. е. зависит от природы твердого раствора или нестехиометрического соединения, в которых происходит упорядочение.

Температуру перехода беспорядок—порядок, происходящего по механизму фазового перехода первого рода, можно найти по формуле

$$T_{\text{пер}} = [2a/(2t-1)] (F_2(T_{\text{пер}})/k_B) \eta_{\text{пер}} \{ \ln [n_2(1-n_1)/n_1(1-n_2)] \}_{\eta=\eta_{\text{пер}}}^{-1} \quad (15)$$

В случае фазовых переходов второго рода, когда параметр дальнего порядка плавно изменяется от  $\eta=0$  до  $\eta=\eta_{\text{равн}}$  при  $T < T_{\text{пер}}$ , формула (15) для температуры перехода преобразуется к виду

$$T_{\text{пер}} = [2a/(2t-1)] y(1-y) F_2(T_{\text{пер}})/k_B. \quad (16)$$

## 2. Ф а з о в ы е д и а г р а м м ы

Рассмотрим практическое применение метода функционала параметров порядка для расчета фазовых диаграмм упорядочивающихся систем на примере нестехиометрических соединений переходных металлов IV и V групп. Многочисленные структурные исследования, результаты которых обобщены в [3], показывают, что переходы беспорядок—порядок широко распространены в нестехиометрических карбидах, нитридах и оксидах. Согласно [3, 4, 6–9], в нестехиометрических соединениях  $MX_y$  с базисной структурой  $B1$  ( $\text{NaCl}$ ) в принципе возможно образование сверхструктур

Тип упорядоченной фазы	Пространственная группа	$a$	$t$	$2a/(2t-1)$
$M_2X$	$R\bar{3}m, Fd\bar{3}m, I4_1/amd$	0.2	1	0.4
$M_3X_2$	$Immm$	0.4	1.5	0.4
$M_3X_2$	$P\bar{3}m1$	-0.2	1.5	-0.2
$M_4X_3$	$Pm\bar{3}m$	0.2	2	0.133
$M_6X_5$	$C2, C2/m, P3_1$	1.0	3	0.4
$M_8X_7$	$Fm\bar{3}m, P4_132 (P4_332)$	1.0	4	0.286

типа  $M_2X$ ,  $M_3X_2$ ,  $M_4X_3$ ,  $M_6X_5$  и  $M_8X_7$  (значения  $a$  и  $t$  для этих сверхструктур приведены в таблице). Согласно [2-4], упорядочение бинарной системы, свободная энергия  $F(y, 0, T)$  которой описывается выражением (8), возможно лишь в том случае, если  $F_2(T) > 0$ . Поскольку  $T_{пер}$  всегда положительна, то из формул (15), (16) следует, что в МФПП коэффициент  $a$  может быть только положительным. Таким образом, предположение о возможности формирования тригональной ( $P\bar{3}m1$ ) сверхструктуры типа  $M_3X_2$ , для которой  $a < 0$ , в неупорядоченном соединении  $MX_y$  с базисной структурой  $B1$  можно сразу отбросить. В связи с этим далее при упоминании упорядоченной фазы  $M_3X_2$  будет иметься в виду только ромбическая ( $Immm$ ) сверхструктура этого типа.

Первоначально рассмотрим общий вид равновесной фазовой диаграммы упорядочивающегося нестехиометрического соединения  $MX_y$ , в котором возможно полное замещение всех неметаллических атомов внедрения  $X$  вакансиями, т. е.  $y$  изменяется от 0 до 1.

Согласно результатам расчета, образование сверхструктур типа  $M_2X$ ,  $M_4X_3$ ,  $M_6X_5$  и  $M_8X_7$  является фазовым переходом первого рода, тогда как сверхструктура типа  $M_3X_2$  образуется по механизму фазового перехода второго рода. Превращения одной упорядоченной фазы в другую являются переходами первого рода.

Из формул (15), (16) видно, что величина  $T_{пер}$  зависит от коэффициента  $2a/(2t-1)$ . Для сверхструктур типа  $M_2X$ ,  $M_3X_2$  ( $Immm$ ) и  $M_6X_5$  этот коэффициент равен 0.4, а наименьшее положительное значение имеет для сверхструктуры типа  $M_4X_3$  (см. таблицу). Из этого ясно, что для сверхструктур типа  $M_2X$ ,  $M_3X_2$  и  $M_6X_5$  температуры перехода из неупорядоченного состояния в упорядоченное сравнимы по величине и на равновесной фазовой диаграмме такие сверхструктуры будут устойчивы в близких температурных, но различных концентрационных интервалах. Упорядоченные фазы типа  $M_8X_7$  и особенно  $M_4X_3$  могут быть устойчивы только в низкотемпературной области.

