

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ УПОРЯДОЧЕНИЯ В СИЛЬНО НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ КАРБИДЕ НИОБИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ СВЕРХСТРУКТУР ТИПА Nb₆C₅

М. Г. Костенко^{a*}, А. В. Лукоянов^{b,c}, А. А. Валеева^{a,c}, А. И. Гусев^{a**}

^a Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

^b Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия

^c Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 21 мая 2019 г.,
после переработки 21 мая 2019 г.
Принята к публикации 31 мая 2019 г.

С помощью эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур найдены возможные сверхструктуры типа Nb₆C₅ нестехиометрического карбида ниобия NbC_{0.83}. Проведен симметричный анализ модельных сверхструктур типа Nb₆C₅, образование которых возможно в нестехиометрическом кубическом карбиде ниобия со структурой B1. Найдены каналы переходов беспорядок–порядок NbC_y → Nb₆C₅. Показано, что атомы ниобия и углерода, образующие ближайшее окружение вакантных узлов в сверхструктурах типа Nb₆C₅, испытывают наибольшие смещения и сдвигаются от структурных вакансий (вакантных узлов углеродной подрешетки). При понижении температуры в карбиде NbC_{0.83} возможны две физически допустимые последовательности превращений, связанных с образованием сверхструктур типа Nb₆C₅. Найденные последовательности превращений согласуются с расчетами энергии основного состояния рассмотренных сверхструктур.

DOI: 10.1134/S0044451019110117

1. ВВЕДЕНИЕ

Кубический карбид ниобия NbC_y (0.7 < y ≤ 1.0) является сильно нестехиометрическим соединением внедрения [1–3]. В карбиде NbC_y с кубической (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$*) базисной структурой B1 атомы углерода размещаются в октаэдрических междоузлиях металлической подрешетки, образуя гранецентрированную (ГЦК) неметаллическую подрешетку. В зависимости от относительного содержания углерода в NbC_y атомы углерода могут заполнять все или только часть междоузлий. Незаполненные междоузлия (вакантные узлы углеродной подрешетки) называют структурными вакансиями (обозначаются квадратиками). В нестехиометрическом карбиде

ниобия структурные вакансии и атомы углерода образуют в неметаллической подрешетке раствор замещения. Высокая концентрация структурных вакансий, которая на нижней границе области гомогенности может достигать 30 ат. %, является предпосылкой атомно-вакансионного упорядочения карбида NbC_y (NbC_y□_{1-y}). Действительно, распределение атомов углерода C и структурных вакансий по узлам решетки может быть неупорядоченным или упорядоченным. Неупорядоченное состояние карбида ниобия термодинамически равновесно при достаточно высокой температуре ($T \geq 1500$ К), но легко сохраняется с помощью закалки до комнатной температуры и существует при низких температурах как метастабильно устойчивое состояние. Равновесным состоянием нестехиометрического карбида ниобия при $T < 1300$ К является упорядоченное состояние.

В нестехиометрическом кубическом карбиде NbC_y с относительным содержанием углерода

* E-mail: makskostenko@yandex.ru

** E-mail: gusev@ihim.uran.ru

$0.79 \leq y \leq 0.88$ при температурах ниже 1300 К методами электронной дифракции [4], рентгеновской дифракции и нейтронографии [5–13] экспериментально наблюдалось образование сверхструктур типа Nb_6C_5 , различающихся симметрией и распределением атомов С и углеродных вакансий по узлам решетки. В работах [4, 11, 12] наблюдаемые сверхструктурные отражения были описаны в тригональной (пр. гр. $P3_1$) модели структуры, аналогичной V_6C_5 [14]. Авторы работ [5–10] рассмотрели тригональную (пр. гр. $P3_1$) и две моноклинные (пр. гр. $C2$ и $C2/m$) модели структуры упорядоченной фазы карбида ниобия и на основе нейтронографических и рентгеновских дифракционных данных установили, что в нестехиометрическом карбиде ниобия в концентрационной области $NbC_{0.81}$ – $NbC_{0.88}$ в результате отжига при температуре ниже 1350 К образуется моноклинная (пр. гр. $C2/m$) упорядоченная фаза Nb_6C_5 .

Из анализа экспериментальных данных следует, что в карбиде ниобия NbC_y возможно образование двух моноклинных (пр. гр. $C2$ и $C2/m$) и тригональной (пр. гр. $P3_1$) сверхструктур Nb_6C_5 . Идеальные сверхструктуры Nb_6C_5 могут образовываться при упорядочении карбида $NbC_{0.83}$, в котором атомами С занято 5/6 всех узлов базисной углеродной ГЦК-подрешетки, а шестая часть узлов вакантна.

В общем случае при атомно-вакансионном упорядочении карбида $NbC_{0.83}$ могут возникать и другие структурные модификации упорядоченных фаз типа Nb_6C_5 . Являются ли сверхструктуры типа Nb_6C_5 взаимоисключающими или при понижении температуры они в некоторой последовательности могут возникать одна за другой — неизвестно. Ранее возможность последовательного образования трех сверхструктур M_6C_5 с моноклинной и тригональной симметрией (пр. гр. $C2$, $C2/m$ и $P3_1$) в нестехиометрических карбидах MC_y обсуждалась в работе [15]. Нельзя исключить также возможность существования частично упорядоченных фаз с ближним порядком [16] и гибридных фаз с суперпозицией упорядоченных атомно-вакансионных подрешеток разной симметрии [17–20].

В последнее время интенсивно развиваются теоретические методы, позволяющие моделировать возможные полиморфные модификации соединений в зависимости от их состава и находить выгодные по энергии структуры. Наиболее значимые и достоверные результаты удается получить с помощью эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур, реализованного в

программном коде USPEX [21–23]. В данной работе методика [21–23] применена для поиска возможных идеально упорядоченных фаз типа Nb_6C_5 в нестехиометрическом кубическом карбиде ниобия $NbC_{0.83}$ и определения с помощью симметричного анализа физически допустимых последовательностей фазовых переходов беспорядок–порядок и порядок–беспорядок. Подробно будет рассмотрена проблема атомных смещений и искажений базисной структуры, индуцированных вакансиями в сверхструктурах различной симметрии.

2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Поиск возможных сверхструктур типа Nb_6C_5 проводился с помощью эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур в программе USPEX [21–23]. В качестве внешнего пакета для квантово-химических расчетов энергии модельных сверхструктур использовался пакет VASP [24] с потенциалами типа PAW [25]. Обменное и корреляционное взаимодействия учитывались в обобщенном градиентном приближении GGA версии PBE [26]. Проведена окончательная релаксация параметров элементарных ячеек и положений атомов.

Моделирование возможных кристаллических структур проведено для одной и двух формульных единиц Nb_6C_5 , что предполагает соответственно одну и две вакансии в расчете на трансляционную ячейку минимального объема. При большем количестве формульных единиц существенно возрастает время счета и снижается эффективность используемой методики. Из упоминавшихся в литературе моделей упорядочения [5–15] в расчете на трансляционную ячейку минимального объема только тригональная сверхструктура (пр. гр. $P3_1$) содержит более двух формульных единиц, поэтому она была просчитана отдельно.

В качестве количественного параметра, характеризующего энергетическую выгоду сверхструктуры, рассчитывалась энергия когезии по формуле

$$E_{coh} = (E - N_{Nb}E_{Nb} - N_C E_C) N_{NbC_{0.83}}, \quad (1)$$

где E_{coh} — энергия сверхструктуры, E_{Nb} и E_C — соответственно энергии атомов ниобия и углерода, N_{Nb} и N_C — количества этих атомов в элементарной ячейке сверхструктуры, $N_{NbC_{0.83}}$ — количество условных единиц в элементарной ячейке сверхструктуры. Энергии отдельных атомов Nb и C рассчитывались как энергии простых кубических структур, в которых атомы удалены друг от друга для исключения взаимодействия между ними.

3. УПОРЯДОЧЕННЫЕ ФАЗЫ И ИХ ЭНЕРГИЯ

Расчеты показали, что наиболее выгодные кристаллические структуры карбида ниобия, имеющие состав $NbC_{0.83}$, являются производными от кубической структуры $B1$ и содержат вакансии в углеродной подрешетке. Энергетически выгодная бездефектная фаза не была найдена. Для элементарных ячеек с одной формульной единицей Nb_6C_5 в трансляционной ячейке минимального объема были получены моноклиная сверхструктура с пр. гр. $C2/m$, предложенная в работах [6–9], а также две новые модели: альтернативный вариант расположения вакансий в рамках моноклиной симметрии $C2/m$ и орторомбическая сверхструктура с пр. гр. $Cmmm$. Для варианта с двумя формульными единицами Nb_6C_5 в трансляционной ячейке минимального объема обнаружена триклинная сверхструктура с пр. гр. $P\bar{1}$ и новый вариант моноклиной сверхструктуры с пр. гр. $C2/m$.

Описанная ранее [1, 2, 10] моноклиная (пр. гр. $C2$) сверхструктура Nb_6C_5 с помощью эволюционного алгоритма [21–23] найдена не была. Поэтому ее энергия, как и в случае с тригональной (пр. гр. $P3_1$) сверхструктурой Nb_6C_5 [4, 11, 12], подобной V_6C_5 , была рассчитана отдельно с использованием пакета VASP [24] с потенциалами типа PAW [25].

По результатам расчетов энергетически наиболее выгодной оказалась упорядоченная моноклиная (пр. гр. $C2$) фаза Nb_6C_5 ($E_{coh} = -14.63$ эВ), несколько менее выгодна моноклиная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура Nb_6C_5 , имеющая энергию когезии $E_{coh} = -14.62$ эВ и предложенная ранее в работах [5–9]. Размещение атомов и вакансий в этих сверхструктурах представлено в табл. 1 и 2. Расчет показал, что тригональная (пр. гр. $P3_1$) сверхструктура Nb_6C_5 обладает слишком высокой энергией ($E_{coh} = -13.58$ эВ) и по сравнению с другими сверхструктурами энергетически невыгодна и потому далее не рассматривается.

