

Упорядочение нестехиометрических гексагональных соединений M_2X : последовательность особых фигур

© А.С. Курлов, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 21 января 2009 г.)

Определен ансамбль фигур, необходимых для анализа атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических соединениях M_2X_y ($M_2X_y \square_{1-y}$) с гексагональной структурой $L'3$ с помощью метода функционала параметров порядка. Исходя из геометрии кристаллической решетки показано, что для описания соединений M_2X_y со структурой $L'3$ нужно использовать базисный кластер в виде тригональной призмы из шести узлов неметаллической подрешетки с атомом металла в центре. Найдены фигуры перекрытия, образующие вместе с базисным кластером последовательность особых фигур, однозначно описывающую структуру $L'3$. В общем виде определены равновесные условия превращений беспорядок–порядок в нестехиометрических соединениях M_2X_y .

Авторы благодарят РФФИ (грант № 07-03-96066а) за финансовую поддержку.

PACS: 61.72.Jd, 61.66.Fn, 64.60.Cn, 64.70.Kb

Низшие карбиды и нитриды $M_2X_{y'}$ (или $M_2X_{y'/2} \square_{1-y'/2}$, где $X = C, N$; \square — структурная вакансия) переходных d -металлов групп V–VI являются сильно нестехиометрическими соединениями внедрения [1,2] и интересны как объекты для исследования взаимосвязи нестехиометрии и упорядочения. Атомно-вакансионное упорядочение низших карбидов $M_2C_{y'}$ и нитридов $M_2N_{y'}$ ($0.7 < y' \leq 1.0$), имеющих гексагональную структуру типа $L'3$, изучено очень мало. Лишь в последние два года с использованием феноменологической теории фазовых переходов Ландау и симметричного анализа удалось выяснить последовательность фазовых превращений в одном из таких соединений — карбиде вольфрама $W_2C_{y'}$ [3,4]. По другим низшим карбидам и нитридам $M_2X_{y'}$ имеется несколько разрозненных экспериментальных исследований с противоречивыми и взаимоисключающими результатами, выполненных более тридцати лет назад и указывающих на возможность образования в них сверхструктур типа $M_{2t}X_{2t-1}$ ($t = 1$) с разной симметрией. Ранее для изучения атомно-вакансионного или атомного упорядочения в кубических монокарбидах MC_y ($MC_y \square_{1-y}$), моонитридах MN_y ($MN_y \square_{1-y}$) и твердых растворах замещения A_yB_{1-y} развит и успешно применен один из вариантов статистической теории упорядочения — метод функционала параметров порядка (order-parameter functional (OPF) method) [1,2,5]. Физической основой метода функционала параметров порядка 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. Однако к низшим карбидам и нитридам $M_2X_{y'}$ и вообще к соединениям с гексагональной структурой этот метод до сих пор не применялся.

Для анализа термодинамики системы многих взаимодействующих частиц с помощью метода OPF нужно исходя из геометрии кристаллической решетки рассматриваемого соединения определить ансамбль фигур, однозначно описывающих атомное распределение в кристалле. В настоящей работе эта задача решена для нестехиометрических соединений $M_2X_{y'}$ с базисной гексагональной структурой типа $L'3$.

Элементарная ячейка соединения M_2X с гексагональной (пр. гр. $P6_3/mmc$) структурой $L'3$ показана на рис. 1, *a*. В неупорядоченных нестехиометрических соединениях M_2X со структурой $L'3$ атомы металла M образуют металлическую гексагональную плотноупакованную (ГПУ) подрешетку, тогда как атомы неметалла X статистически (с вероятностью 1/2) заполняют октаэдрические междоузлия подрешетки металла (кристаллографические позиции $2(a)$ с координатами (000) и $(00\ 1/2)$) и образуют неметаллическую простую гексагональную подрешетку (рис. 1, *b*). В направлении оси c чередуются слои A и B из атомов металла M и слои из узлов неметаллической подрешетки X и общей последовательности $AXBXAXBX\dots$. В соединениях M_2X со структурой $L'3$ и периодами элементарной ячейки a_h и c_h октаэдрические междоузлия металлической подрешетки искажены: шесть ребер октаэдра имеют длину, равную периоду a_h , а остальные шесть ребер — длину, равную $(a_h^2/3 + c_h^2/4)^{1/2}$.

