

АТОМНО-ВАКАНСИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ НИЗШЕГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА W_2C

А. С. Курлов, А. И. Гусев*

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620041, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 27 апреля 2007 г.

Методами нейтронографии и рентгеновской дифракции изучено атомно-вакансионное упорядочение низшего карбида вольфрама W_2C с базисной гексагональной структурой типа $L'3$. Показано, что в интервале температур примерно от 2700 до 1370 К единственной упорядоченной фазой низшего карбида вольфрама является тригональная (пространственная группа $P\bar{3}1m$) фаза ε - W_2C . Установлено, что тригональная фаза ε - W_2C образуется по каналу фазового перехода беспорядок–порядок, включающему три сверхструктурных вектора $k_{15}^{(1)}$, $k_{15}^{(2)}$ и $k_{17}^{(1)}$ двух лифшицевских звезд $\{k_{15}\}$ и $\{k_{17}\}$, и описывается двумя параметрами дальнего порядка η_{15} и η_{17} . Рассчитана функция распределения атомов углерода в тригональной сверхструктуре ε - W_2C , найдена соответствующая ей область допустимых значений параметров дальнего порядка η_{15} и η_{17} . Проведен симметричный анализ других возможных сверхструктур низшего карбида вольфрама W_2C и определена физически допустимая последовательность фазовых превращений в W_2C .

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn, 64.70.Kb, 81.30.-t

1. ВВЕДЕНИЕ

Карбиды MC_y и M_2C_y переходных d -металлов IV–VI групп являются сильно нестехиометрическими соединениями внедрения [1, 2] и интересны как удобные модельные объекты для исследования взаимосвязи нестехиометрии и упорядочения. Изучение именно карбидов открыло увлекательные перспективы модификации структуры и свойств сильно нестехиометрических соединений с помощью упорядочения. В карбидах атомы углерода размещаются в октаэдрических междуузлиях металлической подрешетки. Незаполненные междуузлия называют структурными вакансиями \square . Вакансии и атомы углерода образуют в неметаллической подрешетке раствор замещения. Распределение атомов C и вакансий \square по узлам решетки может быть неупорядоченным или упорядоченным. Если упорядочение высших кубических карбидов MC_y изучено достаточно детально [1–4], то упорядочение низших карбидов M_2C_y ($0.7 < y \leq 1.0$), имеющих гексагональную структуру, изучено гораздо меньше. Среди гексаго-

нальных карбидов наименее изучен низший карбид вольфрама W_2C_y .

Низший карбид вольфрама W_2C_y входит в группу сильно нестехиометрических соединений внедрения [1, 2] и при температуре около 3000 К имеет область гомогенности от $WC_{0.34}$ до $WC_{0.52}$ [5]. При понижении температуры ширина области гомогенности уменьшается. В литературе упоминаются четыре модификации низшего карбида вольфрама W_2C_y . Во всех модификациях карбида W_2C_y атомы вольфрама образуют гексагональную плотноупакованную металлическую подрешетку, в которой от 34% до 52% октаэдрических междуузлий может быть занято атомами углерода C. В зависимости от того, как распределены атомы C и вакансии \square , низший карбид W_2C_y может быть неупорядоченным при высокой температуре или упорядоченным при низкой температуре. Последовательность фазовых превращений в низшем карбиде вольфрама W_2C_y до сих пор не установлена.

Высокотемпературная фаза β - W_2C имеет гексагональную (пространственная группа $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4)) структуру типа $L'3$ (рис. 1) с неупорядоченным размещением атомов углерода C и структур-

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

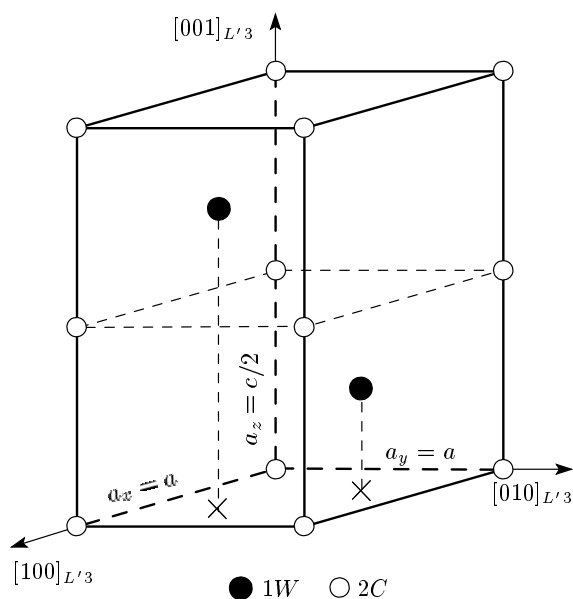


Рис. 1. Элементарная ячейка базисной неупорядоченной гексагональной (пространственная группа $P6_3/mmc$) фазы β - W_2C низшего карбида вольфрама со структурой типа $L'3$ (периоды элементарной ячейки в направлениях $[100]_{L'3}$ и $[010]_{L'3}$ равны a , в направлении $[001]_{L'3}$ период элементарной ячейки равен c). Прimitивная (по неметаллической подрешетке) ячейка выделена штриховыми линиями, периоды a_x и a_y примитивной ячейки совпадают с соответствующими периодами элементарной ячейки, а период a_z примитивной ячейки в направлении $[001]_{L'3}$ вдвое меньше, чем период c элементарной ячейки, т. е. $a_z = c/2$: 1 — атомы вольфрама, 2 — узлы неметаллической подрешетки, статистически (с вероятностью $1/2$) занятые атомами углерода

ных вакансий \square в неметаллической подрешетке. В нейтронографическом исследовании [6] неупорядоченный карбид β - W_2C наблюдался вместе с упорядоченной фазой этого карбида.

В литературе есть сведения о трех упорядоченных фазах карбида W_2C : орторомбической β' - W_2C (пространственная группа № 60 — $Pbcn$ (D_{2h}^{14})) со структурой ζ - Fe_2N (Mo_2C), ромбоэдрической β'' - W_2C (α - W_2C) (пространственная группа № 164 — $P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3)) со структурой $C6$ (анти- CdI_2) и тригональной ε - W_2C (пространственная группа № 162 — $P\bar{3}1m$ (D_{3d}^1)) со структурой ε - Fe_2N . Иногда орторомбический карбид β' - W_2C обозначается как ζ - W_2C . В одних работах структура упорядоченных фаз низшего карбида вольфрама определялась методом рентгеновской дифракции на порошкообразных образцах, другие исследования выполнены

методом структурной нейтронографии. В связи с этим отметим возможности каждого метода применительно к карбиду вольфрама W_2C .

В порошковом рентгеновском дифракционном эксперименте модификации β - W_2C , β' - W_2C (ζ - W_2C), β'' - W_2C (α - W_2C) и ε - W_2C низшего карбида вольфрама практически неразличимы, поскольку имеют одинаковую гексагональную металлическую подрешетку, а рассеивающая способность атомов W во много раз больше, чем атомов C . По расчету изменение распределения атомов углерода в решетке карбида W_2C сказывается на рентгеновском дифракционном спектре только в области малых углов. Интенсивности отражений $(110)_{orthorh}$ и $(111)_{orthorh}$, характерных для орторомбического карбида β' - W_2C , а также отражения $(001)_{C6}$ карбида β'' - W_2C и отражения $(101)_\varepsilon$, характерного для карбида ε - W_2C , составляют менее 0.5% от интенсивности наиболее сильного структурного отражения $(101)_{L'3}$. Таким образом, в рентгеновском дифракционном эксперименте эти отражения находятся на уровне фона. Поэтому результаты работ, в которых структура упорядоченных фаз низшего карбида вольфрама определялась только методом рентгеновской дифракции на порошках, не вполне надежны. Вместе с тем наличие атомных смещений в упорядоченных фазах может приводить к специфическому расщеплению некоторых дифракционных отражений, что позволяет качественно оценить симметрию той или иной фазы.

Значительно больше сведений об упорядочении карбида вольфрама W_2C дает структурная нейтронография, так как амплитуды рассеяния нейтронов ядрами вольфрама и углерода сравнимы по величине. В нейтронографическом эксперименте перераспределение атомов углерода в решетке карбида W_2C сопровождается заметным изменением интенсивности дифракционных отражений и появлением измеримых сверхструктурных отражений, специфичных для каждой упорядоченной фазы. Расчет нейтронограмм неупорядоченного низшего карбида β - W_2C ($WC_{0.50}$) и идеальных упорядоченных фаз β' - W_2C (ζ - W_2C), β'' - W_2C (α - W_2C) и ε - W_2C с орторомбической, ромбоэдрической и тригональной симметрией показал, что характерные для этих фаз сверхструктурные отражения соответствуют межплоскостным расстояниям $d > 0.24$ нм и могут наблюдаться в области малых углов (рис. 2).

С учетом возможностей рентгеновской и нейтронной дифракции рассмотрим литературные данные по упорядочению низшего карбида вольфрама.