Среди других четырех вариантов сверхструктур Nb_6C_5 , найденных с помощью эволюционного алгоритма, наименьшую энергию $E_{coh} = -14.59$ эВ имеет триклинная (пр. гр. $P\bar{1}$) фаза (табл. 3). Более высокие энергии когезии -14.52 и -14.49 эВ имеют предсказанные моноклинные (пр. гр. $C2/m$) фазы, описанные соответственно в табл. 4 и 5. Еще более высокую энергию $E_{coh} = -14.45$ эВ имеет предсказанная орторомбическая (пр. гр. $Cmmm$) сверхструктура Nb_6C_5 , размещение атомов и вакансий в которой представлено в табл. 6.

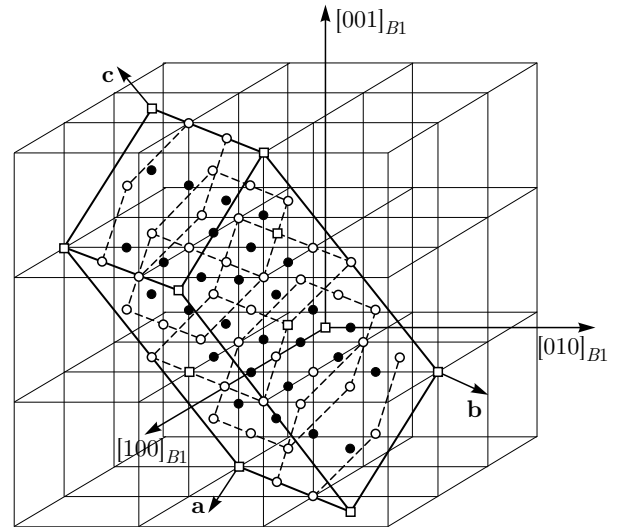


Рис. 1. Положение модельной моноклиной (пр. гр. $C2$) элементарной ячейки сверхструктуры Nb_6C_5 в решетке со структурой $B1$: ● — атом Nb, ○ — атом C, □ — вакансия

4. МОДЕЛЬНЫЕ СВЕРХСТРУКТУРЫ Nb_6C_5 И АТОМНЫЕ СМЕЩЕНИЯ

Для проведения симметричного анализа и сопоставления обсуждаемых модельных сверхструктур нестехиометрического карбида ниобия нужно найти каналы структурных фазовых переходов беспорядок–порядок «неупорядоченный нестехиометрический карбид $NbC_{0.83}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) → упорядоченный карбид Nb_6C_5 ». Для этого от векторов трансляции каждой модельной элементарной ячейки упорядоченной фазы Nb_6C_5 надо перейти к обратной решетке этой фазы. Базисные векторы \mathbf{b}_i^* ($\mathbf{b}_1^* \equiv \mathbf{a}_{Nb_6C_5}^*$, $\mathbf{b}_2^* \equiv \mathbf{b}_{Nb_6C_5}^*$, $\mathbf{b}_3^* \equiv \mathbf{c}_{Nb_6C_5}^*$) обратной решетки определяются через трансляционные векторы \mathbf{a}_i ($\mathbf{a}_1 \equiv \mathbf{b}_{Nb_6C_5}$, $\mathbf{a}_2 \equiv \mathbf{c}_{Nb_6C_5}$, $\mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{c}_{Nb_6C_5}$) элементарной ячейки по обычной формуле

$$\mathbf{b}_i^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (2)$$

где $i, j, k = 1, 2, 3$.

Элементарная ячейка модельной моноклиной (пр. гр. $C2$) сверхструктуры Nb_6C_5 , показанная на рис. 1, включает четыре формульные единицы Nb_6C_5 . Координаты атомов и вакансий в идеальной моноклиной (пр. гр. $C2$) сверхструктуре Nb_6C_5 приведены в табл. 1. Векторы трансляции (параметры) элементарной ячейки этой модельной сверхструктуры имеют вид

$$\mathbf{a}_m = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}, \quad \mathbf{b}_m = \frac{3}{2} \langle 110 \rangle_{B1}, \quad \mathbf{c}_m = \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}.$$

Таблица 1. Моноклинная (пр. гр. №5–C2 (C₂³)) сверхструктура Nb₆C₅ (рис. 1)

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты					
		*Модельная упорядоченная структура			**Рассчитанная упорядоченная структура		
		x/a_m	y/b_m	z/c_m	x/a_{m-c}	y/b_{m-c}	z/c_{m-c}
C1 (вакансия)	2(a)	0	0	0	0	0	0
C2 (вакансия)	2(b)	0	1/3	1/2	0	1/3	1/2
C3	2(a)	0	1/3	0	0	0.3338	0
C4	2(a)	0	2/3	0	0	0.6648	0
C5	2(b)	0	0	1/2	0	0	1/2
C6	2(b)	0	2/3	1/2	0	0.6648	1/2
C7	4(c)	0	1/6	1/4	0	0.1667	0.2500
C8	4(c)	0	1/2	1/4	0.9995	0.4996	0.2502
C9	4(c)	0	5/6	1/4	0.0003	0.8337	0.2498
Nb1	4(c)	1/4	1/6	1/8	0.2619	0.1764	0.1259
Nb2	4(c)	1/4	1/2	1/8	0.2309	0.5000	0.1270
Nb3	4(c)	1/4	5/6	1/8	0.2653	0.8230	0.1333
Nb4	4(c)	1/4	0	3/8	0.2347	0.0103	0.3667
Nb5	4(c)	1/4	1/3	3/8	0.2691	0.3340	0.3730
Nb6	4(c)	1/4	2/3	3/8	0.2381	0.6569	0.3741

Примечание. *Параметры модельной элементарной ячейки: $\mathbf{a}_m = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_m = \frac{3}{2}\langle 110 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_m = \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$, $\beta = 109.47^\circ$; **параметры рассчитанной элементарной ячейки: $a_{m-c} = 5.51762 \text{ \AA}$, $b_{m-c} = 9.56610 \text{ \AA}$, $c_{m-c} = 10.99761 \text{ \AA}$, $\beta_{m-c} = 109.43^\circ$.

Таблица 2. Моноклинная (пр. гр. №12–C2/m (C_{2h}³)) сверхструктура Nb₆C₅ (рис. 3)

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты					
		*Модельная упорядоченная структура			**Рассчитанная упорядоченная структура		
		x/a_m	y/b_m	z/c_m	x/a_{m-c}	y/b_{m-c}	z/c_{m-c}
C1 (вакансия)	2(a)	0	0	0	0	0	0
C2	2(d)	0	1/2	1/2	0	1/2	1/2
C3	4(g)	0	1/3	0	0	1/3	0
C4	4(h)	0	1/6	1/2	0	1/6	1/2
Nb1	4(i)	1/4	0	3/4	0.2648	0	0.7357
Nb2	8(j)	1/4	2/3	3/4	0.2408	0.6766	0.7464

Примечание. *Параметры модельной элементарной ячейки: $\mathbf{a}_m = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_m = \frac{3}{2}\langle 110 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_m = \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$, $\beta = 109.47^\circ$; **параметры рассчитанной элементарной ячейки: $a_{m-c} = 5.52137 \text{ \AA}$, $b_{m-c} = 9.54661 \text{ \AA}$, $c_{m-c} = 5.50524 \text{ \AA}$, $\beta_{m-c} = 109.73^\circ$.

Таблица 3. Триклинная (пр. гр. №2- $P\bar{1}$ (C_i^1)) сверхструктура Nb₆C₅ (рис. 7)

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты					
		*Модельная упорядоченная структура			**Рассчитанная упорядоченная структура		
		x/a_{tric}	y/b_{tric}	z/c_{tric}	x/a_{tric-c}	y/b_{tric-c}	z/c_{tric-c}
C1 (вакансия)	2(<i>i</i>)	1/8	5/24	13/24	1/8	5/24	13/24
C2	2(<i>i</i>)	1/8	7/8	7/8	0.1226	0.8772	0.8723
C3	2(<i>i</i>)	7/8	11/24	19/24	0.8756	0.4594	0.7892
C4	2(<i>i</i>)	5/8	3/8	3/8	0.6259	0.3746	0.3766
C5	2(<i>i</i>)	5/8	1/24	17/24	0.6269	0.0413	0.7056
C6	2(<i>i</i>)	3/8	7/24	23/24	0.3731	0.2906	0.9594
Nb1	2(<i>i</i>)	1/8	1/24	5/24	0.1387	0.0466	0.1817
Nb2	2(<i>i</i>)	1/8	17/24	13/24	0.1325	0.7034	0.5437
Nb3	2(<i>i</i>)	1/8	3/8	7/8	0.1225	0.3806	0.8950
Nb4	2(<i>i</i>)	5/8	7/8	3/8	0.6176	0.8806	0.3728
Nb5	2(<i>i</i>)	5/8	13/24	17/24	0.6076	0.5269	0.7184
Nb6	2(<i>i</i>)	3/8	19/24	23/24	0.3731	0.7915	0.9589

Примечание. *Параметры модельной элементарной ячейки: $\mathbf{a}_{tric} = \langle 3/21/20 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{tric} = \langle \bar{1}11 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{tric} = \langle 1/2 -1/21 \rangle_{B1}$, $\alpha_{tric} = 90.0^\circ$, $\beta_{tric} = 75.04^\circ$, $\gamma_{tric} = 111.42^\circ$; **параметры рассчитанной элементарной ячейки: $a_{tric-c} = 7.09616 \text{ \AA}$, $b_{tric-c} = 7.78228 \text{ \AA}$, $c_{tric-c} = 5.50385 \text{ \AA}$, $\alpha_{tric-c} = 89.70^\circ$, $\beta_{tric-c} = 75.60^\circ$, $\gamma_{tric-c} = 111.161^\circ$.

