

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ С ОБРАЗОВАНИЕМ СВЕРХСТРУКТУР ТИПА M_3X_2

А. И. Гусев*

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

Поступила в редакцию 18 июля 2014 г.

Проведен симметричный анализ моноклинной, орторомбических и тригональной сверхструктур типа M_3X_2 , которые могут образовываться в сильно нестехиометрических соединениях MX_y со структурой $B1$. Определены каналы переходов беспорядок–порядок $MX_y \rightarrow M_3X_2$. Показано, что при понижении температуры в нестехиометрических соединениях MX_y переходных металлов IV группы возможны две физически допустимые последовательности превращений, связанных с образованием сверхструктур M_3X_2 . На примере карбида ванадия VC_y показана возможность образования орторомбической или моноклинной сверхструктуры V_3C_2 с формированием наноструктуры.

DOI: 10.7868/S0044451015010071

1. ВВЕДЕНИЕ

Переходные d -металлы IV и V групп образуют с углеродом и азотом сильно нестехиометрические карбиды и нитриды MX_y ($X = C, N$) с кубической (пространственная группа (пр. гр.) $Fm\bar{3}m$) структурой $B1$ и M_2X_y с гексагональной (пр. гр. $P6_3/mmc$) структурой $L'3$ [1]. В этих соединениях атомы X размещаются в октаэдрических междуузлиях гранецентрированной кубической (ГЦК) или гексагональной плотноупакованной (ГПУ) металлической подрешетки. Атомы неметалла X в зависимости от их относительного содержания y могут заполнять все или только часть междуузлий. Незаполненные междуузлия называют структурными вакансиями \square . Концентрация структурных вакансий на нижней границе области гомогенности кубических соединений MX_y может достигать 30–50 ат. %. Узлы металлической подрешетки соединений со структурой $B1$ соответствуют кристаллографическим позициям $4(a)$, узлы неметаллической подрешетки — позициям $4(b)$ пространственной группы $Fm\bar{3}m$. В нестехиометрических соединениях MX_y ($MX_y\square_{1-y}$) атомы неметалла X и структурные вакансии \square образуют в неметаллической подрешетке раствор замещения. Наиболее широкие области

гомогенности от $MX_{0.45-0.48}$ до $MX_{1.00}$ имеют карбиды и нитриды титана, циркония и гафния MX_y ($0.45-0.60 \leq y \leq 1.0$) с кубической структурой $B1$. Высокая концентрация структурных вакансий является предпосылкой атомно-вакансионного упорядочения соединений MX_y с образованием сверхструктур типа M_2X , M_3X_2 , M_4X_3 , M_6X_5 с разной симметрией. Ранее был проведен симметричный анализ образования сверхструктур типа M_2X [2] и M_6X_5 [3–5] в кубических соединениях MX_y и сверхструктур M_2X в гексагональных соединениях M_2X_y [6–8].

В данной работе с точки зрения симметрии рассмотрена возможность образования сверхструктур типа M_3X_2 в соединениях MX_y с кубической базисной структурой $B1$. Экспериментально сверхструктуры типа M_3X_2 изучены мало. Следы орторомбической (пр. гр. $C222_1$) фазы Ti_3C_2 (M_3X_2) наблюдали в работах [9–11]. Существование этой же орторомбической сверхструктуры M_3X_2 в карбиде титана $TiC_{0.64}$ следует из расчета [12], выполненного методом Монте-Карло, а также из данных работы [13]. Согласно [14], сверхструктуры M_3X_2 могут существовать в нестехиометрическом кубическом карбиде циркония ZrC_y вблизи нижней границы области гомогенности при температуре ниже 1200 К и в карбиде гафния HfC_y вблизи нижней границы области гомогенности при температуре ниже 780 К. В системе Ti–N обнаружена фаза η - Ti_3N_{2-x} [15]. В кубическом нитриде титана TiN_y сверхструктура типа M_3X_2 может формироваться при температуре ниже

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

1050 К [16]. Образование упорядоченных фаз (например, фаз V_8C_7 и V_6C_5 в карбиде VC_y) приводит к измельчению зерен неупорядоченной кубической фазы и появлению наноструктуры как в компактных (bulk), так и в дисперсных образцах [17, 18].