Утверждение о существовании фазы β' - W_2C

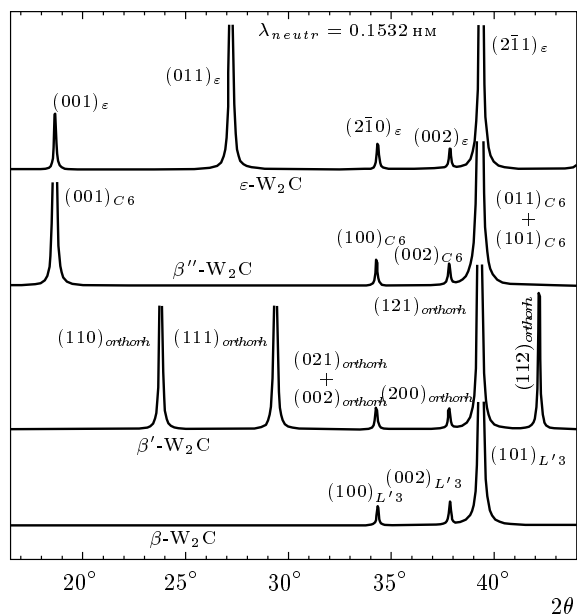


Рис. 2. Рассчитанные нейтронограммы ($\lambda = 0.1532$ нм) неупорядоченного гексагонального (тип $L'3$, пространственная группа $P6_3/mmc$) карбида β - W_2C ($WC_{0.50}$) и идеальных упорядоченных фаз β' - W_2C (ζ - W_2C), β'' - W_2C и ε - W_2C соответственно с орторомбической (тип ζ - Fe_2N , пространственная группа $Pbcn$), ромбоэдрической (тип $C6$, пространственная группа $P\bar{3}m1$) и тригональной (тип ε - Fe_2N , пространственная группа $P\bar{3}1m$) симметриями

высказали авторы работ [7, 8], опираясь на порошковую рентгенограмму образца W_2C , закаленного от температуры 2630 К. Согласно работе [7], фаза β' - W_2C стабильна при температуре около 2370–2750 К и имеет орторомбическую (пространственная группа $Pbcn$) структуру. Изменение распределения атомов углерода в неметаллической подрешетке низшего карбида W_2C слабо сказывается на рентгеновском дифракционном спектре порошка только в области углов $2\theta < 30^\circ$, но в работе [7] при $2\theta < 34^\circ$ никаких отражений не обнаружено. Таким образом, в работе [7] нет экспериментальных данных, подтверждающих обнаружение орторомбической фазы β' - W_2C в области температур 2370–2750 К.

Предположение о существовании упорядоченной ромбоэдрической фазы β'' - W_2C (α - W_2C) сделано авторами работ [7, 8] без каких-либо структурных доказательств со ссылкой на работу [9]. В ней методом электронной дифракции была исследована пленка карбида W_2C , полученная карбидизацией металли-

ческого вольфрама в оксиде углерода CO при температуре около 1400 К в течение 5 мин. Авторы работы [9] на основе ограниченных данных, не рассматривая другие модели, предположили, что низший карбид β'' - W_2C (α - W_2C) имеет ромбоэдрическую структуру типа $C6$ (анти- CdI_2) с пространственной группой № 164 — $P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3). По мнению авторов работы [7], фаза β'' - W_2C существует при температуре от 2300 до 1500 К. Позднее существование ромбоэдрической фазы β'' - W_2C никто не подтвердил.

Опираясь на скудные и неподтвержденные данные, авторы работ [7, 8] предположили, что в низшем карбиде вольфрама при понижении температуры последовательно происходят фазовые превращения «гексагональная неупорядоченная фаза β - W_2C → орторомбическая упорядоченная фаза β' - W_2C → ромбоэдрическая упорядоченная фаза β'' - W_2C ».

Результаты других работ полностью противоположны данным [7, 8].

В работе [10] на рентгенограммах образцов W_2C ($WC_{0.50}$), отожженных в течение 600 ч при $T \leq 1270$ К, некоторые дифракционные отражения базисной гексагональной решетки были расщеплены; расчет показал, что наблюдаемый рентгеновский дифракционный спектр соответствует упорядоченной орторомбической фазе β' - W_2C (ζ - W_2C) со структурой типа ζ - Fe_2N . После отжига тех же образцов при 870, 1070 и 1270 К в течение соответственно 3000, 1500 и 750 ч [11] в них по-прежнему присутствовала упорядоченная орторомбическая (пространственная группа $Pbcn$) фаза β' - W_2C . По нейтронографическим данным [12, 13] орторомбическая фаза β' - W_2C со структурой ζ - Fe_2N наблюдается в образцах W_2C только после отжига при $T < 1300$ К. С учетом результатов [10–13] орторомбическая (пространственная группа $Pbcn$) модификация β' - W_2C (ζ - W_2C) существует при температуре ниже 1300 К.

В ряде работ найдена тригональная фаза ε - W_2C , которую авторы работ [7, 8] не упоминают.

Тригональная (пространственная группа $P\bar{3}1m$) фаза ε - W_2C обнаружена в образцах W_2C , полученных твердофазным спеканием смесей вольфрама и углерода при температурах 2370–2670 К [6] и 1920 К [14], дуговой плавкой смесей вольфрама и углерода [15]. В работах [12, 13, 16] образцы низшего карбида вольфрама отжигались в течение 100 ч при температуре 1470 К. Нейтронограммы отожженных порошков низшего карбида вольфрама снимались при 300 К, а также в интервале температур от 1520 до 2070 К. Нейтронная и электронная ди-

фракции [16] обнаружили в отожженном образце тригональный карбид ε -W₂C со структурой типа ε -Fe₂N. Нейтронографические измерения [13] показали, что в отожженных порошках основной фазой является упорядоченный тригональный (пространственная группа $P\bar{3}1m$) карбид ε -W₂C, а примесной фазой — гексагональный монокарбид вольфрама WC. Что касается упорядоченного орторомбического (пространственная группа $Pbcn$) карбида β' -W₂C, то по данным [13] он в малом количестве образуется в образцах W₂C, отожженных при температуре 1190–1300 К и ниже.

В работе [17] рентгеновским методом изучались монокристаллы W₂C размером 0.2–0.5 мм, которые извлекались из образцов W₂C, полученных дуговой плавкой и отожженных при $T = 1720$ – 2120 К в течение 1.5 ч. По мнению авторов работы [17] при температуре около 2120 К неупорядоченный низший карбид β -W₂C переходит в тригональную упорядоченную фазу ε -W₂C, которая термодинамически стабильна в интервале температур от 2120 до 1520 К.

Таким образом, литературные сведения по упорядочению низшего карбида вольфрама W₂C противоречивы и неоднозначны. В связи с этим в данной работе для выявления возможных упорядоченных фаз выполнен их теоретический симметричный анализ и проведены нейтроно- и рентгенографическое изучение структуры низшего карбида вольфрама, полученного разными способами в широкой области температур примерно от 3600 до 1370 К.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы низшего карбида вольфрама W₂C синтезировали твердофазным спеканием порошковых смесей W + C в вакууме 0.0013 Па (10^{-5} мм рт. ст.) при температуре 2070 К в течение 10 ч; отжигом в вакууме в течение 35 ч при $T = 1370$ К образцов, спеченных из вольфрама и углерода при 2070 К; спеканием в вакууме при температуре 1370 К в течение 50 ч порошковых смесей W + C. При твердофазном вакуумном спекании в качестве исходных продуктов использовали порошок вольфрама со средним размером частиц 3–5 мкм и газовую сажу. Порошок W₂C также получали плазмохимическим синтезом из оксида WO₃ и пропана C₃H₈ в водородной плазме с закалкой от температуры примерно 2600 К. Полученные образцы карбидов вольфрама аттестовали по составу химическим и спектральным анализами.

Фазовый состав образцов и параметры кристал-

лических решеток фаз определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-УМ1 в $K_{\alpha 1,2}$ -излучении Cu в интервале углов 2θ от 10° до 140° с шагом $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$ и временем сканирования 2 с в точке.

Структуру упорядоченных фаз низшего карбида W₂C изучали нейтронографическим методом на дифрактометрах D7a ($\lambda = 0.1532$ нм) и D2 ($\lambda = 0.1805$ нм), установленных на горизонтальном канале реактора ИВВ-2М (г. Заречный). Разрешение дифрактометров $\Delta d/d = 0.3\%$. Для монохроматизации первичного пучка нейтронов использовали двойные монохроматоры: на дифрактометре D7a дифракция нейтронов последовательно осуществлялась от грани (002) пирографита и грани (333) монокристалла германия Ge, а на дифрактометре D2 — от грани (111) пирографита и грани (002) монокристалла германия. Измерения вели при комнатной температуре в интервале углов 2θ от 5 – 10° до 115 – 125° в режиме пошагового сканирования с $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$. При нейтронографическом изучении плазмохимического порошка W₂C длительность экспозиции в точке составляла 260 и 70 с на нейтронах соответственно с длиной волны 0.1532 и 0.1805 нм. Нейтронографические измерения на компактных спеченных образцах W₂C проводили на нейтронах с длиной волны 0.1532 нм с временем экспозиции 150 с в точке. Структуру фаз уточняли с помощью программы GSAS [18], фон описывали полиномом Чебышева 6-го порядка.