Таблица 4. Моноклинная (пр. гр. №12- $C2/m$ ($C12/m1$) (C_{2h}^3)) сверхструктура Nb₆C₅ (рис. 5)

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты					
		*Модельная упорядоченная структура			**Рассчитанная упорядоченная структура		
		x/a_m	y/b_m	z/c_m	x/a_{m-c}	y/b_{m-c}	z/c_{m-c}
C1 (вакансия)	2(<i>a</i>)	0	0	0	0	0	0
C2	2(<i>c</i>)	0	0	1/2	0	0	1/2
C3	4(<i>i</i>)	1/3	0	2/3	0.3318	0	0.6654
C4	4(<i>i</i>)	2/3	0	5/6	0.6657	0	0.8351
Nb1	2(<i>b</i>)	0	1/2	0	0	1/2	0
Nb2	2(<i>d</i>)	0	1/2	1/2	0	1/2	1/2
Nb3	4(<i>i</i>)	1/6	0	1/3	0.1695	0	0.3388
Nb4	4(<i>i</i>)	5/6	0	1/6	0.8248	0	0.1693

Примечание. *Параметры модельной элементарной ячейки: $\mathbf{a}_m = \langle 201 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_m = \langle 010 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_m = \langle \bar{1}01 \rangle_{B1}$, $\beta = 108.43^\circ$; **параметры рассчитанной элементарной ячейки: $a_{m-c} = 10.00395 \text{ \AA}$, $b_{m-c} = 4.51230 \text{ \AA}$, $c_{m-c} = 6.33649 \text{ \AA}$, $\beta_{m-c} = 108.85^\circ$.

Таблица 5. Моноклинная (пр. гр. № 12– $C2/m$ ($C12/m1$) (C_{2h}^3)) сверхструктура Nb_6C_5 (рис. 6)

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты					
		*Модельная упорядоченная структура			**Рассчитанная упорядоченная структура		
		x/a_m	y/b_m	z/c_m	x/a_{m-c}	y/b_{m-c}	z/c_{m-c}
C1 (вакансия)	4(<i>i</i>)	19/24	0	1/8	19/24	0	1/8
C2	4(<i>i</i>)	7/24	0	5/8	0.2915	0	0.6253
C3	4(<i>i</i>)	11/24	0	1/8	0.4581	0	0.1249
C4	4(<i>i</i>)	1/24	0	3/8	0.0422	0	0.3769
C5	4(<i>i</i>)	1/8	0	1/8	0.1249	0	0.1234
C6	4(<i>i</i>)	3/8	0	3/8	0.3730	0	0.3681
Nb1	4(<i>i</i>)	5/24	0	3/8	0.2098	0	0.3722
Nb2	4(<i>i</i>)	1/24	0	7/8	0.0371	0	0.8748
Nb3	4(<i>i</i>)	13/24	0	3/8	0.5399	0	0.3729
Nb4	4(<i>i</i>)	15/24	0	1/8	0.6204	0	0.1231
Nb5	4(<i>i</i>)	7/24	0	1/8	0.2916	0	0.1245
Nb6	4(<i>i</i>)	1/8	0	5/8	0.1239	0	0.6179

Примечание. *Параметры модельной элементарной ячейки: $\mathbf{a}_m = \langle 300 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_m = \langle 010 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_m = \langle \bar{1}02 \rangle_{B1}$, $\beta = 116.57^\circ$; **параметры рассчитанной элементарной ячейки: $a_{m-c} = 13.40484 \text{ \AA}$, $b_{m-c} = 4.51742 \text{ \AA}$, $c_{m-c} = 9.97439 \text{ \AA}$, $\beta_{m-c} = 116.49^\circ$.

Таблица 6. Орторомбическая (пр. гр. № 65– $Cmmm$ ($C 2/m 2/m 2/m$) (D_{2h}^{19})) сверхструктура Nb_6C_5 (рис. 9)

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты					
		*Модельная упорядоченная структура			**Рассчитанная упорядоченная структура		
		x/a_{rh}	y/b_{rh}	z/c_{rh}	x/a_{rh-c}	y/b_{rh-c}	z/c_{rh-c}
C1 (вакансия)	2(<i>c</i>)	1/2	0	1/2	1/2	0	1/2
C2	2(<i>a</i>)	0	0	0	0	0	0
C3	4(<i>i</i>)	0	1/3	0	0	0.3346	0
C4	4(<i>j</i>)	0	1/6	1/2	0	0.1674	1/2
Nb1	2(<i>b</i>)	1/2	0	0	1/2	0	0
Nb2	2(<i>d</i>)	0	0	1/2	0	0	1/2
Nb3	4(<i>i</i>)	0	1/6	0	0	0.1631	0
Nb4	4(<i>j</i>)	0	1/3	1/2	0	0.3295	1/2

Примечание. *Параметры модельной элементарной ячейки: $\mathbf{a}_{rh} = \langle 100 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{rh} = \langle 030 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{rh} = \langle 001 \rangle_{B1}$; **параметры рассчитанной элементарной ячейки: $a_{rh-c} = 4.48435 \text{ \AA}$, $b_{rh-c} = 13.33794 \text{ \AA}$, $c_{rh-c} = 4.50072 \text{ \AA}$.

Расчет по формуле (2) показал, что базисные векторы обратной решетки моноклинной (пр. гр. $C2$) сверхструктуры Nb_6C_5 равны

$$\mathbf{a}_{C2}^* = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle, \quad \mathbf{b}_{C2}^* = \frac{1}{3} \langle 110 \rangle, \quad \mathbf{c}_{C2}^* = \frac{1}{4} \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$$

в единицах $2\pi/a_{B1}$. Комбинирование и трансляция этих векторов показали, что в первой зоне Бриллюэна базисной гранецентрированной кубической углеродной подрешетки, имеющей форму правильного усеченного октаэдра, находятся девять сверхструк-

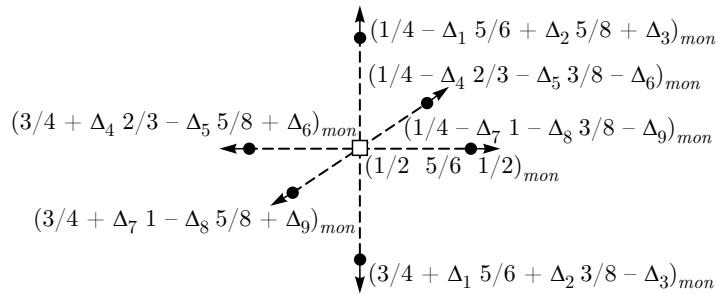


Рис. 2. Направления смещений шести атомов Nb (●), образующих ближайшее окружение вакантного узла (□) углеродной подрешетки рассчитанной моноклинной (пр. гр. $C2$) сверхструктуры Nb_6C_5 . Для всех узлов указаны моноклинные координаты с учетом атомных смещений Δ_i , величины которых можно оценить по рассчитанным координатам, приведенным в табл. 1

турных векторов обратной решетки

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_9^{(3)} &= \mathbf{b}_2/2, & \mathbf{k}_4^{(1)} &= \frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3}{3}, \\ \mathbf{k}_4^{(2)} &= -\mathbf{k}_4^{(1)}, \\ \mathbf{k}_3^{(3)} &= \frac{-(4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)}{6}, & \mathbf{k}_3^{(4)} &= -\mathbf{k}_3^{(3)}, \\ \mathbf{k}_0^{(4)} &= \frac{4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - 4\mathbf{b}_3}{12}, & \mathbf{k}_0^{(28)} &= -\mathbf{k}_0^{(4)}, \\ \mathbf{k}_0^{(13)} &= \frac{-(8\mathbf{b}_1 + 5\mathbf{b}_2 + 4\mathbf{b}_3)}{12}, & \mathbf{k}_0^{(37)} &= -\mathbf{k}_0^{(13)}. \end{aligned}$$

Здесь и далее нумерация и описание звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов и их лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ даны в соответствии с [1–3, 27]; $\mathbf{b}_1 = (\bar{1} \ 1 \ 1)$, $\mathbf{b}_2 = (1 \ \bar{1} \ 1)$ и $\mathbf{b}_3 = (1 \ 1 \ \bar{1})$ — структурные векторы обратной решетки базисной ГЦК-решетки в единицах $2\pi/a_{B1}$, a_{B1} — период базисной кубической решетки со структурой $B1$. Один сверхструктурный вектор принадлежит лифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_9\}$, по два сверхструктурных вектора принадлежат нелифшицевским звездам $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_3\}$ с текущими параметрами соответственно $\mu_4 = 1/6$ и $\mu_3 = 1/6$, а также четыре вектора относятся к нелифшицевской звезде общего положения $\{\mathbf{k}_0\}$. Эти девять неэквивалентных сверхструктурных векторов образуют канал фазового перехода, связанный с образованием обсуждаемой моноклинной (пр. гр. $C2$) сверхструктуры Nb_6C_5 .