Расчет фазовой диаграммы упорядочивающегося нестехиометрического соединения  $MX_y$  ( $0 < y < 1$ ) был выполнен для интервала температур от 300 К до  $T_{пер}$ . Для нестехиометрических карбидов и нитридов в этой области температур величина  $k_B T/F_2(T)$  является монотонно возрастающей функцией от  $T$ , что позволило построить фазовую диаграмму в зависимости от безразмерной приведенной температуры  $k_B T/F_2(T)$  (для обсуждаемых нестехиометрических соединений приведенная температура  $k_B T/F_2(T) = 0.02$  соответствует примерно 300 К).

Из рассчитанной фазовой диаграммы (рис. 1) видно, что при упорядочении нестехиометрического соединения  $MX_y$  образуются упорядоченные фазы типа  $M_2X$ ,  $M_3X_2$  и  $M_6X_5$ . На фазовой диаграмме имеются также три двухфазные области:  $(M_2X + M_3X_2)$ ,  $(M_3X_2 + M_6X_5)$  и  $(M_6X_5 + MX_y)$ . Сверхструктуры типа  $M_8X_7$  и  $M_4X_3$  даже в низкотемпературной области (при  $k_B T/F_2(T)$ , близкой к 0.02) имеют малые величины  $\eta_{упр}$ , а их свободная энергия больше свободной энергии упорядоченных фаз типа  $M_2X$ ,

$M_3X_2$  и  $M_6X_5$ ; поэтому в изученном интервале температур упорядоченные фазы типа  $M_8X_7$  и  $M_4X_3$  существовать не могут.

При расчете упорядочения в реальных нестехиометрических соединениях необходимо дополнительно учитывать крайние (граничные) условия равновесия. Например, в системе V—C верхней границей области гомогенности неупорядоченного кубического карбида соответствует  $VC_{0.88}$  (для всех других карбидов и нитридов со структурой B1 верхней границей области гомогенности является соединение  $MX_{1.00}$ ). Именно по этой причине в карбиде ванадия и только в нем образуется кубическая сверхструктура  $V_8C_7$  ( $P4_132$  или  $P4_332$ ). В других карбидах и нитридах образование равновесной кубической сверхструктуры типа  $M_8X_7$  невозможно. Кроме того, в реальных нестехиометрических соединениях полное замещение неметаллических атомов вакансиями невозможно, так как симметрия кристаллической решетки металла отличается от симметрии метал-

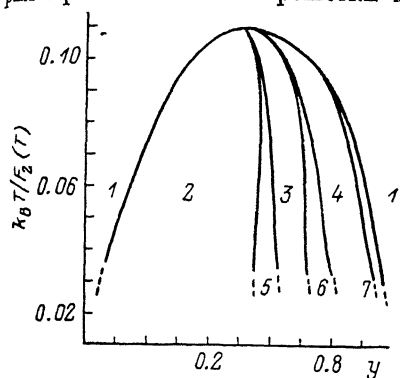


Рис. 1. Равновесная фазовая диаграмма упорядочивающегося нестехиометрического соединения  $MX_y \square_{1-y}$ , в котором возможно замещение всех неметаллических атомов внедрения X структурными вакансиями  $\square$ :  $MX_y$  (1),  $M_2X$  (2),  $M_3X_2$  (3),  $M_6X_5$  (4),  $M_2X + M_3X_2$  (5),  $M_3X_2 + M_6X_5$  (6),  $M_6X_5 + MX_y$  (7).

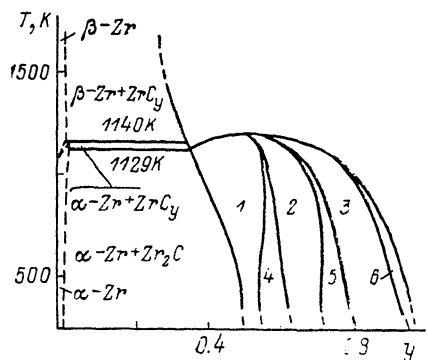


Рис. 2. Низкотемпературная часть равновесной фазовой диаграммы системы Zr—C, в которой наблюдается упорядочение нестехиометрического карбида циркония  $ZrC_y$ :  $Zr_2C$  (1),  $Zr_3C_2$  (2),  $Zr_6C_5$  (3),  $Zr_2C + Zr_3C_2$  (4),  $Zr_3C_2 + Zr_6C_5$  (5),  $Zr_6C_5 + ZrC_y$  (6).