Средний размер областей когерентного рассеяния $\langle D \rangle$ оценивали методом Уоррена [19] по формуле

$$\langle D \rangle = \frac{K_{hkl}\lambda}{\beta(2\theta) \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны излучения, θ — угол Брегга, $K_{hkl} \approx 1$ — постоянная Шеррера, величина которой зависит от формы кристаллита (домена) и индексов (hkl) отражения, $\beta(2\theta) = \sqrt{(\text{FWHM}_{exp})^2 - (\text{FWHM}_R)^2}$ — уширение дифракционного отражения, FWHM_{exp} — полная ширина отражения на половине высоты, FWHM_R — инструментальная функция углового разрешения дифрактометра. Функция разрешения $\text{FWHM}_R(2\theta) = (u \text{tg}^2 \theta + v \text{tg} \theta + w)^{1/2}$ рентгеновского дифрактометра ДРОН-УМ1 была определена в специальном дифракционном эксперименте на кубическом гексабориде лантана LaB₆ (NIST Standart Reference Powder 660a) с периодом решетки $a = 0.41569162$ нм; параметры этой функции равны $u = 0.0041$, $v = -0.0021$ и $w = 0.0093$. Инструментальные функции разрешения нейтронных

дифрактометров $D7a$ и $D2$ определяли на стандартном образце оксида алюминия Al_2O_3 (корунда) с периодами $a = 0.4789$ и $c = 1.2991$ нм.

3. СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ НИЗШЕГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Превращения беспорядок–порядок или порядок–порядок, происходящие при понижении температуры, представляют собой переходы из состояния с большей свободной энергией в состояние с меньшей свободной 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, вероятности являются функциями параметров дальнего порядка. Потенциал Ландау имеет несколько минимумов, соответствующих высокосимметричной неупорядоченной и низкосимметричным упорядоченным фазам. При понижении температуры переход от неупорядоченной фазы к какой-либо из упорядоченных фаз или от одной упорядоченной фазы к другой происходит только 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 образовываться.

Проведем симметричный анализ возможных упорядоченных фаз низшего карбида вольфрама W_2C , т. е. найдем соответствующие им каналы перехода беспорядок–порядок, рассчитаем функции распределения атомов углерода, определим изменение симметрии при переходе от одной фазы к другой. Процедура расчета сверхструктурных векторов обратной решетки, канала перехода и функции распределения подробно описана в работах [1, 2].

Высокотемпературная фаза β - W_2C имеет гексагональную структуру типа $L'3$ с неупорядоченным размещением атомов углерода C и структурных вакансий \square на позициях $2(a)$ с координатами $(0\ 0\ 0)$ и $(0\ 0\ 1/2)$. Объем элементарной ячейки карбида β - W_2C равен $V = (\sqrt{3}/2)a^2c$. В низшем неупорядоченном карбиде β - W_2C со структурой $L'3$ решетки Изинга, в которой может происходить атомно-вакансионное упорядочение, является

гексагональная неметаллическая подрешетка. Для карбида β - W_2C периоды $a_x = a_y = a$, а период a_z примитивной (по неметаллической подрешетке) трансляционной ячейки в направлении $[0\ 0\ 1]$ вдвое меньше, чем период c элементарной ячейки, т. е. $a_z = c/2$ (рис. 1). С учетом этого структурные векторы обратной решетки для базисной гексагональной решетки равны $\mathbf{b}_1 = (1, 0, 0)$ и $\mathbf{b}_2 = (0, 1, 0)$ в единицах $4\pi/(a\sqrt{3})$ и $\mathbf{b}_3 = (0, 0, 1)$ в единицах $4\pi/c$.

Предполагаемая модификация β' - W_2C (ζ - W_2C) со структурой типа ζ - Fe_2N обладает орторомбической (пространственная группа $Pbcn$) симметрией, хотя металлическая подрешетка остается гексагональной плотноупакованной, как в высокотемпературном карбиде β - W_2C . В этой структуре атомы вольфрама W находятся в позициях $8(d)$, атомы C занимают позиции $4(c)$ с координатами $(0 \sim 3/8\ 1/4)$, а позиции $4(c)$ с координатами $(0 \sim 7/8\ 1/4)$ являются вакантными. Периоды кристаллической решетки идеальной орторомбической фазы β' - W_2C равны $a_{orthorh} = cL'3$, $b_{orthorh} = 2aL'3$ и $c_{orthorh} = \sqrt{3}aL'3$, элементарная ячейка орторомбической фазы имеет объем $V_{orthorh} = (2\sqrt{3})a^2c$. Фаза β' - W_2C (рис. 3) является упорядоченной по неметаллической подрешетке в сравнении с высокотемпературной гексагональной фазой β - W_2C (рис. 1).

Проведенный расчет показал, что при образовании орторомбической фазы в первой зоне Бриллюэна неупорядоченной неметаллической гексагональной подрешетки находится один неэквивалентный сверхструктурный вектор $-(1/2\ 1/2 - 1/2)$, который соответствует лучу $\mathbf{k}_{14}^{(3)} = -(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_3)/2$ трехлучевой звезды $\{\mathbf{k}_{14}\}$ (здесь и далее нумерация и описание звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов гексагональной решетки даны в соответствии с работой [20]). Таким образом, канал перехода беспорядок–порядок β - W_2C (пространственная группа $P6_3/mmc$) \rightarrow β' - W_2C (пространственная группа $Pbcn$) включает один сверхструктурный вектор $\mathbf{k}_{14}^{(3)}$.

Структуру упорядоченных фаз удобно описывать с помощью функции распределения $n(\mathbf{r})$, которая представляет собой вероятность обнаружения атома данного сорта на узле \mathbf{r} упорядочивающейся подрешетки. Отклонение вероятности $n(\mathbf{r})$ от ее значения в случае неупорядоченного (статистического) распределения можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн [21]. Волновыми векторами этих волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок–порядок [1, 2]. В методе статических концентрационных волн [21] функция распре-

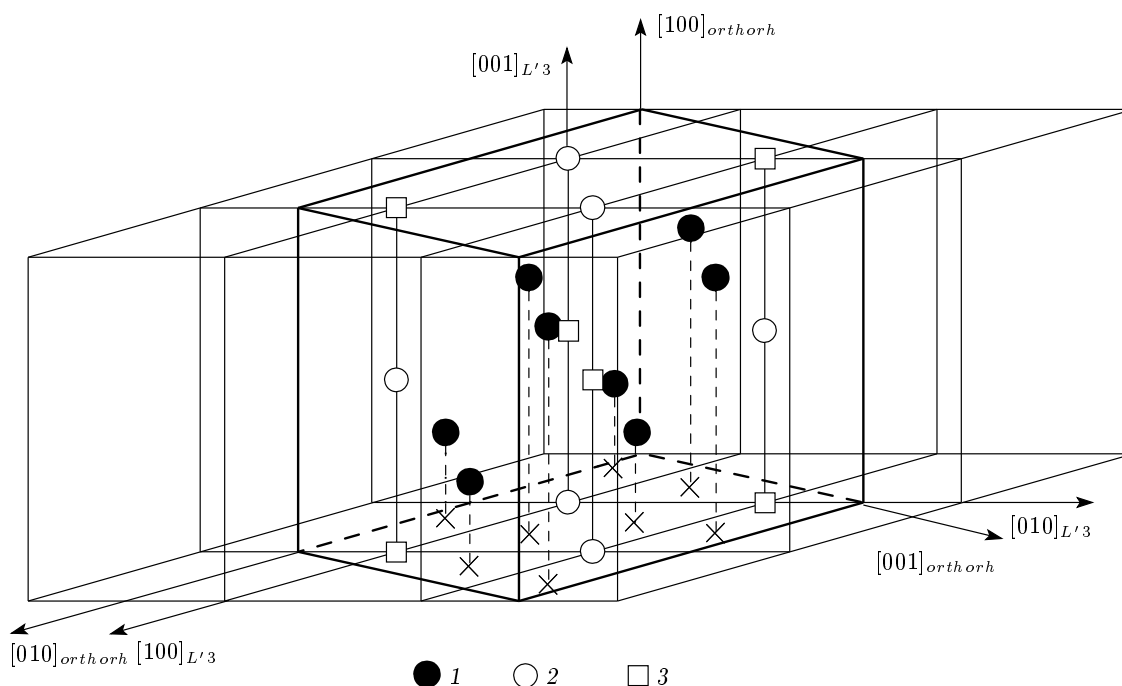


Рис. 3. Положение элементарной ячейки орторомбической (пространственная группа $Pbcn$) упорядоченной фазы β' - W_2C (ζ - W_2C) типа ζ - Fe_2N в базисной решетке со структурой $L'3$: 1 — атомы вольфрама, 2 — атомы углерода, 3 — вакантные узлы неметаллической подрешетки

деления $n(\mathbf{r})$ имеет вид

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

где y — доля узлов, занятых атомами данного сорта в упорядочивающейся подрешетке; η_s — параметр дальнего порядка, соответствующий звезде $\{\mathbf{k}_s\}$; $\mathbf{k}_s^{(j)}$ — сверхструктурный вектор звезды $\{\mathbf{k}_s\}$, порождающий концентрационную волну; $\eta_s \gamma_s$ и $\varphi_s^{(j)}$ — соответственно амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны.