Релаксация положений атомов в элементарной ячейке моноклинной (пр. гр. $C2$) фазы Nb_6C_5 , проведенная при квантово-химических расчетах энергии основного состояния, обнаружила заметные атомные смещения (табл. 1). Наибольшие смещения, равные $(0.0153-0.0191)_{a_m} \approx 0.0844-0.1054 \text{ \AA}$ и примерно $0.01b_m \approx 0.0956 \text{ \AA}$, наблюдаются соответственно для атомов ниобия Nb2 и Nb4 вдоль оси a_m и атомов Nb3 и Nb4 вдоль оси b_m (табл. 1). Наибольшее суммарное смещение испытывают атомы Nb4 с

координатами $(1/4 \ 1/2 \ 5/8)_{mon}$ и $(3/4 \ 1 \ 5/8)_{mon}$, расположенные наиболее близко — на расстоянии более $0.5a_{B1} \approx 2.245 \text{ \AA}$, — к вакантным узлам с координатами $(0 \ 1/3 \ 1/2)_{mon}$ и $(1/2 \ 5/6 \ 1/2)_{mon}$. Смещения атомов углерода в 5–6 раз меньше отмеченных смещений атомов ниобия; например, для атомов углерода C4 и C6 смещения равны $(0.00184-0.00187)b_m \approx 0.0176-0.0179 \text{ \AA}$ (табл. 1), а расстояние между вакантным узлом с координатами $(0 \ 1/3 \ 1/2)_{mon}$ и атомом углерода C6 с координатами $(0 \ 2/3 \ 1/2)_{mon}$ составляет около $(\sqrt{2}/2)a_{B1} \approx 3.175 \text{ \AA}$. Таким образом, наибольшие смещения наблюдаются для атомов, образующих ближайшее окружение вакантных узлов.

Рассчитанные относительные величины и направления смещений шести атомов Nb, образующих ближайшее окружение вакантного узла углеродной подрешетки моноклинной (пр. гр. $C2$) сверхструктуры Nb_6C_5 , показаны на рис. 2. Расстояние между атомами Nb, расположенными над и под вакантным узлом, равно примерно $1.046a_{B1}$. Расстояние между атомами Nb, расположенными слева и справа от вакантного узла или перед вакантным узлом и позади него, равно примерно $1.022a_{B1}$. Ясно, что смещения атомов ниобия направлены от вакантного узла. Смещения двенадцати атомов углерода, образующих следующую координационную сферу вакансии, также направлены от вакантного узла, но меньше по абсолютной величине.

Положение элементарной ячейки модельной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры Nb_6C_5 в базисной кубической решетке со структурой $B1$ показано на рис. 3. Эта сверхструктура, предложенная в работах [5–9], по объему вдвое меньше предыдущей и включает две формульные единицы Nb_6C_5 .

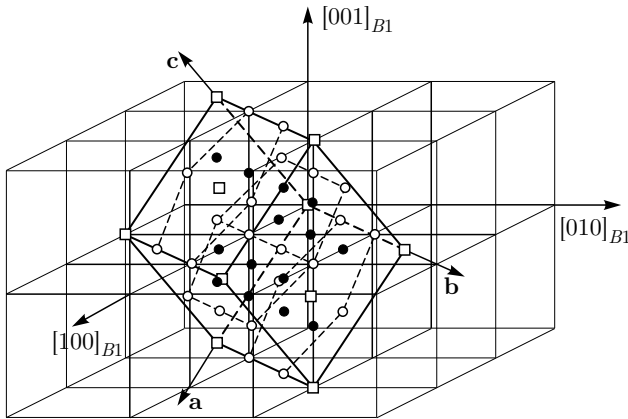


Рис. 3. Положение модельной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) элементарной ячейки сверхструктуры Nb_6C_5 (табл. 2) в решетке со структурой $B1$: ● — атом Nb, ○ — атом C, □ — вакансия

Векторы трансляции элементарной ячейки равны

$$\mathbf{a}_m = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle_{B1}, \quad \mathbf{b}_m = \frac{3}{2}\langle 110 \rangle_{B1}, \quad \mathbf{c}_m = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1},$$

координаты атомов и вакансий в ячейке приведены в табл. 2. Базисные векторы обратной решетки моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры Nb_6C_5 равны

$$\mathbf{a}_{C2/m}^* = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle, \quad \mathbf{b}_{C2/m}^* = \frac{1}{3}\langle 110 \rangle, \\ \mathbf{c}_{C2/m}^* = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}1 \rangle.$$

Комбинирование и трансляция этих векторов показали, что в первой зоне Бриллюэна базисной углеродной ГЦК-подрешетки находятся пять неэквивалентных сверхструктурных векторов $\mathbf{k}_9^{(3)}$, $\mathbf{k}_4^{(1)}$, $\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}$, $\mathbf{k}_3^{(3)}$ и $\mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)}$ трех звезд $\{\mathbf{k}_9\}$, $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_3\}$, образующие канал перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием этой моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры Nb_6C_5 .

Расчет параметров элементарной ячейки и атомных координат моноклинной (пр. гр. $C2/m$) упорядоченной фазы Nb_6C_5 обнаружил смещения атомов Nb1 и Nb2 (табл. 2). Из расчета следует, что наибольшее смещение порядка $0.0099b_m \approx 0.094 \text{ \AA}$ наблюдается вдоль оси b_m для атомов ниобия Nb2, занимающих позиции (j). Смещения атомов ниобия Nb1, занимающих позиции (i), вдоль осей a_m и c_m равны соответственно $0.0148a_m \approx 0.082 \text{ \AA}$ и $0.0143c_m \approx 0.079 \text{ \AA}$; $\Delta = (0.0092 - 0.0148)a_m \approx 0.051\text{--}0.082 \text{ \AA}$. Смещения атомов Nb2 вдоль осей a_m и c_m меньше и равны

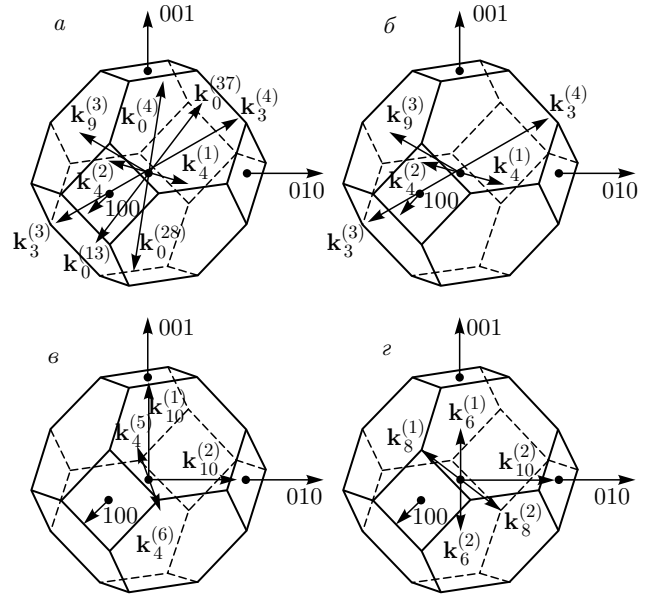


Рис. 4. Сверхструктурные векторы обратной решетки модельных моноклинных упорядоченных фаз типа Nb_6C_5 , образующие каналы фазовых переходов беспорядок–порядок $NbC_y\text{--}Nb_6C_5$, и их положение в первой зоне Бриллюэна ГЦК-решетки: а — канал для моноклинной (пр. гр. $C2$) сверхструктуры Nb_6C_5 (рис. 1); б, в, г — каналы для моноклинных (пр. гр. $C2/m$) сверхструктур Nb_6C_5 , изображенных соответственно на рис. 3, 5 и 6

соответственно $0.0092a_m \approx 0.051 \text{ \AA}$ и $0.0036c_m \approx 0.020 \text{ \AA}$. Смещения атомов Nb, образующих ближайшее окружение вакантных узлов в сверхструктуре Nb_6C_5 (рис. 3), направлены от вакантных узлов, как и в моноклинной (пр. гр. $C2$) сверхструктуре.

Каналы фазовых переходов, связанные с образованием моноклинных (пр. гр. $C2$ и $C2/m$) сверхструктур Nb_6C_5 , представленных на рис. 1 и 3, показаны соответственно на рис. 4а и 4б. Канал перехода, по которому образуется сверхструктура Nb_6C_5 с пр. гр. $C2$, существенно более сложный, чем для сверхструктуры того же типа с пр. гр. $C2/m$. Это обусловлено большим объемом элементарной ячейки и меньшим числом элементов симметрии сверхструктуры Nb_6C_5 с пр. гр. $C2$. Заметим, что более сложные каналы перехода соответствуют сверхструктурам, образование которых наиболее вероятно по симметричным соображениям, как будет показано в разд. 4.

Элементарная ячейка следующей модельной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры Nb_6C_5 (рис. 5) включает две формульные единицы Nb_6C_5 . Координаты атомов и вакансий в идеальной моно-

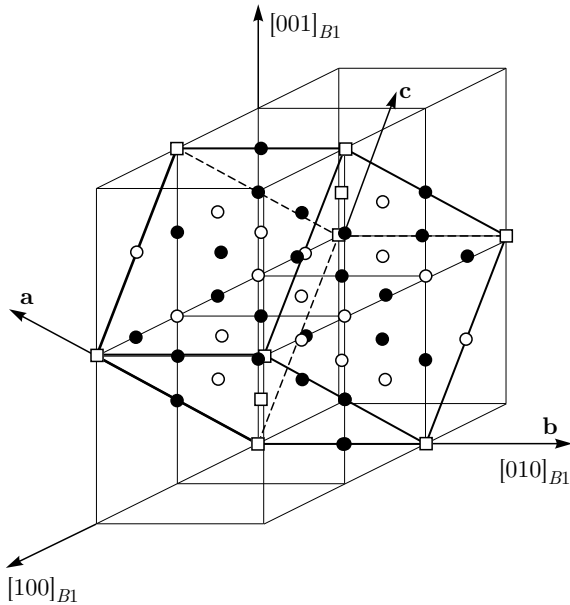


Рис. 5. Модельная моноклинная (пр. гр. $C2/m$) элементарная ячейка сверхструктуры Nb_6C_5 (табл. 4) и ее положение в решетке со структурой $B1$: ● — атом Nb, ○ — атом C, □ — вакансия