В целом из анализа экспериментальных и теоретических данных следует возможность образования в нестехиометрических карбидах и нитридах MX_y двух орторомбических (пр. гр. № 71 $Immm$ (D_{2h}^{25}) и № 20 $C222_1$ (D_2^5)), моноклинной (пр. гр. № 5 $C2$ ($B112$) (C_2^3)) и тригональной (пр. гр. № 164 $P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3)) сверхструктур типа M_3X_2 (рис. 1). Термодинамические расчеты фазовых равновесий в системах Ti–C, Zr–C, Hf–C, V–C, Nb–C и Ti–N, выполненные в работах [1, 19–21] методом функционала параметров порядка (order parameters functional method, OPF), подтверждают образование упорядоченных фаз типа M_3X_2 , но не позволяют определить их симметрию и пространственную группу. До сих пор не ясно, являются ли перечисленные сверхструктуры типа M_3X_2 взаимоисключающими или при понижении температуры они могут возникать в некоторой последовательности одна за другой.

В связи с этим в настоящей работе определены каналы переходов беспорядок–порядок MX_y – M_3X_2 и выполнен симметричный анализ структуры фаз M_3X_2 для определения физически допустимой последовательности фазовых превращений при образовании в нестехиометрических карбидах MC_y и нитридах MN_y сверхструктур типа M_3X_2 .

2. СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ СВЕРХСТРУКТУР ТИПА M_3X_2

Превращения беспорядок–порядок или порядок–порядок, происходящие при понижении температуры, являются переходами из состояния с большей свободной энергией в состояние с меньшей энергией. Состояние вещества при атомно-вакансионном упорядочении можно характеризовать термодинамическим потенциалом Ландау, который имеет несколько минимумов, соответствующих высокосимметричной неупорядоченной и низкосимметричным упорядоченным фазам. При понижении температуры переходы от неупорядоченной фазы к какой-либо из упорядоченных фаз или переходы порядок–порядок от одной упорядоченной фазы к другой происходят с понижением симметрии. Симметричный анализ позволяет установить величину понижения симметрии при образовании сверхструк-

тур и определить, в какой последовательности эти сверхструктуры могут возникать.

В литературе описаны две орторомбические фазы типа M_3X_2 с пространственными группами $Immm$ и $C222_1$. Элементарные ячейки этих сверхструктур показаны на рис. 1.

Орторомбическая (пр. гр. $Immm$) сверхструктура M_3X_2 имеет обратную решетку с векторами

$$\mathbf{a}_{Immm}^* = \langle 1\bar{1}0 \rangle, \quad \mathbf{b}_{Immm}^* = \frac{1}{3} \langle 110 \rangle, \\ \mathbf{c}_{Immm}^* = \langle 001 \rangle.$$

Трансляция сверхструктурных узлов обратной решетки этой сверхструктуры показывает, что первая зона Бриллюэна неупорядоченной ГЦК-решетки содержит два луча, $\mathbf{k}_4^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3$ и $\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}$, нелифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ (рис. 2). (Здесь и далее описание и нумерация звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов и их лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ даны в соответствии с работами [1, 19, 22]; $\mathbf{b}_1 = (-1, 1, 1)$, $\mathbf{b}_2 = (1, -1, 1)$ и $\mathbf{b}_3 = (1, 1, -1)$ — структурные векторы обратной решетки базисной ГЦК-решетки в единицах $2\pi/a$; методика определения сверхструктурных векторов, образующих канал перехода, подробно описана в [19, раздел 5.2]). Заметим, что каждой звезде $\{\mathbf{k}_s\}$, чьи лучи входят в канал перехода, соответствует параметр дальнего порядка η_s , описывающий термодинамическое состояние обсуждаемой сверхструктуры [1, 19].