С учетом формулы (2) функция распределения атомов углерода в орторомбической (пространственная группа $Pbcn$) фазе β' - W_2C зависит от одного параметра дальнего порядка η_{14} , соответствующего звезде $\{\mathbf{k}_{14}\}$. Согласно расчету, эта функция имеет вид

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

где $y \leq 0.5$ — относительное содержание углерода в карбиде β' - W_2C (WC_y); x_1, y_1, z_1 — координаты узлов \mathbf{r} неметаллической подрешетки базисной неупорядоченной гексагональной фазы. Функция (3) на

узлах, относящихся к разным позициям неметаллической подрешетки орторомбической сверхструктуры β' - W_2C , принимает два значения (табл. 1). Эти значения — степени заполнения узлов атомами углерода или, что то же самое, вероятности обнаружения атомов углерода на узлах, находящихся в разных кристаллографических позициях.

Точечная группа симметрии mmm (D_{2h}) орторомбического карбида β' - W_2C включает 8 элементов симметрии $H_1, H_4, H_7, H_9, H_{13}, H_{16}, H_{19}$ и H_{21} , а в точечную группу $6/mmm$ (D_{6h}) базисной неупорядоченной фазы β - W_2C входят 24 элемента H_1, \dots, H_{24} [1, 2, 20], поэтому поворотное снижение симметрии равно 3. Понижение трансляционной симметрии равно отношению объемов элементарных ячеек упорядоченной и неупорядоченной фаз и в переходе от неупорядоченного карбида β - W_2C к орторомбическому карбиду β' - W_2C равно 4. Общее понижение симметрии есть произведение поворотного и трансляционного понижений симметрии. В переходе β - W_2C (пространственная группа $P6_3/mmc$) \rightarrow β' - W_2C (пространственная группа $Pbcn$) общее понижение симметрии $N = n(G)/n(G_D) = 12$, где $n(G)$ и $n(G_D)$ — порядок пространственных групп G и G_D высокосимметрич-

Таблица 1. Орторомбическая (тип ζ -Fe₂N, пространственная группа № 60 — $Pbcn$ (D_{2h}^{14})) упорядоченная фаза β' -W₂C (ζ -W₂C), $Z = 4$: $a_{orthorh} = \langle 001 \rangle_{L'3}$, $b_{orthorh} = 2\langle 100 \rangle_{L'3}$, $c_{orthorh} = \langle 120 \rangle_{L'3}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в базисной неупорядоченной структуре			Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x_1 = x/a_{L'3}$	$y_1 = y/b_{L'3}$	$z_1 = z/c_{L'3}$	$x/a_{orthorh}$	$y/b_{orthorh}$	$z/c_{orthorh}$	
C1 (вакансия)	4(c)	1	0	0	0	7/8	1/4	$n_1 = y - \eta_{14}/2$
C2	4(c)	0	0	0	0	3/8	1/4	$n_2 = y + \eta_{14}/2$
W	8(d)	-2/3	-1/3	1/4	1/4	1/8	1/12	

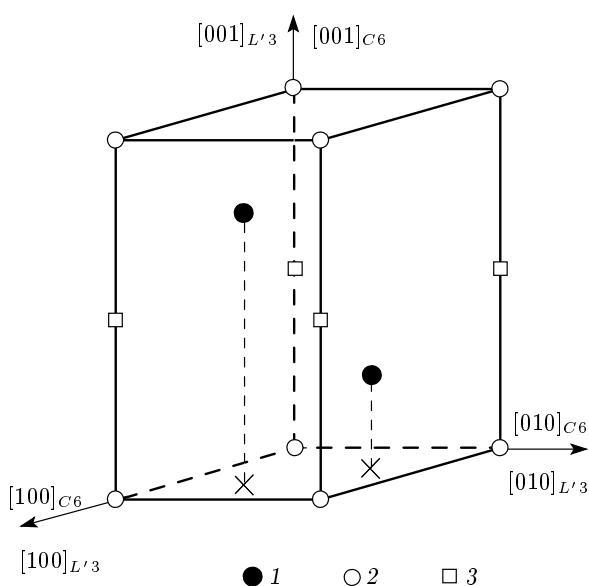


Рис. 4. Положение элементарной ячейки ромбоэдрической (пространственная группа $P\bar{3}1m$) упорядоченной фазы β'' -W₂C (α -W₂C) типа $C6$ в базисной решетке со структурой $L'3$: 1 — атомы вольфрама, 2 — атомы углерода, 3 — вакантные узлы неметаллической подрешетки

ной неупорядоченной и низкосимметричной упорядоченной фаз.

Векторы трансляции элементарной ячейки ромбоэдрической (пространственная группа $P\bar{3}1m$) фазы β'' -W₂C со структурой типа $C6$ совпадают с векторами трансляции элементарной ячейки неупорядоченной гексагональной фазы (рис. 4), поэтому объем элементарной ячейки ромбоэдрической фазы $V_{C6} = (\sqrt{3}/2)a^2c$ совпадает с объемом элементарной

ячейки неупорядоченного карбида β -W₂C. В идеальном случае в фазе β'' -W₂C два атома W находятся в позициях 2(d) с координатами $(1/3, 2/3, z)$ и $(2/3, 1/3, -z)$, где $z = 0.25$, атом C занимает позицию 1(a) с координатами $(0, 0, 0)$, а позиция 1(b) с координатами $(0, 0, 1/2)$ является вакантной. Из сравнения с неупорядоченным карбидом β -W₂C (рис. 1) ясно, что в результате ромбоэдрического упорядочения позиции 2(a), статистически наполовину занятые атомами C, расщепляются на позиции 1(a) и 1(b), одна из которых занята атомом углерода, а другая вакантна.

По расчету фаза β'' -W₂C образуется по каналу перехода беспорядок–порядок, включающему луч $\mathbf{k}_{17}^{(1)} = \mathbf{b}_3/2$ звезды $\{\mathbf{k}_{17}\}$. В соответствии с этим функция распределения атомов углерода на узлах \mathbf{r} неметаллической подрешетки упорядоченной ромбоэдрической фазы β'' -W₂C (WC_y) с любой степенью порядка имеет вид

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

и зависит от одного параметра дальнего порядка η_{17} . Значения функции распределения (4) на узлах неметаллической подрешетки ромбоэдрической сверхструктуры даны в табл. 2.

Точечная группа симметрии $\bar{3}m$ (D_{3d}) ромбоэдрического карбида β'' -W₂C включает 12 элементов симметрии $H_1, H_3, H_5, H_8, H_{10}, H_{12}, H_{13}, H_{15}, H_{17}, H_{20}, H_{22}$ и H_{24} [1, 2, 20] из 24 элементов гексагональной группы $6/m\bar{3}m$, поэтому поворотное снижение симметрии равно 2. Поскольку объем элементарной ячейки при переходе из неупорядоченного состояния в упорядоченное не меняется, понижение трансляционной симметрии равно 1, а общее понижение симметрии в превращении β -W₂C (пространствен-

Таблица 2. Ромбоэдрическая (тип $C6$ (анти- CdI_2), пространственная группа № 164 — $P\bar{3}m1 (D_{3d}^3)$) упорядоченная фаза $\beta''\text{-W}_2\text{C}$, $Z = 1$: $a_{C6} = \langle 100 \rangle_{L'3}$, $b_{C6} = \langle 010 \rangle_{L'3}$, $c_{C6} = \langle 001 \rangle_{L'3}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_{C6} \equiv x/a_{L'3}$	$y/b_{C6} \equiv y/b_{L'3}$	$z/c_{C6} \equiv z/c_{L'3}$	
C1 (вакансия)	1(<i>b</i>)	0	0	1/2	$n_1 = y - \eta_{17}/2$
C2	1(<i>a</i>)	0	0	0	$n_2 = y + \eta_{17}/2$
W	2(<i>d</i>)	1/3	2/3	1/4	

ная группа $P6_3/mmc \rightarrow \beta''\text{-W}_2\text{C}$ (пространственная группа $P\bar{3}m1$) равно 2.