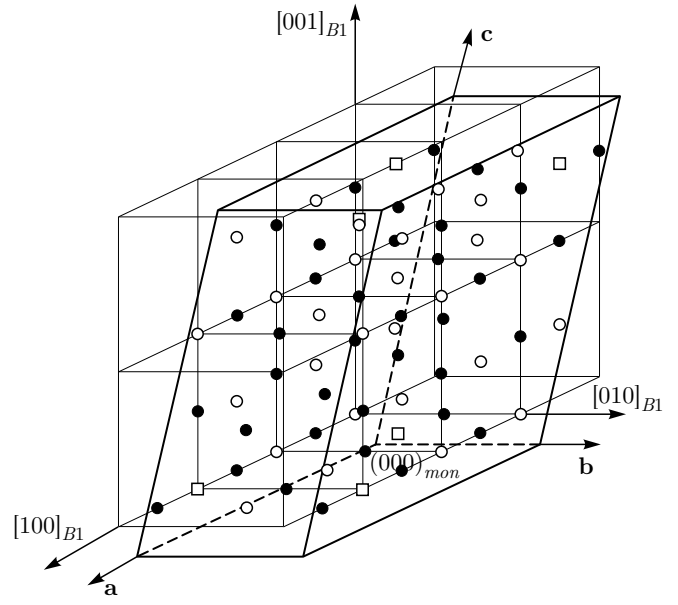


Рис. 6. Элементарная ячейка модельной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры Nb_6C_5 (табл. 5) и ее положение в решетке со структурой $B1$: ● — атом Nb, ○ — атом C, □ — вакансия. Начало координат моноклинной ячейки не совпадает с узлом базисной решетки $B1$: $(000)_{mon} = (\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4})_{B1}$

клинной (пр. гр. $C2$) сверхструктуре Nb_6C_5 приведены в табл. 3. Векторы трансляции элементарной ячейки этой модельной сверхструктуры равны $\mathbf{a}_m = \langle 201 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_m = \langle 010 \rangle_{B1}$ и $\mathbf{c}_m = \langle \bar{1}01 \rangle_{B1}$, базисные векторы обратной решетки, рассчитанные по уравнению (1),

$$\mathbf{a}_{C2/m}^* = \frac{1}{3} \langle 101 \rangle, \quad \mathbf{b}_{C2/m}^* = \langle 010 \rangle, \quad \mathbf{c}_{C2/m}^* = \frac{1}{3} \langle \bar{1}02 \rangle$$

в единицах $2\pi/a_{B1}$. Поскольку $\mathbf{a}_{C2/m}^* + \mathbf{c}_{C2/m}^* = \langle 001 \rangle$, комбинируя и транслируя базисные векторы, получим, что в первой зоне Бриллюэна упорядочивающейся углеродной ГЦК-подрешетки находятся четыре сверхструктурных вектора обратной решетки

$$\mathbf{k}_{10}^{(1)} = \mathbf{a}_{C2/m}^* + \mathbf{c}_{C2/m}^* = \langle 001 \rangle = \frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{2},$$

$$\mathbf{k}_{10}^{(2)} = \mathbf{b}_{C2/m}^* = \langle 010 \rangle = \frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3}{2},$$

$$\mathbf{k}_4^{(5)} = \mathbf{a}_{C2/m}^* = \frac{1}{3} \langle 101 \rangle = \mu_4 (\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = \frac{\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3}{6}, \quad \mathbf{k}_4^{(6)} = -\mathbf{k}_4^{(5)}$$

с текущим параметром $\mu_4 = 1/6$ [1–3, 27]. Два сверхструктурных вектора принадлежат лифшицевской

звезде $\{\mathbf{k}_{10}\}$, третий и четвертый сверхструктурные векторы принадлежат нелифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_4\}$. Эти сверхструктурные векторы $\mathbf{k}_{10}^{(1)}$, $\mathbf{k}_{10}^{(2)}$, $\mathbf{k}_4^{(5)}$, $\mathbf{k}_4^{(6)}$ являются каналом перехода (рис. 4б), по которому образуется обсуждаемая моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура Nb_6C_5 (рис. 5).

Результаты расчета параметров элементарной ячейки (рис. 5) и координат атомов приведены в табл. 4. В моноклинной (пр. гр. $C2/m$) упорядоченной фазе Nb_6C_5 присутствуют заметные смещения атомов C3, C4, Nb3 и Nb4 (табл. 4). Наибольшие смещения $\Delta = (0.0029-0.0085)a_m \approx 0.029-0.85 \text{ \AA}$ наблюдаются для атомов ниобия Nb3 и Nb4 вдоль оси a_m . Смещения тех же атомов Nb3 и Nb4 вдоль оси c_m равны $(0.0055-0.0026)c_m \approx 0.035-0.016 \text{ \AA}$. Как и в двух предшествующих моноклинных сверхструктурах Nb_6C_5 (рис. 1, 3), атомы Nb, образующие ближайшее окружение вакантных узлов в обсуждаемой сверхструктуре Nb_6C_5 (рис. 5), смещены от вакантных узлов.

Еще одна модельная моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура Nb_6C_5 показана на рис. 6. Особенностью этой сверхструктуры является то, что начало координат моноклинной ячейки не совпадает с узлом базисной решетки типа $B1$ и имеет координаты $(000)_{mon} = (\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4})_{B1}$. В соответствии с рис. 6 для

перехода от кубических координат атомов к моноклинным координатам этой сверхструктуры нужно использовать соотношения

$$x_m = \frac{x_{B1}}{3} + \frac{z_{B1}}{6} + \frac{1}{8}, \quad y_m = y_{B1}, \quad z_m = \frac{z_{B1}}{2} + \frac{1}{8}.$$

Элементарная ячейка моноклинной сверхструктуры Nb₆C₅ (рис. 6) включает четыре формульные единицы Nb₆C₅. Координаты атомов и вакансий в этой идеальной моноклинной (пр. гр. C₂/m) сверхструктуре Nb₆C₅ приведены в табл. 5. Элементарная ячейка этой модельной сверхструктуры имеет следующие трансляционные векторы:

$$\mathbf{a}_m = \langle 300 \rangle_{B1}, \quad \mathbf{b}_m = \langle 010 \rangle_{B1}, \quad \mathbf{c}_m = \langle -102 \rangle_{B1}.$$

Базисные векторы обратной решетки равны

$$\mathbf{a}_{C2/m}^* = \frac{1}{6} \langle 201 \rangle, \quad \mathbf{b}_{C2/m}^* = \langle 010 \rangle, \quad \mathbf{c}_{C2/m}^* = \frac{1}{2} \langle 001 \rangle$$

в единицах 2π/a_{B1}. Комбинирование и трансляция базисных векторов обратной решетки дают

$$\mathbf{b}_{C2/m}^* = \langle 010 \rangle = \mathbf{k}_{10}^{(2)},$$

$$3\mathbf{a}_{C2/m}^* = \left\langle 10 \frac{1}{2} \right\rangle = \mathbf{k}_8^{(1)} = \frac{\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3}{4},$$

$$\mathbf{c}_{C2/m}^* = \left\langle 00 \frac{1}{2} \right\rangle = \mathbf{k}_6^{(1)} = \mu_6(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$$

с μ₆ = 1/4 [1-3, 27]. Таким образом, первая зона Бриллюэна упорядочивающейся углеродной ГЦК-подрешетки включает пять сверхструктурных векторов обратной решетки $\mathbf{k}_{10}^{(2)}$, $\mathbf{k}_8^{(1)}$, $\mathbf{k}_8^{(2)} = -\mathbf{k}_8^{(1)}$, $\mathbf{k}_6^{(1)}$, $\mathbf{k}_6^{(2)} = -\mathbf{k}_6^{(1)}$. Один сверхструктурный вектор принадлежит лифшицевской звезде { \mathbf{k}_{10} }, два сверхструктурных вектора принадлежат лифшицевской звезде { \mathbf{k}_8 } и еще два — нелифшицевской звезде { \mathbf{k}_6 } с μ₆ = 1/4. Эти пять сверхструктурных векторов являются каналом перехода (рис. 4z), по которому образуется обсуждаемая моноклинная (пр. гр. C₂/m) сверхструктура Nb₆C₅ (рис. 6).

Согласно расчету, наибольшие смещения атомов углерода и ниобия (табл. 5) наблюдаются вдоль оси c_m. Атомы Nb, образующие ближайшее окружение вакантных узлов в обсуждаемой сверхструктуре Nb₆C₅ (рис. 6), смещаются от вакантных узлов аналогично трем предшествующим моноклинным сверхструктурам.

Использование эволюционного алгоритма [21-23] позволило предсказать еще две сверхструктуры типа Nb₆C₅, имеющие триклинную и орторомбическую симметрии.

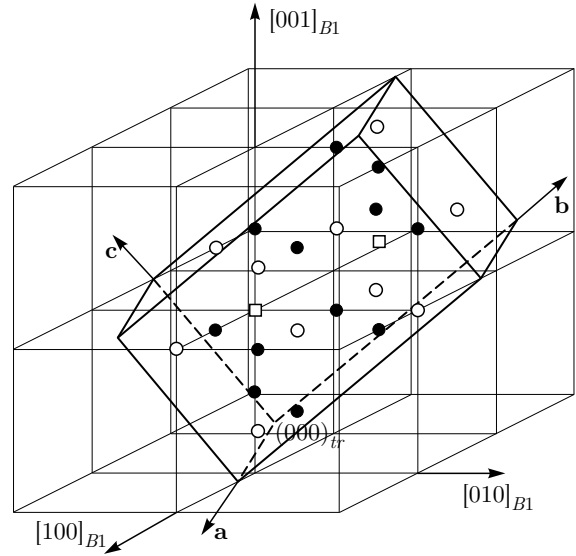


Рис. 7. Модельная триклинная (пр. гр. P1̄) элементарная ячейка сверхструктуры Nb₆C₅ (табл. 3) и ее положение в решетке со структурой B1: ● — атом Nb, ○ — атом C, □ — вакансия. Начало координат триклинной сверхструктуры имеет следующие координаты базисной решетки B1: $(000)_{tr} = (\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4})_{B1}$

Модельная триклинная (пр. гр. P1̄) сверхструктура Nb₆C₅ показана на рис. 7. Начало координат триклинной элементарной ячейки относительно базисной решетки типа B1 имеет координаты $(000)_{tric} = (\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4})_{B1}$. В соответствии с рис. 7 для перехода от кубических координат атомов к триклинным координатам нужно использовать соотношения $x_{tric} = x_{B1}/2 + y_{B1}/2 + 1/8$, $y_{tric} = -x_{B1}/6 + y_{B1}/2 + z_{B1}/3 - 1/8$ и $z_{tric} = x_{B1}/6 - y_{B1}/2 + 2z_{B1}/3 - 1/8$. Обратный переход от триклинных атомных координат к кубическим атомным координатам базисной решетки B1 можно выполнить с помощью соотношений $x_{B1} = 3x_{tric}/2 - y_{tric} + z_{tric}/2 - 1/4$, $y_{B1} = x_{tric}/2 + y_{tric} - z_{tric}/2$ и $z_{B1} = y_{tric} + z_{tric} + 1/4$.