В нестехиометрических соединениях M_2X с такой структурой первая координационная сфера любого атома металла образована шестью узлами неметаллической подрешетки, каждый из которых может быть вакантен или занят атомом внедрения; расстояние от атома металла до любого из шести ближайших узлов неметаллической подрешетки равно $(a_h^2/3 + c_h^2/16)^{1/2}$. Если не учитывать атомных смещений, то шесть узлов неметал-

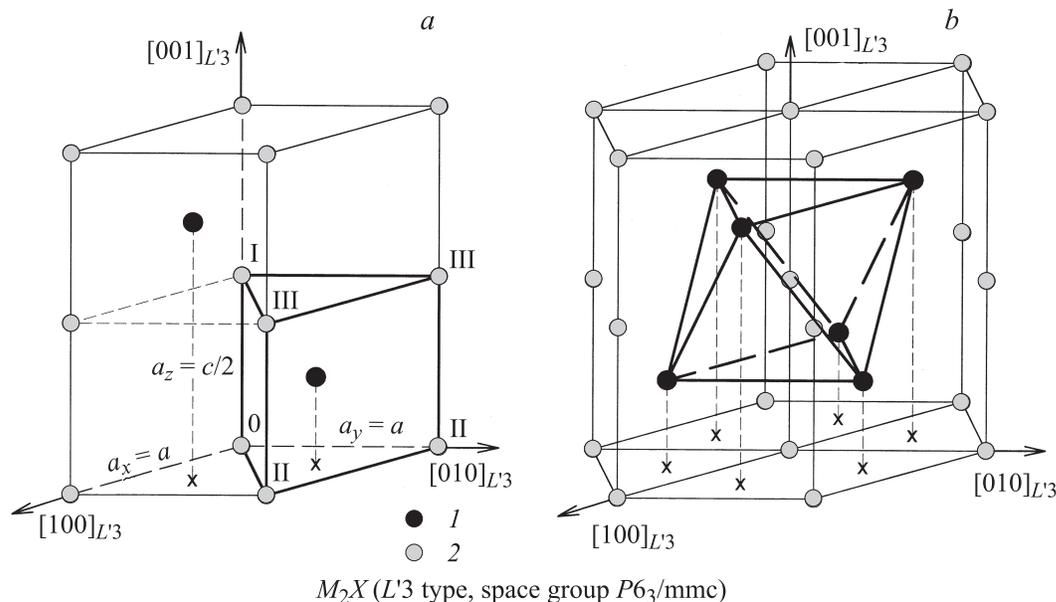


Рис. 1. Элементарная ячейка неупорядоченного нестехиометрического соединения M_2X с гексагональной (пр. гр. $P6_3/mmc$) структурой $L'3$ (а) и общий вид кристаллической решетки с гексагональной структурой $L'3$ (б). 1 — атомы металла M , 2 — узлы неметаллической подрешетки, статистически (с вероятностью 1/2) занятые атомами неметалла X . Жирными линиями выделены базисный кластер в виде тригональной призмы из шести узлов неметаллической подрешетки с атомом металла M в центре и октаэдрическое междуузлие ГПУ-металлической подрешетки из шести атомов металла M с узлом неметаллической подрешетки в центре.

лической подрешетки образуют правильную тригональную призму MX_6 с атомом металла в центре (рис. 1, а); боковые ребра тригональной призмы имеют длину $c_h/2$, а ребра верхнего и нижнего оснований имеют длину, равную периоду a_h решетки. Выбор кластера в виде правильной тригональной призмы как базисной фигуры позволяет учесть наиболее важные для нестехиометрических соединений M_2X межатомные взаимодействия металл–неметалл ($M-X$) и многочастичные корреляции в первой координационной сфере атома металла. Кроме того, выбор тригональной призмы как базисной кластерной фигуры дает возможность учесть все без исключения узлы кристаллической решетки, так как каждый узел решетки принадлежит как минимум одной тригональной призме. Заметим, что в соединениях M_2X со структурой $L'3$ тригональные призмы MX_6 отделены друг от друга тригональными пустотами.

В методе ОРФ к базисной кластерной фигуре предъявляются те же требования, что и в методе вариации кластеров (CV-method) [6–10]. В частности, базисная фигура должна быть „закрытой“, т. е. не содержать отдельно связанных узлов. Для проверки выполнения этого условия нужно найти последовательность фигур перекрытия. В решетке со структурой $L'3$ первым поколением фигур перекрытия являются ребра тригональной призмы, объединяющие два ближайших узла неметаллической подрешетки, т. е. парные связи. В тригональной призме имеются парные связи длиной $c_h/2$ (боковые ребра) и a_h (ребра оснований). Фигурами перекрытия связей служат