Тригональная (пространственная группа $P\bar{3}1m$) фаза $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ имеет элементарную ячейку (рис. 5) с векторами трансляции $\mathbf{a}_\varepsilon = [1-10]_{L'3}$, $\mathbf{b}_\varepsilon = [120]_{L'3}$, $\mathbf{c}_\varepsilon = [001]_{L'3}$ и объемом $V_\varepsilon = (3\sqrt{3}/2)a^2c$. В идеальной тригональной сверхструктуре, в которой атомы W занимают позиции 6(*k*) с координатами (1/3 0 1/4), атомы C занимают узлы 1(*a*) с координатами (000) и 2(*d*) с координатами (1/3 2/3 1/2), тогда как узлы 1(*b*) с координатами (0 0 1/2) и узлы 2(*c*) с координатами (1/3 2/3 0) вакантны.

Расчет сверхструктурных векторов обратной решетки тригональной фазы $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ и их трансляция показали, что в первой зоне Бриллюэна неупорядоченной неметаллической гексагональной подрешетки находятся три неэквивалентных сверхструктурных вектора. Первый из них соответствует лучу $\mathbf{k}_{17}^{(1)} = \mathbf{b}_3/2$ однолучевой лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{17}\}$, а два других — лучам $\mathbf{k}_{15}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/3 + \mathbf{b}_3/2$ и $\mathbf{k}_{15}^{(2)} = -\mathbf{k}_{15}^{(1)}$ двухлучевой лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{15}\}$. Таким образом, канал перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием тригональной упорядоченной фазы $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$, включает три сверхструктурных вектора $\mathbf{k}_{15}^{(1)}$, $\mathbf{k}_{15}^{(2)}$ и $\mathbf{k}_{17}^{(1)}$. Наличие в канале перехода лучей только лифшицевских звезд означает, что образование тригональной сверхструктуры удовлетворяет критерию Ландау для фазовых переходов второго рода. Это согласуется с экспериментальными данными [13], по которым превращение беспорядок–порядок $\beta\text{-W}_2\text{C} \leftrightarrow \varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ является переходом второго рода. Функция распределения атомов углерода в тригональной фазе $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}_y$ (WC_y , $y \leq 0.5$) имеет вид

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

Найденная функция зависит от двух параметров дальнего порядка η_{17} и η_{15} , соответствующих лифшицевским звездам $\{\mathbf{k}_{17}\}$ и $\{\mathbf{k}_{15}\}$, и на узлах неметаллической подрешетки тригональной фазы $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ принимает четыре разных значения (табл. 3).

Луч $\mathbf{k}_{17}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{17}\}$ и параметр дальнего порядка η_{17} отвечают за порядок чередования неметаллических атомных плоскостей $(00z)_\varepsilon$, перпендикулярных оси *c* и различающихся степенями заполнения атомами углерода C: в идеальной упорядоченной фазе $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ чередуются плоскости $(00z)_\varepsilon$ со степенями заполнения 1/3 (при $z = 0$) и 2/3 (при $z = 1/2$) (рис. 5). Лучи $\mathbf{k}_{15}^{(1)}$ и $\mathbf{k}_{15}^{(2)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{15}\}$ и параметр дальнего порядка η_{15} отвечают за размещение атомов углерода и вакансий в неметаллических плоскостях $(00z)_\varepsilon$.

Точечная группа симметрии $\bar{3}m$ тригонального карбида $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ включает 12 элементов симметрии, поэтому поворотное снижение симметрии равно 2. Понижение трансляционной симметрии при переходе от неупорядоченного карбида $\beta\text{-W}_2\text{C}$ к тригональному карбиду $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ равно 3. Общее понижение симметрии в переходе $\beta\text{-W}_2\text{C}$ (пространственная группа $P6_3/mmc$) $\rightarrow \varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ (пространственная группа $P\bar{3}1m$) равно 6.

Изменение симметрии при образовании возможных орторомбической и ромбоэдрической фаз таково, что предложенная в работах [7, 8] последовательность превращений «гексагональная неупорядоченная фаза $\beta\text{-W}_2\text{C} \rightarrow$ орторомбическая упорядоченная фаза $\beta'\text{-W}_2\text{C} \rightarrow$ ромбоэдрическая упорядоченная фаза $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ » физически недопустима, так как

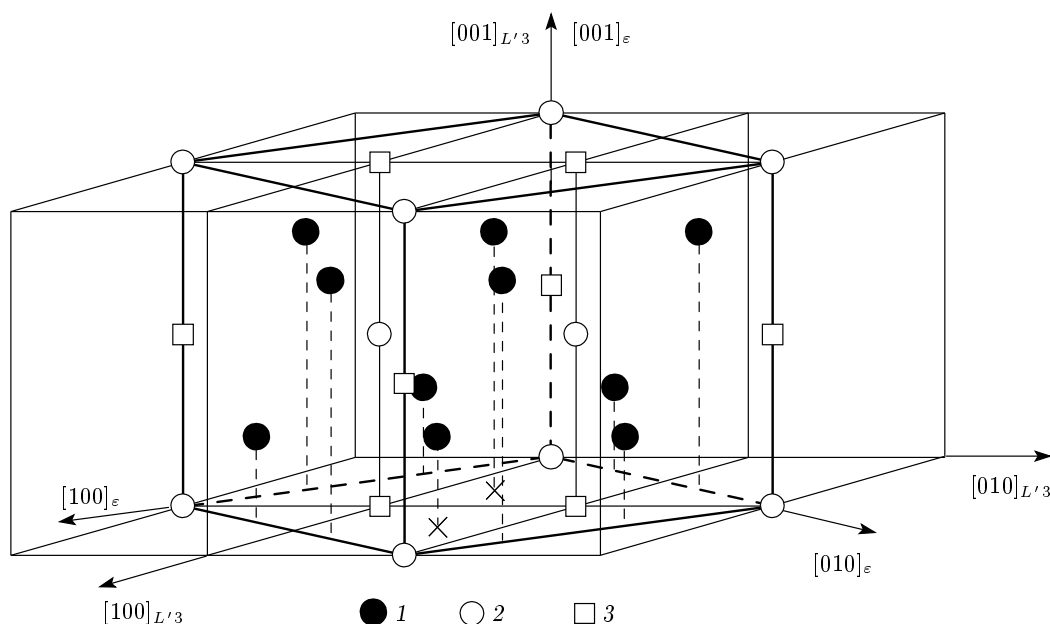


Рис. 5. Положение элементарной ячейки тригональной (пространственная группа $P\bar{3}1m$) упорядоченной фазы $\epsilon\text{-W}_2\text{C}$ типа $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ в базисной решетке со структурой $L'3$: 1 — атомы вольфрама, 2 — атомы углерода, 3 — вакантные узлы неметаллической подрешетки

Таблица 3. Идеальная тригональная (тип $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$, пространственная группа № 162 — $P\bar{3}1m (D_{3d}^1)$) упорядоченная фаза $\epsilon\text{-W}_2\text{C}$, $Z = 3$: $a_\epsilon = \langle 1 - 10 \rangle_{L'3}$, $b_\epsilon = \langle 120 \rangle_{L'3}$, $c_\epsilon = \langle 001 \rangle_{L'3}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в базисной неупорядоченной структуре			Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x_1 = x/a_{L'3}$	$y_1 = y/b_{L'3}$	$z_1 = z/c_{L'3}$	x/a_ϵ	y/b_ϵ	z/c_ϵ	
C1 (вакансия)	1(b)	0	0	1/2	0	0	1/2	$n_1 = y + \eta_{17}/6 - 2\eta_{15}/3$
C2 (вакансия)	2(c)	1	1	0	1/3	2/3	0	$n_2 = y - \eta_{17}/6 - \eta_{15}/3$
C3	1(a)	0	0	0	0	0	0	$n_3 = y - \eta_{17}/6 + 2\eta_{15}/3$
C4	2(d)	1	1	1/2	1/3	2/3	1/2	$n_4 = y + \eta_{17}/6 + \eta_{15}/3$
W	6(k)	1/3	-1/3	1/4	1/3	0	1/4	

при переходе $\beta'\text{-W}_2\text{C} \rightarrow \beta''\text{-W}_2\text{C}$ вместо понижения будет происходить повышение симметрии.

Если на разных этапах упорядочения карбида W_2C образуются все три сверхструктуры, то симметричный анализ позволяет предложить единственную возможную последовательность фазовых превращений, которые происходят при понижении температуры и не противоречат изменению сим-

метрии: гексагональная (пространственная группа $P6_3/mmc$) неупорядоченная фаза $\beta\text{-W}_2\text{C} \rightarrow$ ромбоэдрическая (пространственная группа $P\bar{3}m1$) упорядоченная фаза $\beta''\text{-W}_2\text{C} \rightarrow$ тригональная (пространственная группа $P\bar{3}1m$) упорядоченная фаза $\epsilon\text{-W}_2\text{C} \rightarrow$ орторомбическая (пространственная группа $Pbcn$) упорядоченная фаза $\beta'\text{-W}_2\text{C}$. В этом случае симметрия снижается в 2 раза при переходе от

гексагонального к ромбоэдрическому карбиду, затем в 3 раза при переходе от ромбоэдрического к тригональному карбиду и в 2 раза при переходе от тригонального к орторомбическому карбиду. Если экспериментально какая-либо упорядоченная фаза не обнаруживается, то последовательность превращений и без этой фазы остается физически верной.