Триклинная элементарная ячейка включает две формульные единицы Nb₆C₅. Координаты атомов и вакансий в идеальной триклинной (пр. гр. P1̄) сверхструктуре Nb₆C₅ приведены в табл. 3. Векторы трансляции модельной триклинной элементарной ячейки имеют следующий вид:

$$\mathbf{a}_{tric} = \left\langle \frac{3}{2} \frac{1}{2} 0 \right\rangle_{B1}, \quad \mathbf{b}_{tric} = \langle \bar{1}11 \rangle_{B1},$$

$$\mathbf{c}_{tric} = \left\langle \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} 1 \right\rangle_{B1}.$$

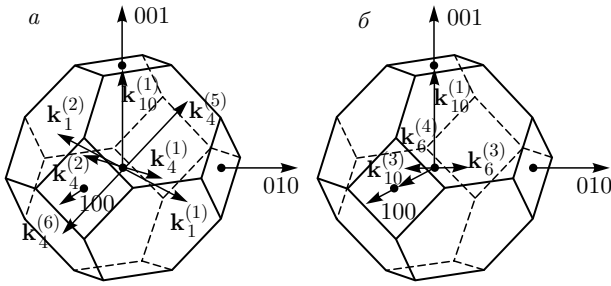


Рис. 8. Каналы переходов беспорядок–порядок NbC_y-Nb₆C₅ для триклинной с пр. гр. $P\bar{1}$ (а) и орторомбической с пр. гр. $Cmmm$ (б) сверхструктур, изображенных соответственно на рис. 7 и 9

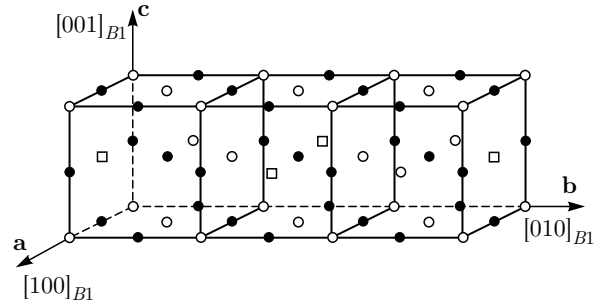


Рис. 9. Положение модельной орторомбической (пр. гр. $Cmmm$) элементарной ячейки сверхструктуры Nb₆C₅ (табл. 6) в решетке со структурой B1: ● — атом Nb, ○ — атом C, □ — вакансия

Базисные векторы обратной решетки равны

$$\mathbf{a}_{P1}^* = \left\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right\rangle, \quad \mathbf{b}_{P1}^* = \left\langle \frac{1}{6} \frac{1}{2} \frac{1}{3} \right\rangle, \quad \mathbf{c}_{P1}^* = \left\langle \frac{1}{6} \frac{1}{2} \frac{2}{3} \right\rangle$$

в единицах $2\pi/a_{B1}$. Для определения канала перехода использованы следующие сверхструктурные векторы обратной решетки и их комбинации:

$$\mathbf{c}_{P1}^* - \mathbf{b}_{P1}^* = \langle 001 \rangle = \mathbf{k}_{10}^{(1)}, \quad \mathbf{a}_{P1}^* = \left\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right\rangle = \mathbf{k}_4^{(1)}$$

звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с $\mu_4 = 1/4$,

$$\mathbf{a}_{P1}^* + \mathbf{c}_{P1}^* = \left\langle \frac{2}{3} 0 \frac{2}{3} \right\rangle = \mathbf{k}_4^{(5)}$$

второй звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с $\mu_4 = 1/3$ и

$$\mathbf{a}_{P1}^* + \mathbf{b}_{P1}^* = \left\langle \frac{2}{3} 0 \frac{1}{3} \right\rangle = \mathbf{k}_1^{(1)}$$

звезды $\{\mathbf{k}_1\}$ с двумя текущими параметрами $\mu_{1-1} = 1/3$ и $\mu_{1-2} = 1/6$ [1–3, 27]. Поскольку в канал перехода входят также неэквивалентные противоположные сверхструктурные векторы, для превращения беспорядок–порядок «неупорядоченный кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбид NbC_{0.83} → упорядоченный триклинный (пр. гр. $P\bar{1}$) карбид Nb₆C₅» получим канал перехода, включающий семь сверхструктурных векторов $\mathbf{k}_{10}^{(1)}$, $\mathbf{k}_4^{(1)}$ и $\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}$ первой звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с $\mu_4 = 1/4$, $\mathbf{k}_4^{(5)}$ и $\mathbf{k}_4^{(6)} = -\mathbf{k}_4^{(5)}$ второй звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с $\mu_4 = 1/3$, $\mathbf{k}_1^{(1)}$ и $\mathbf{k}_1^{(2)} = -\mathbf{k}_1^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_1\}$ с текущими параметрами $\mu_{1-1} = 1/3$ и $\mu_{1-2} = 1/6$ (рис. 8а).

Смещения атомов углерода и ниобия триклинной сверхструктуры Nb₆C₅ (табл. 3) наблюдаются вдоль трех осей a_{tric} , b_{tric} и c_{tric} . Атомы Nb, образующие ближайшее окружение вакантных узлов в

триклинной сверхструктуре Nb₆C₅ (рис. 7), смещаются от вакантных узлов, как и в рассмотренных моноклинных сверхструктурах.

Элементарная ячейка модельной орторомбической (пр. гр. $Cmmm$) сверхструктуры Nb₆C₅, показанной на рис. 9, включает две формульные единицы Nb₆C₅. Координаты атомов и вакансий в идеальной орторомбической (пр. гр. $Cmmm$) сверхструктуре Nb₆C₅ приведены в табл. 6. Векторы трансляции модельной орторомбической элементарной ячейки имеют следующий вид: $\mathbf{a}_{rh} = \langle 100 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{rh} = \langle 030 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{rh} = \langle 001 \rangle_{B1}$. Базисные векторы обратной решетки равны

$$\mathbf{a}_{Cmmm}^* = \langle 100 \rangle = \mathbf{k}_{10}^{(3)}, \quad \mathbf{b}_{Cmmm}^* = \left\langle 0 \frac{1}{3} 0 \right\rangle = \mathbf{k}_6^{(3)},$$

$$\mathbf{c}_{Cmmm}^* = \langle 001 \rangle = \mathbf{k}_{10}^{(1)}.$$

В соответствии с этим канал перехода включает два сверхструктурных вектора $\mathbf{k}_{10}^{(1)}$ и $\mathbf{k}_{10}^{(3)}$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ и два сверхструктурных вектора $\mathbf{k}_6^{(3)}$ и $\mathbf{k}_6^{(4)} = -\mathbf{k}_6^{(3)}$ нелифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_6\}$ с $\mu_6 = 1/6$ (рис. 8б).

Смещения присутствуют только для атомов Nb3, Nb4 и C3, C4 вдоль оси b_{rh} (табл. 6), величина смещений атомов ниобия равна примерно $(0.0036-0.0038)b_{rh} \approx 0.048-0.050 \text{ \AA}$, для атомов C4 и C3 величина смещений меньше и составляет $(0.0007-0.0013)b_{rh} \approx 0.009-0.017 \text{ \AA}$. Атомы, образующие ближайшее окружение вакантных узлов, смещены от них.

В целом расчет атомных смещений в сверхструктурах Nb₆C₅ показал наличие заметных отклонений атомов Nb и C из позиций идеальной базисной кубической решетки со структурой B1. Во всех сверхструктурах атомы Nb, образующие первую координационную сферу вакантных узлов, смещают-

ся от вакансии. Это согласуется с экспериментальными результатами по статическим смещениям атомов вблизи структурной вакансии, полученным методом упругого диффузного рассеяния нейтронов в неупорядоченных кубических нестехиометрических карбидах и нитридах [28]. В частности, в работах [29–31] для карбидов $NbC_{0.73}$ и $NbC_{0.83}$ было установлено, что ближайшие к вакансии атомы ниобия смещаются от нее, а смещения атомов углерода вокруг вакансии близки к нулю.