узлы неметаллической подрешетки. Таким образом, в обсуждаемом случае последовательность особых фигур $\{s\}$ включает четыре фигуры: узел неметаллической подрешетки (фигура типа a); связь между соседними узлами неметаллической подрешетки, находящимися на расстоянии $c_h/2$ (фигура типа b_1); связь между соседними узлами неметаллической подрешетки, находящимися на расстоянии a_h (фигура типа b_2); тригональная призма из шести узлов неметаллической подрешетки с атомом металла в центре (фигура типа c). Тригональная призма удовлетворяет определению [9] „закрытой“ фигуры, поскольку любой из шести ее узлов является вершиной и принадлежит одновременно трем ребрам-связям (одной фигуре типа b_1 и двум фигурам типа b_2), т. е. более чем одной особой фигуре b . Базисные кластерные фигуры в виде тригональных призм MX_6 с атомом металла в центре не перекрываются между собой по треугольным основаниям или боковым прямоугольным граням, так как разделены тригональными пустотами.

Связь между особыми фигурами последовательности $\{s\}$ устанавливается с помощью матрицы $|u^{(m)(s)}|$, элементы которой показывают, сколько фигур типа m содержится в фигуре типа s : например, элемент $|u^{(a)(c)}| = 6$, так как в фигуре c (тригональной призме) содержится 6 фигур a (узлов). Во избежание переучета узлов решетки из-за перекрытия фигур (например, каждый узел неметаллической подрешетки одновременно входит в шесть смежных тригональных призм MX_6 и восемь связей — две связи b_1 и шесть связей b_2)

необходимо определить коэффициенты переоценки $y^{(s)}$. Их можно найти решением линейной системы, составленной из уравнений

$$\sum_{s=a}^q u^{(m)(s)} y^{(s)} = x^{(m)} \quad (m = a, b, c, \dots, q), \quad (1)$$

где $x^{(m)}$ — число, показывающее, во сколько раз количество фигур типа m больше количества узлов N упорядочиваемой решетки Изинга. Коэффициент $x^{(m)}$ равен числу фигур типа m , одновременно содержащих любой произвольно выбранный узел рассматриваемой решетки, деленному на число узлов в фигуре типа m : например, $x^{(b_2)} = 6/2 = 3$, поскольку любой узел неметаллической подрешетки принадлежит шести связям b_2 , содержащим по два узла; $x^{(c)} = 6/6 = 1$, так как любой узел неметаллической подрешетки структуры $L'3$ принадлежит шести фигурам типа c (тригональным призмам с атомом металла в центре), каждая из которых включает 6 узлов неметаллической подрешетки.

Для обсуждаемой решетки со структурой $L'3$ и выбранной последовательности особых фигур $\{s\}$, включающей базисную кластерную фигуру c в виде тригональной призмы, система линейных уравнений имеет вид

$$\begin{cases} u^{(a)(a)}y^{(a)} + u^{(a)(b_1)}y^{(b_1)} + u^{(a)(b_2)}y^{(b_2)} + u^{(a)(c)}y^{(c)} = x^{(a)}, \\ u^{(b_1)(a)}y^{(a)} + u^{(b_1)(b_1)}y^{(b_1)} + u^{(b_1)(b_2)}y^{(b_2)} + u^{(b_1)(c)}y^{(c)} = x^{(b_1)}, \\ u^{(b_2)(a)}y^{(a)} + u^{(b_2)(b_1)}y^{(b_1)} + u^{(b_2)(b_2)}y^{(b_2)} + u^{(b_2)(c)}y^{(c)} = x^{(b_2)}, \\ u^{(c)(a)}y^{(a)} + u^{(c)(b_1)}y^{(b_1)} + u^{(c)(b_2)}y^{(b_2)} + u^{(c)(c)}y^{(c)} = x^{(c)}. \end{cases} \quad (2)$$

Элементы матрицы $|u^{(m)(s)}|$, устанавливающие связь между особыми фигурами последовательности $\{s\}$, и коэффициенты $x^{(m)}$, а также рассчитанные на их основе коэффициенты переоценки $y^{(s)}$ для решетки типа $L'3$ приведены в табл. 1.