С учетом выполненного анализа рассмотрим результаты экспериментального изучения структуры низшего карбида вольфрама W_2C .

4. РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА УПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ НИЗШЕГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

На рентгенограмме порошка, полученного плазмохимическим синтезом, присутствуют дифракционные отражения трех фаз: низшего W_2C и высшего WC карбидов вольфрама, а также вольфрама W . Все отражения сильно уширены вследствие малого размера частиц синтезированного порошка. Средний размер областей когерентного рассеяния, оцененный по величине уширения, равен 55 ± 10 нм. Минимизация рентгеновского спектра показала, что нанокристаллический образец содержит около 75 вес.% W_2C (пространственная группа $P6_3/mmc$), около 15 вес.% W и примерно 10 вес.% WC ; фактор $R_I = 0.135$. Попытка учесть наличие упорядоченных фаз (ϵ - W_2C , β' - W_2C или β'' - W_2C) не привела к улучшению сходимости из-за большого уширения дифракционных отражений.

По результатам химического анализа в полученном нанопорошке общее содержание углерода равно примерно 6.2 вес.%, в том числе содержание свободного аморфного углерода составляет примерно 3.6 вес.%. С учетом данных рентгеновской дифракции и химического анализа нанокристаллический порошок содержал около 72.5 вес.% W_2C , 14.5 вес.% W , 9.5 вес.% WC и 3.5 вес.% C .

Нанокристаллический порошок, на три четверти состоящий из низшего карбида вольфрама W_2C , изучали методом структурной нейтрографии с использованием нейтронов с длинами волн 0.1532 нм и 0.1805 нм. Съемку на нейтронах с большей длиной волны проводили для более детального анализа малугловой области рассеяния, в которой могут присутствовать отражения, характерные для той или иной упорядоченной фазы. Нейтронограммы нанокристаллического порошка показаны на рис. 6.

Съемка нейтронограмм нанокристаллического порошка в излучении $\lambda = 0.1532$ нм охва-

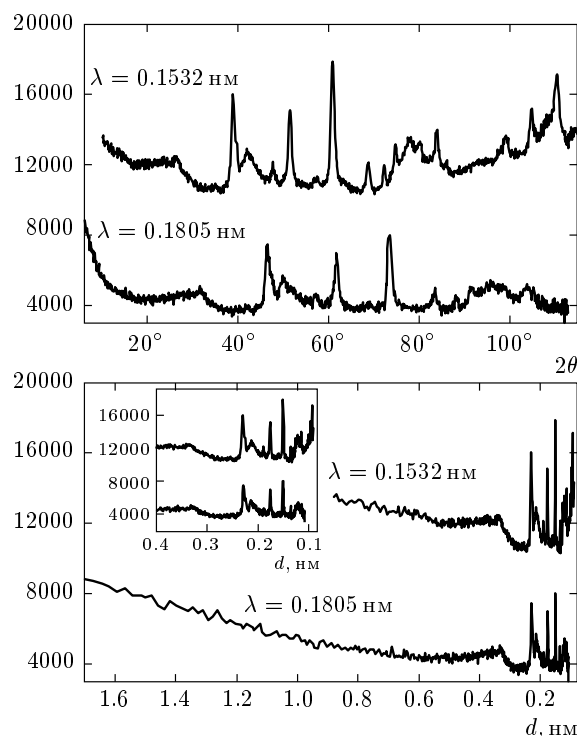


Рис. 6. Нейтронограммы ($\lambda = 0.1532$ нм и $\lambda = 0.1805$ нм) нанокристаллического порошка, содержащего неупорядоченный низший карбид вольфрама W_2C , упорядоченный тригональный (пространственная группа $P\bar{3}1m$) карбид ϵ - W_2C , вольфрам и высший карбид вольфрама WC . В нижней части рисунка нейтронограммы показаны как функции межплоскостного расстояния $d = \lambda/2 \sin \theta$. На вставке выделен общий для обеих нейтронограмм интервал $0.5 \text{ нм} > d > 0.08 \text{ нм}$. В области $2\theta < 33^\circ$ на нейтронограммах видно сверхструктурное отражение $(011)_\epsilon$ с $d \approx 0.3304$ нм, характерное для упорядоченного тригонального карбида ϵ - W_2C

тила интервал межплоскостных расстояний $0.9 \text{ нм} \geq d \geq 0.09 \text{ нм}$, а съемка в длинноволновом излучении $\lambda = 0.1805$ нм позволила охватить более широкий интервал $1.7 \text{ нм} \geq d \geq 0.1 \text{ нм}$. В области $2\theta < 32^\circ$ на обеих нейтронограммах хорошо видно сверхструктурное отражение $(011)_\epsilon$ с $d \approx 0.3304$ нм, характерное для упорядоченного карбида ϵ - W_2C (рис. 6). В целом нейтронограммы содержат одинаковый набор дифракционных отражений четырех фаз: неупорядоченного низшего гексагонального (пространственная группа $P6_3/mmc$) карбида вольфрама W_2C , упорядоченного тригонального (пространственная группа $P\bar{3}1m$) карбида ϵ - W_2C , металлического вольфрама

W с ОЦК-структурой (пространственная группа $Im\bar{3}m$) и гексагонального (пространственная группа $P\bar{6}m2$) монокарбида WC. Отражений орторомбического (пространственная группа $Pbcn$) или ромбоэдрического (пространственная группа $R\bar{3}m1$) упорядоченных карбидов β' -W₂C и β'' -W₂C не обнаружено.

Для более детального анализа структуры наблюдаемых фаз использовалась нейтрограмма, снятая с большим накоплением сигнала в излучении $\lambda = 0.1532$ нм. Согласно расчету, содержание найденных кристаллических фаз в нанокристаллическом порошке составляет около 67.5 вес.% W₂C, 9.8 вес.% ϵ -W₂C, 14.5 вес.% W и 8.2 вес.% WC. С учетом наличия в нанопорошке свободного углерода содержания фаз равны примерно 65.0 вес.% W₂C, 9.5 вес.% ϵ -W₂C, 14.0 вес.% W, 8.0 вес.% WC и 3.5 вес.% C, что согласуется с данными, полученными минимизацией рентгенограммы этого же порошка. Сравнительно малое (около 10 вес.%) содержание в нанокристаллическом порошке упорядоченного карбида ϵ -W₂C и большое (около 65.0 вес.%) содержание неупорядоченного карбида W₂C обусловлены тем, что нанопорошок закален от высокой температуры — примерно 2600 К.

Согласно уточнению нейтрограммы с помощью программы GSAS [18], периоды элементарной ячейки монокарбида вольфрама WC равны $a = 0.2893(8)$ нм и $c = 0.2818(9)$ нм, а период элементарной ячейки металлического вольфрама равен $0.3155(2)$ нм. Что касается низшего карбида вольфрама W₂C, то для неупорядоченной фазы $a_{L'3} = 0.29947(6)$ нм и $c_{L'3} = 0.4728(1)$ нм; этим значениям периодов приблизительно соответствует состав WC_{0.46}. Для упорядоченной фазы ϵ -W₂C периоды и объем элементарной ячейки равны $a_\epsilon = 0.5152(6)$ нм, $c_\epsilon = 0.4681(2)$ нм, $V_\epsilon = 107.568 \cdot 10^{-3}$ нм³. Таким образом, периоды a_ϵ и c_ϵ немного меньше, чем теоретические значения этих периодов $a_{\epsilon theor} = a_{L'3}\sqrt{3}$ и $c_{\epsilon theor} = c_{L'3}$ для идеальной упорядоченной фазы. При минимизации нейтрограммы с учетом упорядоченной фазы ϵ -W₂C с фиксированными степенями заполнения позиций, равными степеням заполнения в идеальной тригональной сверхструктуре, удалось достичь хорошей сходимости рассчитанного спектра с экспериментальным: фактор $R_I = 0.052$. Из-за многофазности образца, большого уширения дифракционных отражений и малого содержания упорядоченного карбида ϵ -W₂C варьирование степеней заполнения позиций в тригональной сверхструктуре не привело к значимому улучшению сходимости расчетной и

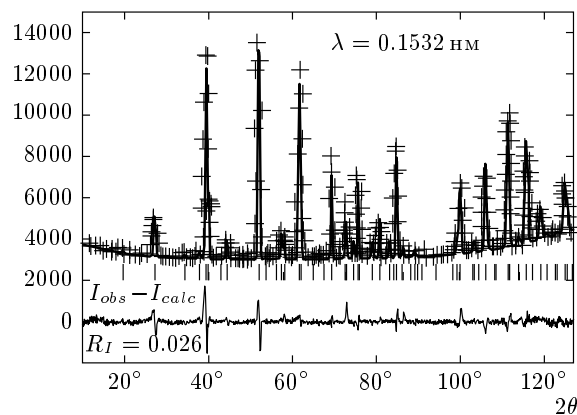


Рис. 7. Экспериментальная (+) и расчетная (сплошная линия) нейтрограммы ($\lambda = 0.1532$ нм) низшего карбида W₂C, полученного спеканием порошков W и C при температуре 2070 К в течение 10 ч. Длинные и короткие штрихи соответствуют отражениям упорядоченной фазы ϵ -W₂C и вольфрама W. Внизу показана разность ($I_{obs} - I_{calc}$) между экспериментальной и расчетной нейтрограммами

экспериментальной нейтрограмм.