Смещения атомов ниобия от вакансии согласуются также с оценками эффективного заряда структурной вакансии в карбидах переходных металлов. Согласно [32], эффективные заряды атомов Ta и C в карбиде тантала TaC_y , родственном карбиду ниобия NbC_y , равны $+1.9e$ и $-1.9e$ (e — абсолютная величина заряда электрона), а заряд вакансии отрицателен и равен $-0.69e$ [32] или $-0.34e$ [33]. Поскольку заряд атома углерода по абсолютной величине заметно больше, чем заряд структурной вакансии, взаимодействие между атомом металла и атомом углерода сильнее взаимодействия между атомом металла и вакансией углеродной подрешетки, а расстояние M–C меньше, чем расстояние M–вакансия. Действительно, полученные в настоящей работе результаты однозначно указывают на смещения атомов Nb от вакансий, т. е. на увеличение расстояния M–вакансия по сравнению с расстоянием M–C. Заметим, что отрицательный эффективный заряд структурных вакансий в карбидах следует также из экспериментальных данных по электронно-позитронной аннигиляции. В частности, измерения времени жизни позитронов в карбидах показали, что позитроны захватываются структурными вакансиями углеродной подрешетки, которые, следовательно, обладают ненулевой электронной плотностью [34, 35].

5. Понижение симметрии и последовательность образования фаз типа Nb_6C_5

Преобразования 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 в этом случае является функционалом вероятностей обнаружения атомов какого-либо сорта в узлах решетки, координат узлов и температуры. В свою очередь, вероятнос-

ти являются функциями параметров дальнего порядка. Потенциал Ландау имеет несколько минимумов, соответствующих высокосимметричной неупорядоченной и низкосимметричным упорядоченным фазам. Переход от неупорядоченной фазы к какой-либо из упорядоченных фаз или от одной упорядоченной фазы к другой происходит при понижении симметрии. Симметричный анализ позволяет количественно установить величину понижения симметрии при образовании той или иной сверхструктуры и определить, в какой физически допустимой последовательности эти сверхструктуры могут возникать.

Образование всех обсуждаемых сверхструктур типа Nb_6C_5 происходит с искажением симметрии по двум, трем или четырем звездам (неприводимым представлениям), из которых только одна является лифшицевской. Отсюда ясно, что фазовые превращения $NbC_{0.83} \rightarrow Nb_6C_5$ не удовлетворяют теоретико-групповому критерию Ландау для фазовых переходов второго рода и могут реализовываться только как переходы первого рода.

Преобразования беспорядок–порядок в нестехиометрическом карбиде ниобия происходят с понижением точечной симметрии кристалла. Действительно, часть преобразований симметрии высокосимметричной неупорядоченной фазы, совмещающих друг с другом заполненные и незаполненные узлы нестехиометрического карбида, не входит в группу элементов симметрии упорядоченного низкосимметричного кристалла, так как эти узлы становятся кристаллографически неэквивалентными.

Точечная группа симметрии $2 (C_2)$ моноклинного (пр. гр. $C2$) карбида Nb_6C_5 включает два элемента симметрии h_1 и h_4 , точечные группы симметрии $2/m (C_{2h})$ моноклинных (пр. гр. $C2/m$) карбидов Nb_6C_5 включают четыре элемента симметрии h_1, h_4, h_{25} и h_{28} , точечная группа $\bar{1} (C_i)$ триклинного (пр. гр. $P\bar{1}$) карбида включает два элемента симметрии h_1 и h_{25} , и точечная группа $mmm (D_{2h})$ орторомбического (пр. гр. $Cmmm$) карбида Nb_6C_5 включает восемь элементов симметрии $h_1-h_4, h_{25}-h_{28}$ [1–3, 27]. Все указанные точечные группы являются подгруппами точечной группы $m\bar{3}m (O_h)$ базисной неупорядоченной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы. Точечная группа $m\bar{3}m (O_h)$ включает все 48 элементов h_1-h_{48} группы полной симметрии куба, поэтому переход от неупорядоченного карбида ниобия к любой из рассматриваемых сверхструктур Nb_6C_5 является превращением беспорядок–порядок. Что касается переходов между отдельными сверхструктурами Nb_6C_5 , то из соотношения элементов h_i ясно, что

триклинная сверхструктура по симметрии не связана с моноклинной (пр. гр. C_2) сверхструктурой Nb_6C_5 , так как ее точечная группа $\bar{1} (C_i)$ не является группой или подгруппой точечной группы $2 (C_2)$.

Вращательное понижение симметрии при превращении беспорядок–порядок или порядок–порядок равно отношению $n(P)/n(P_D)$ порядков групп P и P_D точечной симметрии (т.е. количества элементов симметрии) высокосимметричной и низкосимметричной (дисимметричной) фаз.

Для определения общего понижения симметрии нужно знать также величину понижения трансляционной симметрии, равную отношению V_D/V объемов (или числа узлов) элементарных ячеек низкосимметричной и высокосимметричной фаз. Объемы элементарных ячеек модельных моноклинных (рис. 3 и 5), триклинной (рис. 7) и орторомбической (рис. 9) сверхструктур в три раза больше объема элементарной ячейки неупорядоченного кубического карбида. Объемы элементарных ячеек модельных моноклинных (рис. 1 и 6) сверхструктур в 6 раз больше объема элементарной ячейки неупорядоченного карбида. Общее понижение симметрии при переходе от высокосимметричной к низкосимметричной фазе равно произведению вращательного и трансляционного понижения, т.е. $N = n(P)V_D/n(P_D)V$.

Обратим внимание, что две модельные моноклинные (пр. гр. C_2/m) сверхструктуры Nb_6C_5 (рис. 3 и 5) имеют одинаковые элементы симметрии и одинаковые объемы, поэтому их образование из более высокосимметричной фазы должно происходить с одинаковым общим понижением симметрии. Иначе говоря, с точки зрения симметричного анализа их образование в одинаковых условиях равновероятно.

Пошаговое понижение общей симметрии позволяет выявить две физически возможные последовательности превращений, связанных с фазами Nb_6C_5 и происходящих при понижении температуры (рис. 10).

Как видно на рис. 10, первая последовательность имеет вид «кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $NbC_{0.83} \rightarrow$ орторомбическая (пр. гр. $Cmmm$) фаза $Nb_6C_5 \rightarrow$ моноклинная (пр. гр. C_2/m) фаза Nb_6C_5 (рис. 3 и 5) \rightarrow моноклинная (пр. гр. C_2/m) фаза Nb_6C_5 (рис. 6) \rightarrow моноклинная (пр. гр. C_2) упорядоченная фаза Nb_6C_5 ». В этой последовательности понижение симметрии при образовании орторомбической сверхструктуры из неупорядоченного карбида равно 18, при переходе от орторомбической сверхструктуры к любой из двух моноклин-

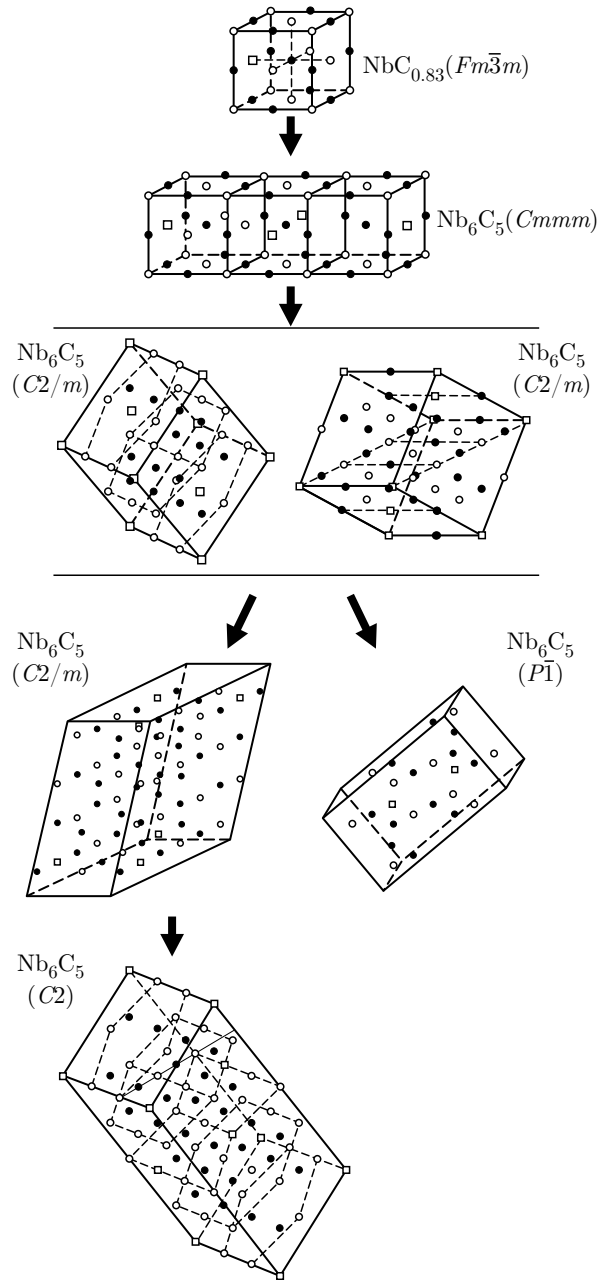


Рис. 10. Возможные последовательности образования фаз типа Nb_6C_5 при понижении температуры

ных (рис. 3 и 5) симметрия понижается в два раза, при последующем переходе от любой из двух моноклинных (рис. 3 и 5) сверхструктур к моноклинной (рис. 6) симметрия понижается еще в два раза, и при последнем переходе от моноклинной (рис. 6) фазы с пр. гр. C_2/m к моноклинной (пр. гр. C_2) упорядоченной фазе Nb_6C_5 общее понижение симметрии снова равно 2. Суммарное понижение общей симметрии при переходе от неупорядоченного карбида к моноклинной (пр. гр. C_2) упорядоченной фазе Nb_6C_5 равно 144.

Наличие указанной последовательности означает, что среди упорядоченных фаз типа Nb_6C_5 наибольшую свободную энергию имеет орторомбическая (пр. гр. $Cmmm$) фаза, меньшие энергии имеют две моноклинные (рис. 3 и 5) фазы, еще меньше свободная энергия моноклинной фазы, изображенной на рис. 6. Наименьшую свободную энергию имеет моноклинная (пр. гр. $C2$) фаза Nb_6C_5 . Таким образом, сверхструктуры с более высокой энергией основного состояния можно рассматривать как упорядоченные фазы, существующие при более высокой температуре.