Узлы одной и той же фигуры могут быть заняты атомами или быть вакантными, поэтому каждой фигуре выбранной последовательности $\{s\}$ соответствует несколько вариантов взаимного расположения занятых и вакантных узлов, т.е. несколько различных i -конфигураций с вероятностями $P_i^{(s)}$. Для фигуры a (узел) возможны две неэквивалентные конфигурации — узел, занятый атомом X (вероятность конфигурации $P_0^{(a)}$) и вакантный узел \square (вероятность конфигурации $P_1^{(a)}$). Вероятности $P_0^{(b_1)}, P_1^{(b_1)}, P_2^{(b_1)}$ и $P_0^{(b_2)}, P_1^{(b_2)}, P_2^{(b_2)}$ соответствуют фигурам b_1 и b_2 (парным связям разной длины) со следующими конфигурациями: $X-X, X-\square$ и $\square-\square$. Для базисной кластерной фигуры в виде тригональной призмы возможны тринадцать неэквивалентных конфигураций — комплектный кластер (все шесть узлов заняты атомами X), кластер с одной вакансией и т.д. вплоть до полностью дефектного кластера (все шесть узлов вакантны), которым соответствуют вероятности от $P_0^{(c)}$

Таблица 1. Элементы матрицы $|u^{(m)(s)}|$ и коэффициенты переоценки $y^{(s)}$ для решетки со структурой $L'3$ при выборе базисного кластера в виде тригональной призмы с атомом металла в центре

Фигура m	Фигура s				$x^{(m)}$
	a	b_1	b_2	c	
a	1	2	2	6	1
b_1	0	1	0	3	1
b_2	0	0	1	6	3
c	0	0	0	1	1
y^s	5	-2	-3	1	

Таблица 2. Мультиплетности $\lambda_i^{(s)}$ i -конфигураций фигур последовательности $\{s\}$ (по рис. 2), используемой для описания решетки со структурой $L'3$

Тип фигуры s	i												
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
a	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b_1	1	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b_2	1	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
c	1	6	3	6	6	12	2	6	6	6	3	6	1

до $P_{12}^{(c)}$. Все неэквивалентные конфигурации выбранной последовательности $\{s\} = \{a, b, c\}$ показаны на рис. 2. Помимо неэквивалентных конфигураций имеются эквивалентные конфигурации, совпадающие друг с другом под действием операций симметрии точечной группы комплектной фигуры s . Узел (занятый или вакантный) эквивалентных конфигураций не имеет. Парные связи, в которых оба узла заняты одинаковыми атомами или вакантны, эквивалентных конфигураций не имеют; связь, в которой один узел занят, а второй вакантен, имеет две эквивалентные конфигурации $X-\square$ и $\square-X$. Комплектный базисный кластер $P_0^{(c)}$ в виде правильной тригональной призмы имеет точечную группу симметрии $62m (D_{3h})$, которая включает 12 операций (элементов) симметрии $H_1, H_3, H_5, H_8, H_{10}, H_{12}, H_{14}, H_{16}, H_{18}, H_{19}, H_{21}, H_{23}$ (описание точечных групп и их элементов симметрии H_i дано в [1,2,11]). Мультиплетность $\lambda_i^{(s)}$ (число эквивалентных конфигураций некоторой данной i -конфигурации) рассчитывается согласно уравнению

$$\lambda_i^{(s)} = n(G_0^{(s)})/n(G_i^{(s)}), \quad (3)$$

где $G_0^{(s)}$ и $G_i^{(s)}$ — группы комплектной фигуры s и фигуры s с i -конфигурацией соответственно; $n(G)$ — порядок группы G , равный числу элементов симметрии данной группы. В табл. 2 для всех неэквивалентных конфигураций базисного кластера в виде тригональной призмы и фигур перекрытия (рис. 2), описывающих