Для выяснения температурного интервала существования низшего карбида вольфрама W₂C и упорядоченной фазы ϵ -W₂C образцы низшего карбида дополнительно синтезировали твердофазным спеканием порошков W и C при температурах 2070 К и 1370 К. Нейтрограмма образца, полученного при температуре 2070 К в течение 10 ч, показана на рис. 7.

Нейтрограмма (рис. 7) содержит набор дифракционных отражений, характерный для упорядоченной тригональной (пространственная группа $P\bar{3}1m$) фазы ϵ -W₂C; кроме того, присутствуют отражения кубического (пространственная группа $Im\bar{3}m$) вольфрама с периодом $a = 0.31651(1)$ нм. Лучшее совпадение экспериментального и теоретического спектров ($R_p = 0.0353$, $\omega R_p = 0.0448$, $R_I = 0.0258$) было достигнуто при учете разного заполнения позиций неметаллической подрешетки атомами C (табл. 4), причем степень заполнения позиций 1(a) и 2(d) оказалась меньше 1, тогда как небольшое количество атомов углерода находилось на позициях 1(b) и 2(c), которые в идеальной упорядоченной фазе полностью вакантны. Отличие заполнения позиций неметаллической подрешетки от идеальных значений 1 и 0 обусловлено отклонением состава изученного упорядоченного карбида от стехиометрического состава W₂C и тем, что степень дальнего по-

Таблица 4. Реальная структура тригонального (тип ϵ -Fe₂N, пространственная группа № 162 — $P\bar{3}1m$ (D_{3d}^1)) упорядоченного карбида ϵ -W₂C_{*y*} ($Z = 3$) до и после отжига

Атом	Позиция и кратность	Карбид ϵ -W ₂ C _{<i>y</i>} , полученный спеканием при $T = 2070$ К в течение 10 ч: W ₂ C _{0.953} , $a_\epsilon = b_\epsilon = 0.51813(3)$ нм, $c_\epsilon = 0.47283(8)$ нм, $V_\epsilon = 109.932 \cdot 10^{-3}$ нм ³			Тот же карбид ϵ -W ₂ C _{<i>y</i>} после отжига при $T = 1370$ К в течение 35 ч: W ₂ C _{1.00} , $a_\epsilon = b_\epsilon = 0.51880(2)$ нм, $c_\epsilon = 0.47273(5)$ нм, $V_\epsilon = 110.192 \cdot 10^{-3}$ нм ³				
		Атомные координаты в упорядоченной структуре			Степень заполнения	Атомные координаты в упорядоченной структуре			Степень заполнения
		x/a_ϵ	y/b_ϵ	z/c_ϵ		x/a_ϵ	y/b_ϵ	z/c_ϵ	
C1 (вакансия)	1(<i>b</i>)	0	0	1/2	0.0175	0	0	1/2	0
C2 (вакансия)	2(<i>c</i>)	1/3	2/3	0	0.2656	1/3	2/3	0	0.2316
C3	1(<i>a</i>)	0	0	0	0.7983	0	0	0	0.7253
C4	2(<i>d</i>)	1/3	2/3	1/2	0.7565	1/3	2/3	1/2	0.9093
W	6(<i>k</i>)	0.328(1)	0	0.253(5)	1	0.331(7)	0	0.252(4)	1

рядка в изученном карбиде меньше максимальной.

Действительно, относительное содержание углерода в упорядоченной тригональной фазе равно $y = (n_1 + 2n_2 + n_3 + 2n_4)/6$, где n_1, n_2, n_3 и n_4 — степени заполнения узлов неметаллической подрешетки, находящихся соответственно в позициях 1(*b*), 2(*c*), 1(*a*) и 2(*d*) (см. табл. 3 и 4). С учетом заполнения позиций (табл. 4) исследованная упорядоченная тригональная фаза ϵ -W₂C имеет состав W₂C_{0.953} (WC_{0.48}). Величину параметров дальнего порядка η_{17} и η_{15} можно определить по найденным степеням заполнения с учетом значений, которые принимает функция распределения, описывающая тригональную сверхструктуру ϵ -W₂C:

$$\begin{aligned} \eta_{15} &= (n_3 + n_4 - n_1 - n_2)/2, \\ \eta_{17} &= n_1 + 2n_4 - 2n_2 - n_3. \end{aligned} \tag{6}$$

Согласно выполненной оценке параметры дальнего порядка в упорядоченном тригональном карбиде ϵ -W₂C_{0.953} (WC_{0.48}), полученном примерно при температуре 2070 К, равны $\eta_{15} = 0.636$ и $\eta_{17} = 0.201$. Периоды и объем элементарной ячейки этого карбида ϵ -W₂C равны $a_\epsilon = b_\epsilon = 0.51813$ нм, $c_\epsilon = 0.47284$ нм и $V_\epsilon = 109.932 \cdot 10^{-3}$ нм³, т. е. больше, чем периоды a_ϵ и c_ϵ и объем элементарной ячейки этой же упорядоченной фазы в нанокристаллическом порошке.

Образец W₂C, синтезированный при 2070 К в те-

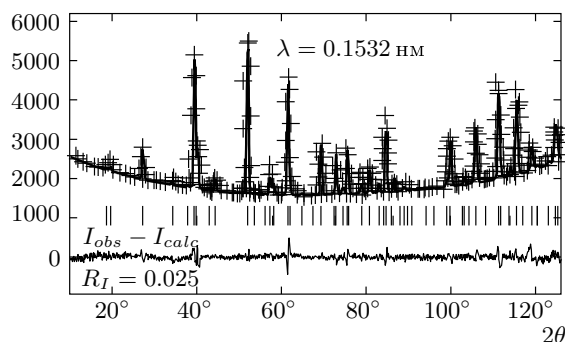


Рис. 8. Экспериментальная (+) и расчетная (сплошная линия) нейтрограммы ($\lambda = 0.1532$ нм) низшего карбида W₂C после дополнительного отжига при 1370 К в течение 35 ч. Длинные и короткие штрихи соответствуют отражениям упорядоченной фазы ϵ -W₂C и вольфрама. Внизу показана разница ($I_{obs} - I_{calc}$) между экспериментальной и расчетной нейтрограммами

чение 10 ч, был дополнительно отожжен при температуре 1370 К в течение 35 ч. На нейтрограмме отожженного образца (рис. 8) наблюдается тот же набор дифракционных отражений только двух фаз ϵ -W₂C и W, что и на нейтрограмме образца до отжига (см. рис. 7). Отожженный и синтезированный образцы в пределах ошибок расче-

та имеют одинаковый фазовый состав и содержат примерно 85 ± 2 вес.% ϵ - W_2C и 15 ± 2 вес.% W . Уточнение структуры упорядоченной фазы в отожженном образце показало, что лучшее совпадение экспериментального и теоретического спектров ($R_p = 0.0299$, $\omega R_p = 0.0390$, $R_I = 0.0252$) достигается при уменьшении заполнения атомами C вакансионных позиций 1(*b*) и 2(*c*) и росте заполнения позиций 2(*d*) (табл. 4). В результате отжига состав упорядоченной фазы изменился от ϵ - $W_2C_{0.953}$ ($WC_{0.48}$) до ϵ - $W_2C_{1.00}$ ($WC_{0.50}$). После отжига параметры дальнего порядка в тригональном карбиде ϵ - $W_2C_{1.00}$ увеличились до $\eta_{15} = 0.702$ и $\eta_{17} = 0.630$. Периоды и объем элементарной ячейки отожженного карбида ϵ - W_2C немного больше, чем периоды и объем элементарной ячейки этой же упорядоченной фазы до отжига (см. табл. 4). Увеличение периодов обусловлено изменением содержания углерода в упорядоченном тригональном карбиде от $WC_{0.48}$ до $WC_{0.50}$.

В целом рентгеновское и нейтронографическое исследования фазового состава и структуры показали, что образец W_2C , синтезированный при $T \approx 2070$ К, и тот же образец, дополнительно отожженный в течение 35 ч при температуре 1370 К, содержат только упорядоченный тригональный карбид ϵ - W_2C и вольфрам W (см. рис. 7, 8). Содержание этих фаз в образце до и после отжига почти одинаково, но после отжига степень порядка в тригональном карбиде ϵ - W_2C выросла. Отсутствие на нейтронограмме отожженного образца отражений орторомбической (пространственная группа $Pbcn$) фазы β' - W_2C согласуется с результатами работ [11, 13]. В них показано, что орторомбическая фаза β' - W_2C со структурой ζ - Fe_2N наблюдается в образцах W_2C только после отжига при $T < 1300$ К.