лической подрешетки нестехиометрического соединения [3]; наконец, в системе M—X могут существовать другие соединения. Например, переходные металлы пятой группы образуют с углеродом и азотом не только карбиды и нитриды  $MX_y$  со структурой B1, но и соединения  $M_2X_y$  с гексагональной структурой. В связи с этим при построении фазовых диаграмм реальных нестехиометрических соединений необходимо дополнительно рассчитывать равновесия с металлом M или соединением  $M_2X_y$ . В литературе имеются также ограниченные сведения о возможных в системах V—C, Nb—C и Ta—C метастабильных  $\zeta$ -фазах Брауэра примерного состава  $\sim M_3C_2$ , однако за последние двадцать лет экспериментальных подтверждений существования таких фаз не получено, о их структуре ничего не известно. Предполагаемые  $\zeta$ -фазы Брауэра могут возникать только как неравновесные, поэтому при расчете равновесного упорядочения в системах Nb—C и Ta—C они не учитывались.

Равновесие между металлом и упорядоченной фазой  $M_{2t}X_{2t-1}$  описывается выражением

$$F_M(T) = F_0(T) - y^2 F_2(T) + (a/4t^2) \eta_{\text{равн}}^2 F_2(T) + (k_B T / 2t) [\ln(1 - n_1) + (2t - 1) \ln(1 - n_2)] |_{\eta = \eta_{\text{равн}}} \quad (17)$$

Фазовую границу, разделяющую область гомогенности упорядоченной фазы  $M_{2t}X_{2t-1}$  и двухфазную область ( $M_2X$  (соед.) +  $M_{2t}X_{2t-1}$ ), можно найти по уравнению

$$0.5F_{M_7X}(\text{сое.т.}) (T) = F_0(T) + 0.5F_1(T) + y(1-y)F_2(T) + (a/4t^2)\eta_{\text{равн}}^2 F_2(T) + (k_B T/4t) \{ \ln |n_1(1-n_1)| + (2t-1) \ln |n_2(1-n_2)| \} |_{\tau=\tau_{\text{равн}}} \quad (18)$$

Легко видеть, что при переходе в неупорядоченное состояние, когда  $\eta_{\text{равн}}=0$ , уравнения (17), (18) описывают положение нижней границы области гомогенности неупорядоченного соединения  $\text{MX}_y$ . Иначе говоря, эти уравнения позволяют рассчитывать равновесие с нестехиометрическим соединением  $\text{MX}_y$ , которое может находиться в состоянии с любой степенью дальнего порядка от  $\eta_{\text{max}}$  до нуля.

Уравнения (12), (13), (17) и (18), полученные в рамках метода функционала параметров порядка, позволяют рассчитать равновесные фазовые диаграммы реальных упорядочивающихся нестехиометрических соединений. В качестве примера рассмотрим фазовые диаграммы систем  $\text{Zr}-\text{C}$ ,  $\text{Nb}-\text{C}$  и  $\text{Ta}-\text{C}$ , представляющие интерес для атомной энергетики.