Орторомбическая элементарная ячейка сверхструктуры M_3X_2 с пространственной группой $C222_1$ показана на рис. 1. Базисные векторы обратной решетки этой сверхструктуры равны

$$\mathbf{a}_{C222_1}^* = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}0 \rangle, \quad \mathbf{b}_{C222_1}^* = \frac{1}{6} \langle 110 \rangle, \\ \mathbf{c}_{C222_1}^* = \frac{1}{2} \langle 001 \rangle.$$

Трансляция сверхструктурных узлов обратной решетки в границах первой зоны Бриллюэна дает для этой сверхструктуры канал перехода, включающий два луча, $\mathbf{k}_4^{(1)}$ и $\mathbf{k}_4^{(2)}$, звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ и четыре луча,

$$\mathbf{k}_3^{(3)} = -\frac{1}{12}(7\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)}, \\ \mathbf{k}_3^{(5)} = \frac{1}{12}(\mathbf{b}_1 - 5\mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_3^{(6)} = -\mathbf{k}_3^{(5)},$$

нелифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_3\}$ (см. рис. 2).

Орторомбическая (пр. гр. $C222_1$) сверхструктура M_3X_2 описывается двумя параметрами дальнего порядка, η_4 и η_3 .

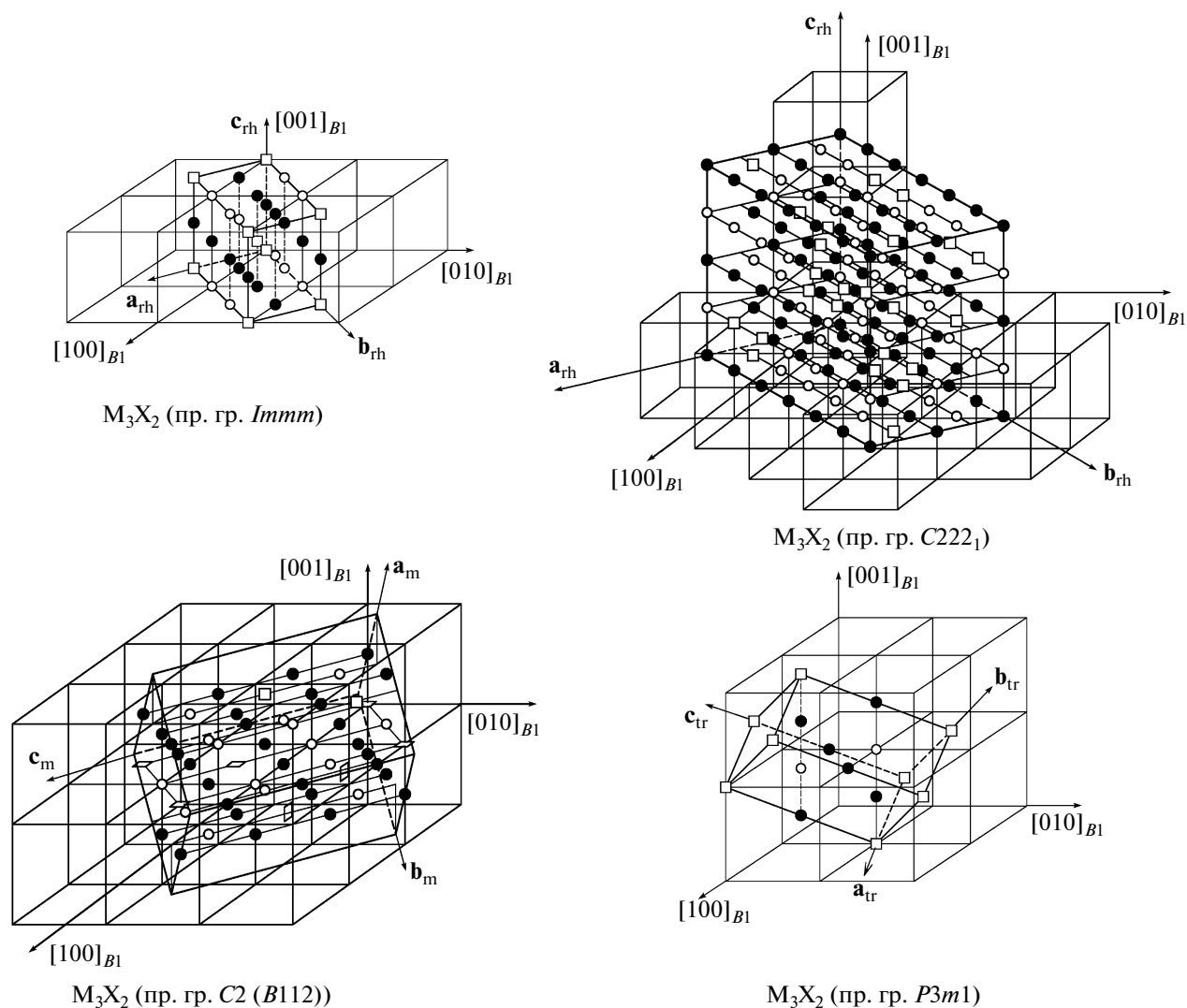


Рис. 1. Положение элементарных ячеек орторомбических (пр. гр. $C222_1$ и $Immm$), моноклинной (пр. гр. $C2 (B112)$) и тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$) сверхструктур типа M_3X_2 в базисной кубической решетке со структурой $B1$: \bullet — атом металла M ; \circ — неметаллический атом внедрения X ; \square — вакансия