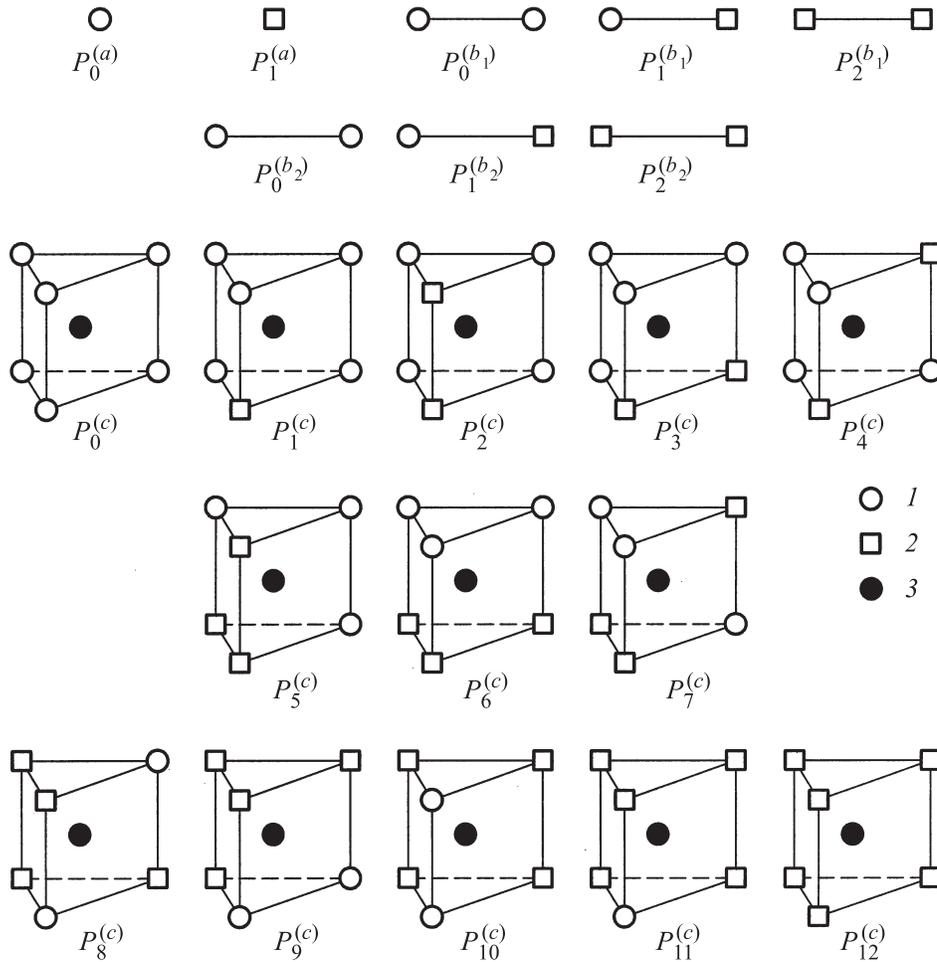


Рис. 2. Неэквивалентные конфигурации фигур a (узел), b_1 и b_2 (парные связи) и c (тригональная призма) последовательности $\{s\}$, необходимой для описания нестехиометрических соединений внедрения $M_2X_{y'}$ ($M_2X_{y'}\square_{1-y'}$) с базисной гексагональной структурой $L/3$: 1 — атомы внедрения X , 2 — вакантные узлы неметаллической подрешетки, 3 — атомы металла M .

решетку с гексагональной структурой $L/3$, приведены соответствующие им значения мультиплетностей $\lambda_i^{(s)}$ всех конфигураций. Для i -конфигураций с одинаковым числом m занятых узлов $\sum_{i \in m} \lambda_i^{(s)} = C_{R^{(s)}}^m$, где $R^{(s)}$ — число узлов фигуры s ($R^{(a)} = 1$, $R^{(b)} = 2$, $R^{(c)} = 6$).

С учетом определения мультиплетностей $\lambda_i^{(s)}$ и коэффициентов переоценки $y^{(s)}$ можно записать условия нормировки, которые должны выполняться при описании кристалла $MX_{y'/2}(M_2X_{y'})$. Условие нормировки вероятностей имеет вид

$$\sum_s y^{(s)} \sum_i \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} = 1. \quad (4)$$

Для соединения $MX_{y'/2} \equiv MX_{y'/2}\square_{1-y'/2}$ можно записать уравнение, связывающее вероятности $P_i^{(s)}$ всех конфигураций фигур последовательности $\{s\}$ с составом соединения $MX_{y'/2}$, т.е. с величиной $y/2$ — относительным содержанием занятых узлов в неметаллической подрешетке. Фактически такое уравнение представляет

собой условие нормировки на состав

$$\sum_s y^{(s)} \sum_i l_i^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} = y'/2, \quad (5)$$

где $l_i^{(s)}$ — доля узлов неметаллической подрешетки, занятых атомами X в фигуре s с i -конфигурацией.

Условия нормировки (4), (5) записаны для всех фигур последовательности $\{s\}$, т.е. в самом общем виде. Но их можно записать и для фигур одного типа — в этом случае в формулах (4) и (5) снимается суммирование по s .

В методе OPF вероятности $P_i^{(s)}$ i -конфигураций любых фигур представляются через параметры дальнего порядка с помощью функции распределения $n(\mathbf{r})$ атомов по узлам \mathbf{r} упорядочивающейся решетки. В неупорядоченном состоянии атомы однородно распределены по всем узлам $\mathbf{r} = (x_1, y_1, z_1)$ своей подрешетки, поэтому вероятность нахождения атома данного сорта в любом узле \mathbf{r} равна $n(\mathbf{r}) = y$, т.е. доле узлов подрешетки, занятых этими атомами. При переходе беспорядок—порядок

однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки неупорядоченной фазы испытывает пространственно-периодическую модуляцию $\Delta n(\mathbf{r})$, которую можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн. Волновыми векторами концентрационных волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал фазового перехода беспорядок–порядок. С учетом этого в методе статистических концентрационных волн [12] вероятность нахождения атома данного сорта на узле \mathbf{r} выражается в виде функции распределения

$$n(\mathbf{r}) = y + \frac{1}{2} \sum_s \sum_{j \in S} \eta_s \gamma_s [\exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})], \quad (6)$$

где второе слагаемое есть модуляция $\Delta n(\mathbf{r})$; η_s — параметр дальнего порядка, соответствующий звезде $\{\mathbf{k}_s\}$; $\mathbf{k}_s^{(j)}$ — сверхструктурный вектор $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезды $\{\mathbf{k}_s\}$, порождающий плоскую статическую концентрационную волну; $\eta_s \gamma_s$ и $\varphi_s^{(j)}$ — амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны соответственно. В случае упорядочения низших карбидов $M_2C_{y'}$ и нитридов $M_2N_{y'}$ с гексагональной структурой $L'3$ в формуле (6) и в последующих формулах (7)–(10), (13)–(22) величина $y = y'/2 \leq 0.5$.

При равенстве параметров дальнего порядка любая функция распределения $n(\mathbf{r})$ вырождается [1,2,13] и на всем множестве узлов упорядоченной решетки сверхструктур типа $M_{2t}X_{2t-1}$ ($t = 1, 1.5, 2, 3, 4$), которые образуются в соединениях MX_y и $M_2X_{y'}$, принимает два значения

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

Значение $n_1^{(d)}$ представляет собой вероятность обнаружения атома внедрения на узле вакансионной подрешетки, а $n_2^{(d)}$ есть вероятность обнаружения атомов внедрения на узле подрешетки атомов внедрения упорядоченной структуры $M_{2t}X_{2t-1}$.

Поскольку минимум свободной энергии достигается при равенстве параметров дальнего порядка, в этом случае все вероятности $P_i^{(s)}$ зависят только от двух значений (7) функции распределения. В частности, согласно [2], вероятность $P_0^{(2)(s)}$ комплектной пары с учетом значений $n_1^{(d)}$ и $n_2^{(d)}$ можно представить в аналитическом виде как

$$P_0^{(2)} \equiv P_0^{(2)(s)} = y^2 - a^{(s)} \eta^2 / 4t^2, \quad (8)$$

где коэффициент $a^{(s)}$ зависит от типа и структуры упорядоченной фазы, а также от размера и формы базисного кластера [1,14,15].

Аналогично вероятности парных связей $X-\square$ и $\square-\square$ равны

$$P_1^{(2)} \equiv P_1^{(2)(s)} = y(1 - y) + a^{(s)} \eta^2 / 4t^2 \quad (9)$$

и

$$P_2^{(2)} \equiv P_2^{(2)(s)} = (1 - y)^2 - a^{(s)} \eta^2 / 4t^2. \quad (10)$$

Максимальное значение параметра дальнего порядка $\eta = 1$ достигается для идеальной полностью упорядоченной фазы стехиометрического состава $M_{2t}X_{2t-1} \equiv MX_{y_{st}}$. При этих условиях из формул (8) и (10) можно найти коэффициент $a^{(s)}$

$$a^{(s)} = 4t^2 [y_{st}^2 - P_0^{(2)}(\eta = 1)] / \eta^2 \quad (11)$$

или

$$a^{(s)} = 4t^2 [(1 - y_{st})^2 - P_2^{(2)}(\eta = 1)] / \eta^2. \quad (12)$$

Как видно из формул (8)–(10), при известных величинах y и t , т.е. составе упорядочивающегося нестехиометрического соединения $M_2X_{y'}$ и типе образующейся сверхструктуры $M_{2t}X_{2t-1}$, коэффициент $a^{(s)}$ определяет величины вероятностей $P_i^{(2)(s)}$.

В методе OPF [1,2] свободная энергия кристалла с любой степенью дальнего порядка η , представленная через вероятности $P_i^{(s)}$, записывается в виде

$$F(y, \eta, T) = N \left\{ \sum_s y^{(s)} \sum_{i \in S} [\varepsilon_i^{(s)}(T) - TS_i^{(s)}(T)] \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} - TS_c(y, \eta) \right\}, \quad (13)$$

где $\varepsilon_i^{(s)}(T)$ и $S_i^{(s)}(T)$ — температурно-зависимые энергии и колебательные энтропии различных i -конфигураций фигур s соответственно; $P_i^{(s)}$ — вероятности i -конфигураций фигур s , выраженные через значения функции распределения $n(\mathbf{r})$; $S_c(y, \eta)$ — комбинаторная энтропия,

$$S_c(y, \eta) = -k_B \sum_{\mathbf{r}} \{ n(\mathbf{r}) \ln n(\mathbf{r}) + [1 - n(\mathbf{r})] \ln [1 - n(\mathbf{r})] \}. \quad (14)$$