Полная ширина на половине высоты (FWHM) дифракционных отражений на рентгенограммах и нейтронограммах спеченных образцов низшего карбида вольфрама не превышает инструментальной функции углового разрешения $FWHM_R$ дифрактометров. Отсутствие уширения означает, что размер доменов упорядоченной фазы ϵ - W_2C в спеченных образцах превышает 200–300 нм [22].

Как было отмечено, в упорядоченном тригональном карбиде перпендикулярно направлению $[001]_\epsilon$ чередуются неметаллические атомные плоскости $(00z)_\epsilon$ с $z = 0$ и $z = 1/2$, различающиеся степенью заполнения атомами углерода (см. рис. 5). Вероятности обнаружения атома углерода в этих плоскостях равны $n_{z=0} = (2n_2 + n_3)/3$ и $n_{z=1/2} = (n_1 + 2n_4)/3$. В неупорядоченной базисной гексагональной фазе β - W_2C эти вероятности одинаковы и равны $1/2$,

а в идеальной упорядоченной фазе ϵ - W_2C имеем $n_{z=0} = 1/3$, $n_{z=1/2} = 2/3$. В карбиде ϵ - $W_2C_{0.953}$, синтезированном при температуре около 2070 К, вероятности составляют $n_{z=0} = 0.443$ и $n_{z=1/2} = 0.510$. После дополнительного отжига в течение 35 ч этого карбида при температуре около 1370 К параметры дальнего порядка η_{15} и η_{17} увеличились, а вероятности $n_{z=0}$ и $n_{z=1/2}$ достигли значений 0.396 и 0.606, близких к значениям $n_{z=0}$ и $n_{z=1/2}$ в идеальной упорядоченной фазе ϵ - W_2C . Из сравнения величин $n_{z=0}$ и $n_{z=1/2}$ следует, что при тригональном упорядочении низшего карбида вольфрама происходит перераспределение атомов углерода между соседними неметаллическими атомными плоскостями $(00z)_\epsilon$ с $z = 0$ и $z = 1/2$.

Для рассмотренных упорядоченных фаз и соответствующих им функций распределения зависимость максимальной величины параметра дальнего порядка от состава нестехиометрического карбида $W_2C_{y'} \equiv WC_y$, где $y \leq 0.5$, имеет вид

$$\eta^{max}(y) = \begin{cases} 2(1 - y), & \text{если } y \geq 0.5 \\ 2y, & \text{если } y < 0.5. \end{cases} \quad (7)$$

Поскольку зависимость максимального значения любого параметра дальнего порядка от состава карбида WC_y , упорядочивающегося по типу W_2C , определяется уравнением (7), а минимальная величина параметров порядка равна нулю, для любого параметра порядка, описывающего рассмотренные сверхструктуры, выполняется условие

$$0 \leq \eta_s \leq m^*, \quad (8)$$

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

Условие (8) однозначно определяет одномерные области допустимых значений параметров порядка сверхструктур, которые описываются одним параметром η_s . Тригональная фаза ϵ - W_2C описывается функцией распределения (5), зависящей от двух параметров дальнего порядка η_{17} и η_{15} . В случае сверхструктур, описываемых несколькими параметрами дальнего порядка, нужно дополнительно учитывать, что значения функции распределения всегда лежат между 0 и 1. С учетом значений функции распределения (табл. 3) и отмеченных ограничений область допустимых значений параметров дальнего порядка $\eta_{17}(y)$ и $\eta_{15}(y)$ для тригональной (пространственная группа $P\bar{3}1m$) сверхструктуры ϵ - W_2C определяется условиями

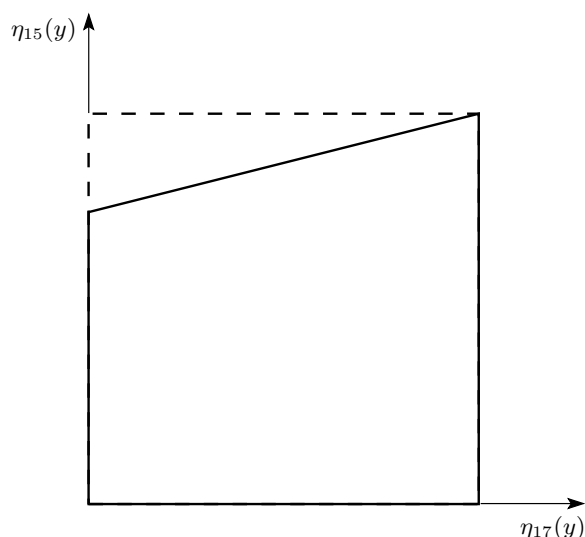


Рис. 9. Двумерная область допустимых значений параметров дальнего порядка для тригонального (пространственная группа $P\bar{3}1m$) упорядоченного карбида вольфрама $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$

$$\begin{aligned} -m^* \leq -\eta_{17}(y) + 4\eta_{15}(y) \leq 3m^*, \\ 0 \leq \eta_{17}(y) \leq m^*. \end{aligned} \quad (9)$$

Область допустимых значений параметров η для тригональной упорядоченной фазы $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ показана на рис. 9.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный эксперимент показал, что низший карбид вольфрама W_2C термодинамически стабилен от температуры плавления $T \approx 3050$ К до $T = 1370$ К и в этой области температур не испытывает распада. В интервале температур примерно от 2700 К до 1370 К единственной упорядоченной фазой низшего карбида вольфрама W_2C является тригональная (пространственная группа $P\bar{3}1m$) фаза $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$. Следов упорядоченной орторомбической (пространственная группа $Pbcn$) фазы $\beta'\text{-W}_2\text{C}$ даже после длительного отжига при $T = 1370$ К не обнаружено.

Таким образом, экспериментально и теоретически реализуется следующая последовательность фазовых превращений: гексагональная (пространственная группа $P6_3/mmc$) неупорядоченная фаза $\beta\text{-W}_2\text{C} \rightarrow$ тригональная (пространственная группа $P\bar{3}1m$) упорядоченная фаза $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$. Возможно, что при температуре ниже 1370 К происходит переход от тригональной фазы $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ к орторомбической

(пространственная группа $Pbcn$) фазе $\beta'\text{-W}_2\text{C}$, что не противоречит теоретически допустимой последовательности фазовых превращений. Экспериментально о таком превращении свидетельствуют результаты работ [11, 13].

Авторы благодарят И. Ф. Бергера за помощь в нейтронографических измерениях. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 06-03-32047а, 07-03-96066а) и Фонда содействия отечественной науке.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. A. 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. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol.(a)* **135**, 15 (1993).
4. А. И. Гусев, *УФН* **170**, 3 (2000).
5. А. С. Курлов, А. И. Гусев, *Успехи химии* **75**, 687 (2006).
6. K. Yvon, H. Nowotny, and F. Benesovsky, *Monatsh. Chemie* **99**, 726 (1968).
7. E. Rudy and S. Windisch, *J. Amer. Ceram. Soc.* **50**, 272 (1967).
8. E. Rudy and J. R. Hoffman, *Planseeber. Pulvermet.* **15**, 174 (1967).
9. Л. Н. Буторина, З. Г. Пинскер, *Кристаллография* **5**, 585 (1960).
10. В. С. Телегус, Е. И. Гладышевский, П. И. Крипякевич, *Кристаллография* **12**, 936 (1967).
11. В. С. Телегус, Ю. Б. Кузьма, М. А. Марко, *Порошк. металлургия* № 11, 56 (1971).
12. J. Dubois, T. Epicier, C. Esnouf, G. Fantozzi, and P. Convert, *Acta Metallurg.* **36**, 1891 (1988).
13. T. Epicier, J. Dubois, C. Esnouf, G. Fantozzi, and P. Convert, *Acta Metallurg.* **36**, 1903 (1988).
14. A. Harsta, S. Rundqvist, and J. O. Thomas, *Acta Chem. Scand. A* **32**, 891 (1978).

15. B. Lönnberg, T. Lundström, and R. Tellgren, *J. Less-Common Metals* **120**, 239 (1986).
16. T. Epicier, J. Dubois, C. Esnouf, and G. Fantozzi, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. II* **297**, 215 (1983).
17. В. З. Кублий, Т. Я. Великанова, *Порошк. металлургия* № 11/12, 101 (2004).
18. A. C. Larson and R. B. von Dreele, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. Los Alamos (2004).
19. B. E. Warren, B. L. Averbach, and B. W. Roberts, *J. Appl. Phys.* **22**, 1493 (1951).
20. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
21. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974).
22. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Nanocrystalline Materials*, Cambridge Intern. Science Publ., Cambridge (2004), p. 149.