Элементарная ячейка моноклинной (пр. гр. $C2 (B112)$) сверхструктуры M_3X_2 показана на рис. 1. В работе [23] пространственная группа этой сверхструктуры была определена неверно, и в элементарной ячейке были учтены не все атомы и вакансии; позднее эта ошибка была повторена в работах [1, 19]. Базисные векторы обратной решетки этой сверхструктуры равны

$$\mathbf{a}_{C2}^* = \frac{1}{3}\langle 112 \rangle, \quad \mathbf{b}_{C2}^* = \frac{1}{3}\langle 11\bar{1} \rangle, \quad \mathbf{c}_{C2}^* = \frac{1}{3}\langle 1\bar{1}0 \rangle,$$

в соответствии с чем она образуется по каналу фа-

зового перехода, включающему шесть лучей звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ (см. рис. 2):

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_4^{(3)} &= \frac{1}{3}(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1), & \mathbf{k}_4^{(4)} &= -\mathbf{k}_4^{(3)}, \\ \mathbf{k}_4^{(5)} &= \frac{1}{3}(\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), & \mathbf{k}_4^{(6)} &= -\mathbf{k}_4^{(5)}, \\ \mathbf{k}_4^{(9)} &= \frac{1}{3}(2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), & \mathbf{k}_4^{(10)} &= -\mathbf{k}_4^{(9)}. \end{aligned}$$

Элементарная ячейка тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$) сверхструктуры M_3X_2 (см. рис. 1) имеет базисные векторы обратной решетки