Альтернативная последовательность упорядочения (см. рис. 10) имеет вид «кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $NbC_{0.83} \rightarrow$ орторомбическая (пр. гр. $Cmmm$) фаза $Nb_6C_5 \rightarrow$ моноклинная (пр. гр. $C2/m$) фаза Nb_6C_5 (рис. 3 и 5) \rightarrow триклинная (пр. гр. $P\bar{1}$) фаза Nb_6C_5 ». Суммарное понижение симметрии в этой последовательности превращений равно 72. Наличие второй последовательности означает, что свободная энергия триклинной (пр. гр. $P\bar{1}$) фазы Nb_6C_5 , скорее всего, сравнима или меньше свободной энергии моноклинной фазы, изображенной на рис. 6.

Результаты симметричного анализа упорядочения в карбиде ниобия качественно согласуются с рассчитанными энергиями основного состояния рассмотренных сверхструктур типа Nb_6C_5 . Если процесс упорядочения должен завершиться образованием самой выгодной при низкой температуре сверхструктуры, то этой сверхструктурой может быть только моноклинная (пр. гр. $C2$) (рис. 10), которая по данным расчетов обладает наименьшей энергией основного состояния. Если реализуется вторая последовательность переходов, то образующаяся в результате нее триклинная (пр. гр. $P\bar{1}$) сверхструктура при понижении температуры ниже той, при которой равновесная модель с пр. гр. $C2$ будет метастабильной. Отметим при этом, что значения свободной энергии сверхструктур $F = E - TS$ (куда помимо рассчитанных энергий основного состояния E , входит энтропия S при заданной температуре T), не обязательно должны давать в точности предложенные последовательности превращений беспорядок-порядок, включающие все рассмотренные упорядоченные фазы. В эксперименте могут наблюдаться отдельные переходы, например, « $NbC_{0.83}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) \rightarrow Nb_6C_5 (пр. гр. $C2/m$)» или « $NbC_{0.83}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) \rightarrow Nb_6C_5 (пр. гр. $P\bar{1}$)».

Также следует учитывать, что в реальных экспериментах по атомно-вакансионному упорядочению последовательность превращений и образую-

щиеся сверхструктуры могут определяться размером и/или морфологией зерен исходной неупорядоченной фазы. Недавно показано [36, 37], что упорядочение вакансий в нанокристаллическом монооксиде титана приводит к орторомбической упорядоченной фазе (пр. гр. $Immm$), в то время как в экспериментах на крупнокристаллических образцах образуются моноклинная [38–40] и кубическая [40] фазы. Структуру упорядоченной фазы [36, 37] можно приближенно описать сверхструктурой типа $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ с частичным заполнением узлов вакансионных подрешеток атомами [41]. Похожая сверхструктура ранее обнаружена в крупнокристаллическом карбиде ванадия [42]. Что касается карбида ниобия, то из рассмотренных в данной работе моделей упорядочения экспериментально наблюдалась, по-видимому, только моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура (рис. 3) либо близкая к ней гибридная модель [20]. Полученные результаты по симметричному анализу модельных сверхструктур полезны для изучения упорядочения в монооксиде титана [43–45] и размерных эффектов в сульфидах с нестехиометрией [46, 47].

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчет положений атомов и параметров элементарных ячеек рассмотренных сверхструктур типа Nb_6C_5 показал наличие заметных смещений атомов Nb и C из позиций идеальной базисной кубической решетки со структурой $B1$. Во всех сверхструктурах смещение атомов, образующих первую и вторую координационные сферы вакантных узлов, происходит по направлению от вакансии.

Проведенный симметричный анализ сверхструктур типа Nb_6C_5 позволил установить две допустимые последовательности превращений беспорядок-порядок и порядок в карбиде ниобия. Найденные последовательности превращений качественно согласуются с расчетами энергии основного состояния рассмотренных сверхструктур.

Для подтверждения возможных типов сверхструктур Nb_6C_5 и последовательности их образования при упорядочении карбида ниобия требуется проведение комплексных экспериментальных исследований, включающих структурную нейтронографию как оптимальный инструмент. Амплитуды когерентного рассеяния нейтронов ядрами атомов Nb сравнимы с амплитудами рассеяния нейтронов ядрами атомов C (соответственно $0.71 \cdot 10^{-12}$ и $0.665 \cdot 10^{-12}$ см). Это существенно облегчает об-

нарушение атомно-вакансионного упорядочения в углеродной подрешетке карбида ниобия и является большим преимуществом по сравнению с рентгеновской дифракцией. Кроме того, следует отдельно изучить влияние режимов термообработки, а также размера и морфологии частиц на тип сверхструктуры, образующейся при атомно-вакансионном упорядочении.

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-20012) в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer, Berlin–Heidelberg–New York–London (2001).
2. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, Москва (2007).
3. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Нестехиометрия в твердом теле*, Физматлит, Москва (2018).
4. J. Billingham, P. S. Bell, and M. H. Lewis, *Acta Crystallogr. A* **28**, 602 (1972).
5. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Упорядочение в нестехиометрическом монокарбиде ниобия*, Уральский научный центр АН СССР, Свердловск (1983).
6. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, В. Г. Зубков, Г. П. Швейкин, *Доклады АН СССР* **275**, 883 (1984).
7. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *ФТТ* **26**, 3622 (1984).
8. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Кристаллография* **30**, 1112 (1985).
9. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **93**, 71 (1986).
10. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **20**, 5011 (1987).
11. J. P. Landesman, A. N. Christensen, C. H. de Novion, C. H. Lorenzelli, and P. Convert, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **18**, 809 (1985).
12. A. N. Christensen, *Acta Chem. Scand. A* **39**, 803 (1985).
13. Б. В. Хаенко, О. П. Сивак, *Кристаллография* **35**, 1110 (1990).
14. J. D. Venables, D. Kahn, and R. G. Lye, *Phil. Mag.* **18**, 177 (1968).
15. А. И. Гусев, *ЖЭТФ* **136**, 486 (2009).
16. M. G. Kostenko, A. A. Rempel, S. V. Sharf, and A. V. Lukoyanov, *Mendelev Comm.* **27**, 147 (2017).
17. M. G. Kostenko, S. V. Sharf, and A. A. Rempel, *Mendelev Comm.* **27**, 251 (2017).
18. M. G. Kostenko and A. A. Rempel, *J. Sol. St. Chem.* **253**, 139 (2017).
19. M. G. Kostenko and A. A. Rempel, *Mendelev Commun.* **28**, 36 (2018).
20. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, *Изв. РАН. Сер. физ.* **82**, 668 (2018).
21. A. R. Oganov and C. W. Glass, *J. Chem. Phys.* **124**, 244704 (2006).
22. A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, *Acc. Chem. Res.* **44**, 227 (2011).
23. A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stoke, and Q. Zhu, *Comp. Phys. Comm.* **184**, 1172 (2013).
24. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
25. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
26. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
27. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
28. V. Moisy-Maurice, C. H. de Novion, A. N. Christensen, and W. Just, *Sol. St. Commun.* **39**, 661 (1981).
29. T. Priem, *Etude de L'ordre a Courte Distance Dans les Carbures et Nitrures Non-Stoechiometriques de Metaux de Transition par Diffusion Diffuse de Neutrons*, Rapport CEA-R-5499. Commissariat a l'Energie Atomique, Gif-sur-Yvette, Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay (1989).
30. B. Beuneu, T. Priem, C. H. de Novion, S. Lefebvre, J. Chevrier, and A. N. Christensen, *J. Appl. Crystallogr.* **23**, 497 (1990).
31. C. H. de Novion, B. Beuneu, T. Priem, N. Lorenzelli, and A. Finel, in: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, ed. by R. Freer, Kluwer Acad. Publ., Netherlands (1990), p. 329.

- 32.** А. А. Ремпель, А. К. Синельниченко, *Металлофизика* **13**, 61 (1991).
- 33.** G. R. Gruzalski and D. M. Zenner, *Phys. Rev. B* **34**, 3841 (1986).
- 34.** A. A. Rempel, M. Forster, and H.-E. Schaefer, *J. Phys.: Cond. Matter* **5**, 261 (1993).
- 35.** A. A. Rempel, L. V. Zueva, V. N. Lipatnikov, and H.-E. Schaefer, *Phys. Stat. Sol. (a)* **169**, R9 (1998).
- 36.** A. A. Valeeva and M. G. Kostenko, *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* **8**, 816 (2017).
- 37.** А. А. Валеева, М. Г. Костенко, С. З. Назарова, Е. Ю. Герасимов, А. А. Ремпель, *Неорг. Матер.* **54**, 597 (2018).
- 38.** D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Malin, *Nature* **210**, 934 (1966).
- 39.** D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Malin, *Acta Cryst.* **23**, 307 (1967).
- 40.** E. Hilti, *Naturwissenschaften* **55**, 130 (1968).
- 41.** М. Г. Костенко, С. В. Шарф, *ЖЭТФ* **155**, 711 (2019).
- 42.** А. И. Гусев, А. С. Курлов, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **101**, 589 (2015).
- 43.** А. А. Валеева, С. З. Назарова, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **101**, 276 (2015).
- 44.** А. А. Валеева, К. А. Петровых, Х. Шретнер, А. А. Ремпель, *Неорг. Матер.* **51**, 1221 (2015).
- 45.** А. А. Валеева, С. З. Назарова, А. А. Ремпель, *ФТТ* **58**, 747 (2016).
- 46.** S. I. Sadovnikov, N. S. Kozhevnikova, A. A. Rempel, and A. Magerl, *Thin Solid Films* **548**, 230 (2013).
- 47.** S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, *J. Alloys Comp.* **610**, 196 (2014).