В системе  $\text{Zr}-\text{C}$  существует только одно соединение (имеющий широкую область гомогенности нестехиометрический карбид  $\text{ZrC}_y$  со структурой  $B1$ , на основе которого происходит упорядочение), поэтому ее фазовая диаграмма (рис. 2) наиболее близка к фазовой диаграмме соединения  $\text{MX}_y$  с неограниченным замещением неметаллических атомов  $X$  структурными вакансиями (рис. 1). Согласно расчету, в системе  $\text{Zr}-\text{C}$  в условиях термодинамического равновесия в разных концентрационных интервалах образуются упорядоченные фазы  $\text{Zr}_2\text{C}$ ,  $\text{Zr}_3\text{C}_2$  и  $\text{Zr}_6\text{C}_5$ . Экспериментально в карбиде циркония  $\text{ZrC}_y$  вблизи нижней границы области гомогенности наблюдались кубическая ( $Fd\bar{3}m$ ) и тригональная ( $R\bar{3}m$ ) упорядоченные фазы [10-12], которые можно отождествить со сверхструктурой  $\text{Zr}_2\text{C}$ . Для карбида  $\text{ZrC}_{0.63}$  температура перехода в кубическую ( $Fd\bar{3}m$ ) упорядоченную фазу, согласно [11], составляет 1170 К, что хорошо соответствует рассчитанной фазовой диаграмме (рис. 2). Ромбическая сверхструктура  $\text{Zr}_3\text{C}_2$  по своим характеристикам очень близка к сверхструктуре типа  $\text{M}_3\text{X}_5$ , существование которой предполагалось возможным в системах  $\text{Ti}-\text{C}$  и  $\text{Zr}-\text{C}$  [12]; однако термодинамически сверхструктура типа  $\text{M}_3\text{X}_4$  предпочтительнее, чем  $\text{M}_3\text{X}_5$ . В недавно появившейся публикации [13] автор отказался от ранее высказываемого им мнения [12] о наличии сверхструктуры типа  $\text{M}_3\text{X}_5$  в системе  $\text{Ti}-\text{C}$ , которая подобна системе  $\text{Zr}-\text{C}$ . С учетом этого и полученных теоретических результатов можно полагать, что в системе  $\text{Zr}-\text{C}$  упорядоченная фаза, предположительно относимая к типу  $\text{M}_3\text{X}_5$ , на самом деле является сверхструктурой  $\text{Zr}_3\text{C}_2$ . Для выяснения этого, а также обнаружения предсказываемой расчетом сверхструктуры  $\text{Zr}_6\text{C}_5$  необходимо проведение тщательных структурных исследований упорядочения в системе  $\text{Zr}-\text{C}$ .

В системе  $\text{Nb}-\text{C}$  наряду с кубическим карбидом  $\text{NbC}_y$  с широкой областью гомогенности существует гексагональный низший карбид  $\beta\text{-Nb}_2\text{C}$  с узкой областью гомогенности, наличием которой при расчете фазовой диаграммы пренебрегали. Рассчитанная часть фазовой диаграммы системы  $\text{Nb}-\text{C}$ , в которой наблюдается упорядочение кубического карбида  $\text{NbC}_y$ , показана на рис. 3. Как видно из этого рисунка, при температуре ниже 900 К в условиях термодинамического равновесия существует упорядоченная фаза  $\text{Nb}_3\text{C}_2$  с очень узкой областью гомогенности ( $0.67 < y < < 0.71$  при 400 К). Экспериментально такая фаза не наблюдалась. Зафиксировать эту низкотемпературную упорядоченную фазу весьма сложно, так как при  $T < 900$  К диффузионная подвижность атомов мала и для достижения термодинамически равновесного структурного состояния требуется длительный отжиг образцов  $\text{NbC}_y$ ; кроме того, нестехиометрический карбид  $\text{NbC}_y$  по своему составу должен точно соответствовать концентрационной области существования сверхструктуры  $\text{Nb}_3\text{C}_2$ .

Основной упорядоченной фазой карбида ниобия является  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ , образующаяся в результате перехода беспорядок—порядок при  $T <$

$< 1594$  К и обладающая достаточно широкой областью существования: при  $T=800$  К упорядоченная фаза  $Nb_6C_5$  имеет область гомогенности  $0.80 < y < 0.88$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными [14-16]. При высоких температурах рассчитанная область существования сверхструктуры  $Nb_6C_5$  несколько шире, чем по экспериментальным данным [3, 14-16]. Это связано с тем, что выше температуры перехода порядок—беспорядок в нестехиометрическом карбиде имеется некоторый ближний порядок, который в расчете не учитывался. Нужно отметить, что дальнейшее развитие рассматриваемого метода возможно именно путем решения весьма сложной задачи одновременного учета ближнего и дальнего порядка при записи свободной энергии упорядочивающегося кристалла.

Упорядочение в нестехиометрическом карбиде тантала  $TaC_y$  экспериментально изучено слабо, поэтому теоретический расчет фазовой диаграммы системы Та—С представляет значительный интерес. В этой системе помимо

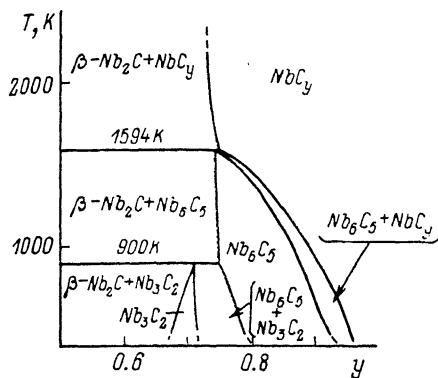


Рис. 3. Часть равновесной фазовой диаграммы системы Nb—С, в которой наблюдается упорядочение нестехиометрического карбида ниобия  $Nb_6C_y$ .