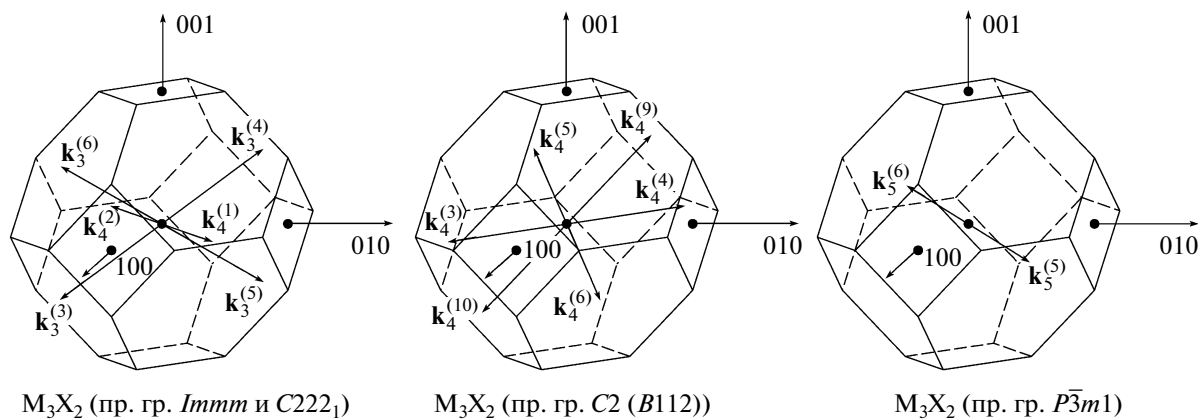


Рис. 2. Сверхструктурные векторы обратной решетки сверхструктур типа M_3X_2 , входящие в канал фазового перехода беспорядок–порядок $MX_y-M_3X_2$, и их положение в первой зоне Бриллюэна базисной ГЦК-решетки. Канал перехода, связанный с образованием орторомбической (пр. гр. $Immm$) сверхструктуры, включает два луча, $k_4^{(1)}$ и $k_4^{(2)}$, а канал перехода беспорядок–порядок MX_y (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) \rightarrow M_3X_2 (пр. гр. $C222_1$) включает эти два луча, $k_4^{(1)}$ и $k_4^{(2)}$, и еще четыре луча, $k_3^{(3)}$, $k_3^{(4)}$, $k_3^{(5)}$ и $k_3^{(6)}$, звезды $\{k_3\}$

$$a_{P3m1}^* = \frac{2}{3}\langle 21\bar{1} \rangle, \quad b_{P3m1}^* = \frac{2}{3}\langle 121 \rangle,$$

$$c_{P3m1}^* = \frac{1}{3}\langle 1\bar{1}1 \rangle.$$

Она образуется по каналу перехода (см. рис. 2), включающему два луча, $k_5^{(5)} = -b_2/3$ и $k_5^{(6)} = -k_5^{(5)}$, нелифшицевской звезды $\{k_5\}$ с параметром $\mu_5 = 1/3$.

Определим изменения симметрии при переходе от неупорядоченной фазы MX_y к сверхструктурам M_3X_2 и при переходах между сверхструктурами типа M_3X_2 . Упорядочение атомов X и структурных вакансий \square происходит в базисной неметаллической ГЦК-подрешетке неупорядоченной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы MX_y и связано с расщеплением высокосимметричных позиций $4(b)$ на две или большее число позиций низкосимметричной упорядоченной фазы. Позиции $4(b)$ имеют точечную группу симметрии $t\bar{3}m (O_h)$, которая включает 48 элементов симметрии $h_1 - h_{48}$ [1, 19, 22]. Точечные группы симметрии четырех обсуждаемых сверхструктур M_3X_2 являются подгруппами точечной группы $t\bar{3}m (O_h)$. Понижение поворотной симметрии равно отношению числа элементов точечной группы симметрии высокосимметричной неупорядоченной фазы к числу элементов точечной группы симметрии низкосимметричной фазы, т. е. отношению порядков групп. Изменение трансляционной симметрии равно отношению объемов элементарных ячеек или отношению числа узлов в элементарных ячейках низкосимметричной и высокосимметричной фаз. Общее по-

нижение симметрии $N = n(G)/n(G_D)$ есть отношение порядков $n(G)$ и $n(G_D)$ пространственных групп G и G_D высокосимметричной и низкосимметричной фаз и численно равно произведению поворотного и трансляционного понижений симметрии.

Термодинамические расчеты [1, 19–21] фазовых равновесий в системах Ti–C, Zr–C, Hf–C, V–C, Nb–C и Ti–N, где существуют нестехиометрические соединения MX_y со структурой B1, подтверждают возможность образования упорядоченных фаз типа M_3X_2 за исключением тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$). Проведем симметричный анализ сверхструктур типа M_3X_2 и обсудим, в какой последовательности при понижении температуры они могут возникать.

Точечные группы симметрии моноклинной, тригональной и орторомбических сверхструктур M_3X_2 являются подгруппами точечной группы симметрии $t\bar{3}m (O_h)$ неупорядоченной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы MX_y , поэтому переход от фазы MX_y к любой из этих сверхструктур является фазовым превращением беспорядок–порядок. Определение каналов фазовых переходов $MX_y-M_3X_2$ показало, что образование сверхструктур M_3X_2 связано с искажением симметрии по одной ($\{k_4\}$ или $\{k_5\}$) или двум ($\{k_4\}$ и $\{k_3\}$) нелифшицевским звездам и потому может быть фазовым превращением только первого рода.