В формуле (14) суммирование ведется по всем узлам \mathbf{r} упорядочивающейся решетки Изинга; $n(\mathbf{r})$ — функция распределения упорядочивающихся атомов по узлам \mathbf{r} неметаллической подрешетки. В [1] показано, что при разложении энтальпии $H(y, 0, T)$ неупорядоченного кристалла MX_y или $M_2X_{y'}$ в степенной ряд по составу y

$$H(y, 0, T) = N \sum_{n=0}^{R^{(s)}} y^n H_n(T) \quad (15)$$

энергии $\varepsilon_i^{(s)}$ и энтропии $S_i^{(s)}$ кластеров можно найти аналитически. С учетом этого и ограниченности разложения энтальпии (15) реальных нестехиометрических

соединений членами второго порядка свободная энергия (13) соединений MX_y и $M_2X_{y'}$ с любой степенью порядка η описывается как

$$F(y, \eta, T) = F_0(T) + yF_1(T) + P_0^{(2)(s)}F_2(T) - TS_c(y, \eta). \quad (16)$$

В (16) $P_0^{(2)(s)}$ — вероятность комплектной (не содержащей вакансий) парной связи, являющейся подфигурой базисного кластера s (в рассматриваемом случае $s \equiv c$); $F_0(T)$, $F_1(T)$ и $F_2(T)$ — параметры разложения свободной энергии (без учета конфигурационно-энтропийного слагаемого $TS_c(y, \eta)$) неупорядоченного нестехиометрического соединения MX_y или $M_2X_{y'}$ ($y = y'/2$) в степенной ряд по составу y . Заметим, что для нестехиометрических соединений MX_y и $M_2X_{y'}$ энергетический параметр $F_2(T)$ всегда положителен [1,2]: $F_2(T) > 0$.

Для вычисления свободной энергии кристалла согласно уравнению (13) необходимо определить вероятности $P_i^{(s)}$ всех конфигураций базисной фигуры и фигур перекрытия через функцию распределения $n(\mathbf{r})$. Преобразование свободной энергии к виду (16) сокращает объем вычислений, так как в этом случае через функцию распределения нужно выразить лишь вероятности $P_0^{(2)(s)}$ комплексных парных связей базисного кластера.

В выражение (8), описывающее вероятность $P_0^{(2)(s)}$ комплектной пары, входит коэффициент $a^{(s)}$, который зависит от типа и структуры упорядоченной фазы, а также от размера и формы базисного кластера. Действительно, в зависимости от размера базисный кластер может включать узлы, относящиеся к нескольким координационным сферам — от первой до k -й. В обсуждаемой гексагональной решетке со структурой $L/3$ базисный кластер в виде тригональной призмы содержит узлы неметаллической подрешетки трех координационных сфер: относительно узла 0 (рис. 1, *a*) в первую координационную сферу входит один узел I, находящийся на расстоянии $r_1 = c_h/2$ от узла 0; во вторую координационную сферу — два ближайших узла II основания, расположенные на расстоянии $r_2 = a_h$ от узла 0; в третью — два узла III, расположенные на расстоянии $r_3 = (a_h^2 + c_h^2/4)^{1/2}$ от узла 0. Координационные числа z_j первой, второй и третьей координационных сфер с радиусами r_1 , r_2 и r_3 равны 2, 6 и 12 соответственно. Парные межатомные взаимодействия в неметаллической подрешетке обсуждаемых нестехиометрических соединений осуществляются в первой и второй координационных сферах, поэтому при расчете коэффициента $a^{(s)}$ нужно учитывать только эти координационные сферы.

При достижении температуры превращения беспорядок—порядок T_{trans} свободные энергии неупорядоченной и упорядоченной фаз равны, поэтому $\Delta F = F(y, \eta, T) - F(y, 0, T) = 0$. С другой стороны, при достижении равновесного значения η свободная энергия $F(y, \eta, T)$ минимальна; следовательно, $\partial F(y, \eta, T)/\partial \eta = 0$. Таким образом, равновесные условия превращения беспорядок—порядок с учетом $P_0^{(2)(s)}$ в виде (8) определяются

уравнениями

$$\Delta F(\eta) = -a^{(s)}\eta^2 F_2(T)/4t^2 - T[S_c(y, \eta) - S_c(y, 0)] = 0, \quad (17)$$

$$\partial F(y, \eta, T)/\partial \eta = -(a^{(s)}/2t^2)\eta F_2(T) - T\partial S_c(y, \eta)/\partial \eta = 0. \quad (18)$$

Из формул (17) и (18) следует, что при известных величинах y и t , т.е. составе нестехиометрического соединения $M_2X_{y'}$ и типе образующейся сверхструктуры $M_{2t}X_{2t-1}$, коэффициент $a^{(s)}$ определяет равновесные условия превращения беспорядок—порядок.