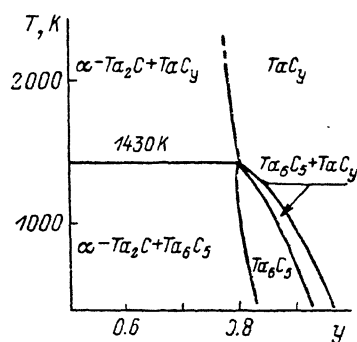


Рис. 4. Положение области существования упорядоченной фазы  $Ta_6C_5$  на равновесной фазовой диаграмме системы Та—С.

обладающего широкой областью гомогенности кубического карбида  $TaC_y$ , существует гексагональный низший карбид  $\alpha-Ta_2C$  с узкой областью гомогенности (наличие ее при расчете фазовой диаграммы не учитывалось). На рис. 4 показана рассчитанная часть фазовой диаграммы системы Та—С, в которой возможно упорядочение кубического карбида  $TaC_y$ . Как видно из рис. 4, единственной упорядоченной фазой карбида тантала является  $Ta_6C_5$ . Она имеет более узкую область гомогенности, чем аналогичная фаза  $Nb_6C_5$ . Ранее [17] предположение об образовании в  $TaC_y$  сверхструктуры типа  $M_6C_5$  было высказано при изучении методом электронной дифракции отожженного карбида  $TaC_{0.83}$ . Нейтронографическое исследование [18] показало, что в нестехиометрическом карбиде  $TaC_y$  в результате длительного медленного отжига от 1600 до 750 К образуется несоразмерная упорядоченная фаза, близкая к известным сверхструктурам типа  $M_6C_5$ . Таким образом, экспериментальные и теоретические результаты по изучению упорядочения в карбиде тантала хорошо согласуются.

В целом полученные результаты свидетельствуют о применимости метода функционала параметров порядка для расчета равновесных фазовых диаграмм как модельных, так и реальных упорядочивающихся систем. Применение МФПП позволило впервые рассчитать фазовые диаграммы упорядочивающихся нестехиометрических карбидов, установить типы возможных упорядоченных фаз этих карбидов и равновесные температурно-концентрационные области их существования. В результате расчета показана невозможность образования кубических сверхструктур типа  $M_8X_7$  и  $M_4X_3$  в нестехиометрических соединениях внедрения  $MX_y$  (за



исключением  $V_3C_7$ , где возможно образование сверхструктуры  $V_3C_7$ ). МФПП одинаково применим для расчета переходов беспорядок—порядок как первого, так и второго рода.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Gusev A. I., Rempel A. A. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 131. N 1. P. 43—51.
- [2] Gusev A. I., Rempel A. A. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 140. N 2. P. 335—346.
- [3] Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
- [4] Gusev A. I. // Phil. Mag. 1989. V. 60. N 3. P. 307—324.
- [5] Липатников В. Н., Ремпель А. А., Гусев А. И. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 3. С. 589—593.
- [6] Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- [7] Parthe E., Yvon K. // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. N 2. P. 153—163.
- [8] Gusev A. I., Rempel A. A. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1987. V. 20. N 31. P. 5011—5025.
- [9] Ремпель А. А., Гусев А. И. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 16—23.
- [10] Goretzki H. // Phys. St. Sol. 1967. V. 20. N 2. P. K141—K143.
- [11] Каримов И., Эм В. Т., Хидиров И., Латергаус И. С. // Изв. АН УзССР, сер. физ.-мат. наук. 1979. № 4. С. 81—83.
- [12] Хаенко Б. В. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1979. Т. 15. № 11. С. 1952—1960.
- [13] Хаенко Б. В., Куколь В. В. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 6. С. 1513—1517.
- [14] Billingham J., Bell P. S., Lewis M. H. // Acta Crystallogr. A. 1972. V. 28. N 6. P. 602—606.
- [15] Гусев А. И., Ремпель А. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 12. С. 3622—3627.
- [16] Landesman J. P., Christensen A. N., de Novion C. H., Lorenzelli N., Convert P. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1985. V. 18. N 4. P. 809—823.
- [17] Venables J. D., Meyerhoff M. H. // Solid State Chemistry (Proc. 5th Materials Research Symposium. N. Y., 1972). NBS Special Publication 364. P. 583—587.
- [18] Ремпель А. А., Липатников В. Н., Гусев А. И. // ДАН СССР. 1990. Т. 310. № 4. С. 878—883.

Институт химии УрО АН СССР  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
18 января 1990 г.  
В окончательной редакции  
12 апреля 1990 г.