Из трех обсуждаемых сверхструктур M_3X_2 наиболее высокосимметричной является орторомбическая (пр. гр. $Immm$) фаза M_3X_2 . Она имеет точечную группу симметрии $mmm (D_{2h})$, которая вклю-

чает 8 элементов симметрии, h_1-h_4 и $h_{25}-h_{28}$, тогда как в точечную группу $m\bar{3}m$ (O_h) базисной кубической неупорядоченной фазы входят 48 элементов, поэтому вращательное (поворотное) понижение симметрии равно 6. Объем элементарной ячейки этой сверхструктуры составляет $V = 3a_{B1}^3/2$, и потому понижение трансляционной симметрии равно $3/2$. Общее понижение симметрии составляет $6 \cdot 3/2 = 9$. Точечная группа другой орторомбической (пр. гр. $C222_1$) фазы M_3X_2 включает 2 элемента симметрии, h_1 и h_2 . Объем элементарной ячейки этой сверхструктуры $V = 12a_{B1}^3$. В соответствии с этим вращательное и трансляционное понижения симметрии равны 24 и 12, а общее понижение симметрии при образовании орторомбической (пр. гр. $C222_1$) сверхструктуры M_3X_2 равно 288.

Моноклинная (пр. гр. $C2$ ($B112$)) сверхструктура M_3X_2 имеет точечную группу симметрии 2 ($C2$) с двумя элементами симметрии, h_1 и h_4 , поэтому при ее образовании вращательное понижение симметрии равно 24. Понижение трансляционной симметрии при образовании этой сверхструктуры равно $9/2$, а общее понижение симметрии $24 \cdot 9/2 = 108$.

Точечная группа симметрии $\bar{3}m$ (D_{3d}) тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$) сверхструктуры M_3X_2 включает 4 элемента симметрии, h_1 , h_{16} , h_{25} и h_{40} . Объем элементарной ячейки этой сверхструктуры $V = 3a_{B1}^3/4$. В соответствии с этим вращательное и трансляционное понижения симметрии равны 12 и $3/4$, а общее понижение симметрии при образовании тригональной сверхструктуры M_3X_2 равно 9. Поскольку общее понижение симметрии при образовании орторомбической (пр. гр. $Immm$) и тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$) фаз M_3X_2 одинаково и равно 9, эти фазы можно считать альтернативными. Однако структура тригональной фазы M_3X_2 существенно отличается от структур орторомбических и моноклинной фаз M_3X_2 . Если рассматривать только неметаллическую подрешетку, то в тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$) сверхструктуре M_3X_2 в направлении $[1\bar{1}1]_{B1}$ последовательно чередуются две комплекты атомные плоскости, все узлы которых заняты атомами X, и одна дефектная плоскость, все узлы которой вакантны (см. рис. 1). Образование такой сверхструктуры в нестехиометрических соединениях MX_y со структурой $B1$ маловероятно. Это согласуется с термодинамическими расчетами [1, 14, 19, 20], согласно которым образование тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$) сверхструктуры M_3X_2 в нестехиометрических соединениях MX_y невозможно.

Точечные группы симметрии орторомбических (пр. гр. $Immm$ и $C222_1$) и моноклинной (пр. гр.

$C2$) сверхструктур M_3X_2 не являются подгруппами точечной группы тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$) сверхструктуры M_3X_2 . Таким образом, тригональная сверхструктура M_3X_2 по симметрии не связана ни с одной из трех других сверхструктур типа M_3X_2 .

Точечные группы симметрии орторомбической (пр. гр. $C222_1$) и моноклинной (пр. гр. $C2$ ($B112$)) сверхструктур M_3X_2 являются подгруппами точечной группы симметрии орторомбической (пр. гр. $Immm$) сверхструктуры M_3X_2 . Поэтому наиболее симметричная орторомбическая (пр. гр. $Immm$) сверхструктура M_3X_2 может быть высокотемпературной фазой относительно орторомбической (пр. гр. $C222_1$) и моноклинной (пр. гр. $C2$) фаз M_3X_2 . Более вероятен переход порядок–порядок «орторомбическая (пр. гр. $Immm$) фаза $M_3X_2 \rightarrow$ орторомбическая (пр. гр. $C222_1$) фаза M_3X_2 », так как в нем общее понижение симметрии максимально и равно 32. При переходе порядок–порядок «орторомбическая (пр. гр. $Immm$) фаза $M_3X_2 \rightarrow$ моноклинная (пр. гр. $C2$) фаза M_3X_2 » общее понижение симметрии равно 12. Точечная группа симметрии моноклинной (пр. гр. $C2$) фазы M_3X_2 не является подгруппой точечной группы орторомбической (пр. гр. $C222_1$) фазы M_3X_2 , поэтому превращение порядок–порядок «орторомбическая (пр. гр. $C222_1$) фаза $M_3X_2 \rightarrow$ моноклинная (пр. гр. $C2$) фаза M_3X_2 » невозможно; кроме того, при таком превращении вместо понижения происходило бы общее повышение симметрии.