Решением системы уравнений (17), (18) являются равновесное значение параметра дальнего порядка в точке превращения беспорядок—порядок η_{trans} и температура фазового превращения беспорядок—порядок T_{trans} . Уравнение для η_{trans} имеет вид

$$(\eta_{\text{trans}}/2)[\partial S_c(y, \eta)/\partial \eta]_{\eta=\eta_{\text{trans}}} - S_c(y, \eta_{\text{trans}}) + S_c(y, 0) = 0. \quad (19)$$

Определив из (19) величину η_{trans} и подставив ее в (18), найдем температуру перехода беспорядок—порядок T_{trans} . Если превращение беспорядок—порядок является переходом первого рода, то температура равна

$$T_{\text{trans}} = -\frac{a^{(s)}}{2t^2} F_2(T_{\text{trans}})\eta_{\text{trans}} \left[\frac{\partial S_c(y, \eta)}{\partial \eta} \right]_{\eta=\eta_{\text{trans}}}^{-1}. \quad (20)$$

Производная $\partial S_c(y, \eta)/\partial \eta$ всегда меньше нуля, поэтому из формул (18) и (20) ясно, что при $F_2(T) > 0$ упорядочение возможно лишь в том случае, если коэффициент $a^{(s)} > 0$. При отрицательном коэффициенте $a^{(s)}$ упорядочение невозможно, так как не существует нестехиометрических соединений с $F_2(T) < 0$ [1,2].

При переходах беспорядок—порядок второго рода, когда параметр дальнего порядка непрерывно меняется от $\eta = 0$ до η_{equil} при $T \leq T_{\text{trans}}$, формулу (20) можно записать как

$$T_{\text{trans}} = -\frac{a^{(s)}}{2t^2} F_2(T_{\text{trans}}) \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\frac{\eta}{\partial S_c(y, \eta)/\partial \eta} \right]. \quad (21)$$

После необходимых преобразований получим выражение для температуры перехода

$$T_{\text{trans}} = \frac{2a^{(s)}}{(2t-1)} y(1-y) \frac{F_2(T_{\text{trans}})}{k_B}, \quad (22)$$

аналогичное формуле для температуры перехода беспорядок—порядок второго рода в приближении среднего поля. В формулах (20)–(22) в случае упорядочения низших гексагональных карбидов $M_2C_{y'}$ и нитридов $M_2N_{y'}$ величина $y = y'/2 \leq 0.5$.

Заметим, что вывод о невозможности образования сверхструктур с $a^{(s)} < 0$ относится только к случаю, когда энтальпия образования соединения MX_y или $M_2X_{y'}$ является квадратичной функцией от y , и свободная энергия $F(y, \eta, T)$ соединения с произвольной степенью дальнего порядка η записывается в виде (16). Если в

разложении энтальпии образования в ряд по u имеются члены более высокого порядка, чем второй, то равновесные условия превращения беспорядок–порядок будут иными, и ограничение на возможность образования упорядоченных фаз с $a^{(s)} < 0$ может быть более мягким.

Список литературы

- [1] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y.–London (2001). 607 p.
- [2] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [3] А.С. Курлов, А.И. Гусев. ЖЭТФ **132**, 812 (2007).
- [4] A.S. Kurlov, A.I. Gusev. Phys. Rev. B **76**, 174 115-01 (2007).
- [5] А.И. Гусев. УФН **170**, 3 (2000).
- [6] R. Kikuchi. Phys. Rev. **81**, 988 (1951).
- [7] M.Kurata, R. Kikuchi, T. Watari. J. Chem. Phys. **21**, 434 (1953).
- [8] J. Hījumans, J. de Boer. Physica **21**, 471 (1955).
- [9] Н.С. Голосов, А.В. Ушаков. ФТТ **18**, 1262 (1976).
- [10] J.M. Sanchez, D. de Fontaine. Phys. Rev. B **17**, 2926 (1978).
- [11] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и конпредставления федоровских групп. Наука, М. (1986). 368 с.
- [12] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [13] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. Наука, М. (1988). 308 с.
- [14] А.И. Гусев. ФТТ **32**, 2752 (1990).
- [15] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. ЖФХ **65**, 625 (1991).