Проведенный анализ позволяет считать, что при понижении температуры в нестехиометрических соединениях MX_y со структурой $B1$ возможны две альтернативные последовательности превращений, связанных с упорядоченными фазами типа M_3X_2 : 1) «кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ орторомбическая (пр. гр. $Immm$) упорядоченная фаза $M_3X_2 \rightarrow$ орторомбическая (пр. гр. $C222_1$) упорядоченная фаза M_3X_2 » и 2) «кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ орторомбическая (пр. гр. $Immm$) упорядоченная фаза $M_3X_2 \rightarrow$ моноклинная (пр. гр. $C2$) упорядоченная фаза M_3X_2 ». С учетом общего понижения симметрии более вероятна первая последовательность превращений, заканчивающаяся возникновением орторомбической (пр. гр. $C222_1$) сверхструктуры M_3X_2 .

Если экспериментально какая-либо упорядоченная фаза не обнаруживается, то последовательность превращений и без этой фазы остается физически верной. Заметим, что указанные последовательности превращений найдены из симметричных соотношений. Ранее [1, 19, 20] методом функционала параметров порядка (order parameter functional, OPF)

показано, что образование орторомбических и моноклинной сверхструктур типа M_3X_2 одинаково вероятно и должно происходить при близких температурах. Однако недавний анализ сверхструктурного ближнего порядка и определение вероятностей парных межатомных взаимодействий в нескольких координационных сферах неметаллической подрешетки нестехиометрических соединений MX_y [24] показали, что выводы метода ОРФ можно уточнить. В частности, из результатов работы [24] следует, что свободные энергии обсуждаемых орторомбических и моноклинной сверхструктур M_3X_2 и их температуры перехода беспорядок–порядок T_{trans} должны заметно различаться. Что касается тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$) сверхструктуры M_3X_2 , из данных работы [24] следует, что ее образование в нестехиометрических соединениях MX_y исключено.

Одной из самых изученных систем, образуемых переходными металлами с углеродом, является система V–C. На фазовой диаграмме системы V–C впервые были показаны фазовые равновесия с участием упорядоченных фаз нестехиометрических карбидов, а именно, карбида ванадия VC_y . Нестехиометрический кубический карбид VC_y , имеет широкую область гомогенности: от $VC_{0.72}$ до $VC_{0.88}$ при температуре 1500 К и от $VC_{0.60}$ до $VC_{0.87}$ при температуре ~ 2450 К. Казалось бы, что при температуре ниже 1500 К образование в карбиде VC_y сверхструктуры типа M_3X_2 невозможно, так как она по составу находится вне области гомогенности карбида VC_y . Однако, согласно работе [21], при упорядочении карбида ванадия могут возникать три упорядоченные фазы: V_8C_7 , V_6C_5 и V_3C_2 . Из расчета [21] следует, что в равновесных условиях образование фазы V_3C_2 в карбиде ванадия может происходить при температуре 1155 К и ниже по перитектоидной реакции $V_2C_y + V_6C_5 \rightarrow V_3C_2$. Фаза V_3C_2 имеет узкую область гомогенности (от $VC_{0.667}$ до $VC_{0.710}$ при 800 К). Поскольку температура перехода T_{trans} для этой фазы достаточно низка, в соответствии с выполненным анализом последовательности превращений фаз типа M_3X_2 сверхструктура V_3C_2 может иметь орторомбическую или моноклинную симметрию. Образование сверхструктуры V_3C_2 может происходить только как переход первого рода и потому должно сопровождаться изменением периода решетки базисной кубической фазы и измельчением зерен базисной фазы на домены упорядоченной фазы, т. е. возникновением наноструктуры. Подобное возникновение наноструктуры экспериментально наблюдается при образовании сверхструктур V_8C_7 и V_6C_5 [17, 18]. Область существо-

вания упорядоченной фазы V_3C_2 близка к концентрационному интервалу, в котором реально наблюдается ромбическая фаза ζ - V_4C_{3-x} . Если свободная энергия ζ -фазы при $T = 1150$ К меньше, чем свободная энергия упорядоченной фазы V_3C_2 , то фаза V_3C_2 в системе V–C не может существовать.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный симметричный анализ сверхструктур типа M_3X_2 в сопоставлении с имеющимися экспериментальными и теоретическими литературными данными дают основание полагать, что при понижении температуры в сильно нестехиометрических соединениях MX_y типа карбидов и нитридов переходных металлов наиболее вероятно следующая последовательность превращений: «кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ орторомбическая (пр. гр. $Immm$) упорядоченная фаза $M_3X_2 \rightarrow$ орторомбическая (пр. гр. $C222_1$) упорядоченная фаза M_3X_2 ». Можно предположить, что причины реализации той или иной последовательности связаны с макроскопическим состоянием нестехиометрических соединений, а именно с размером и морфологией зерен неупорядоченной фазы и началом образования первичной упорядоченной фазы на определенной кристаллографической поверхности. Образование сверхструктуры типа M_3X_2 в карбиде ванадия VC_y должно сопровождаться появлением наноструктуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00025) в ИХТТ УрО 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 (2001).
2. А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **91**, 130 (2010).
3. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *J. Phys. C* **20**, 5011 (1987).
4. А. И. Гусев, ЖЭТФ **136**, 486 (2009).
5. A. I. Gusev and A. S. Kurlov, in *Niobium: Chemical Properties, Applications and Environmental Effects*, ed. by M. Segers and T. Peeters, Nova Sci. Publ., New York (2013), p. 61.

6. A. S. Kurlov and A. I. Gusev, Phys. Rev. B **76**, 174115 (2007).
7. A. S. Kurlov and A. I. Gusev, *Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals*, Springer, Cham (2013).
8. А. С. Курлов, А. И. Гусев, *Физика и химия карбидов вольфрама*, Физматлит, Москва (2013).
9. V. Moisy-Maurice, Rapport CEA-R-5127, Commissariat a l'Energie Atomique, Gif-sur-Yvette, France (1981).
10. V. Moisy-Maurice, C. H. de Novion, A. N. Christensen, and W. Just, Sol. St. Comm. **39**, 661 (1981).
11. В. Н. Липатников, А. Коттар, Л. В. Зуева, А. И. Гусев, ФТТ **40**, 1332 (1998).
12. C. H. de Novion, B. Beuneu, T. Priem et al., in *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, ed. by R. Freer, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (1990), p. 329.
13. V. N. Lipatnikov, A. A. Rempel, and A. I. Gusev, Int. J. Refr. Met. Hard Mater. **16**, 61 (1997).
14. A. I. Gusev and A. A. Rempel, J. Phys. Chem. Sol. **55**, 299 (1994).
15. W. Lengauer, Acta Metall. Mater. **39**, 2985 (1991).
16. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, ДАН **332**, 717 (1993).
17. А. М. Ремпель, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **69**, 436 (1999).
18. A. I. Gusev and A. A. Rempel, in *Nanostructures: Synthesis, Functional Properties, and Applications*, ed. by T. Tsakalakos, I. A. Ovid'ko, and A. K. Vasudevan (NATO Science Series II: Mathematics, Physics, and Chemistry, Vol. 127), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (2003), p. 313.
19. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, Москва (2007).
20. А. И. Гусев, УФН **170**, 3 (2000).
21. А. И. Гусев, ЖФХ **74**, 600 (2000).
22. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
23. A. I. Gusev and A. A. Rempel, Phys. Stat. Sol. (a) **135**, 15 (1993).
24. А. С. Курлов, А. И. Гусев, ФТТ **52**, 345 (2010).