

Нестехиометрия и сверхструктуры

А. И. Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
620990 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, Российская Федерация
тел. (343) 374-73-06, факс (343) 374-44-95
E-mail: gusev@ihim.uran.ru

Обсуждена взаимосвязь между нестехиометрией, беспорядком и порядком в твердофазных соединениях. Нестехиометрия, обусловленная наличием структурных вакансий, широко распространена в таких твердофазных соединениях как карбиды, нитриды и оксиды переходных металлов, в родственных тройных соединениях внедрения. Показано, что нестехиометрия является предпосылкой для неупорядоченного или упорядоченного распределения атомов и вакансий. Изложено современное состояние исследований структурных фазовых переходов порядок-беспорядок в нестехиометрических соединениях с базисными кубической и гексагональной кристаллическими решетками. Подробно рассмотрены результаты симметричного анализа превращений беспорядок-порядок и порядок-порядок. Описаны основные типы сверхструктур, образующихся в нестехиометрических соединениях с вакансиями в одной или двух под решетках.

PACS numbers: 61.43.-j; 61.50.Ah; 61.50.Ks; 61.66.Fn; 61.72.Jd; 61.72.Jj

Содержание

1. Введение
2. Канал перехода беспорядок-порядок и функция распределения
3. Сверхструктуры типа M_2X
 - 3.1. Тригональная сверхструктура M_2X
 - 3.2. Кубическая сверхструктура M_2X
 - 3.3. Тетрагональные сверхструктуры M_2X
 - 3.4. Сверхструктуры никелита лития $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$
 - 3.5. Последовательность образования сверхструктур M_2X
4. Сверхструктуры типа M_3X_2
 - 4.1. Моноклинная сверхструктура M_3X_2
 - 4.2. Орторомбические сверхструктуры M_3X_2
 - 4.3. Тригональная сверхструктура M_3X_2
 - 4.4. Последовательность образования сверхструктур M_3X_2
5. Сверхструктуры типа M_4X_3
 - 5.1. Кубическая и тетрагональная сверхструктуры типа M_4X_3
 - 5.2. Упорядочение в тригональной фазе ζ - Ta_4C_{3-x}
6. Сверхструктуры типа M_6X_5

- 6.1. Тригональная сверхструктура M_6X_5
 - 6.2. Моноклинная сверхструктура M_6X_5 : пространственная группа $C2/c$ или $C2$?
 - 6.3. Моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура M_6X_5
 - 6.4. Последовательность образования сверхструктур M_6X_5
 7. Кубические сверхструктуры типа M_8X_7
 8. Сверхструктуры низших гексагональных карбидов M_2C_y
 - 8.1. Ромбоэдрическая сверхструктура β'' - W_2C
 - 8.2. Тригональная сверхструктура ε - W_2C
 - 8.3. Орторомбическая сверхструктура β' - W_2C
 - 8.4. Последовательность превращений беспорядок-порядок и порядок-порядок в W_2C_y
 9. Сверхструктуры нестехиометрических оксидов Ti_xO_z и V_xO_z с двойной дефектностью
 - 9.1. Моноклинная сверхструктура Ti_5O_5
 - 9.2. Кубическая сверхструктура Ti_5O_5
 - 9.3. Соотношение между моноклинной и кубической сверхструктурами Ti_5O_5
 - 9.4. Ромбические сверхструктуры Ti_3O_2 и Ti_2O_3
 - 9.5. Тетрагональная сверхструктура Ti_4O_5
 - 9.6. Тетрагональная сверхструктура $V_{52}O_{64}$
 - 9.7. Моноклинная сверхструктура $V_{14}O_6$
 10. Заключение
- Список литературы

1. Введение

Нестехиометрия - наблюдаемое несоответствие химического состава соединения концентрации узлов кристаллических подрешеток, на которые могут размещаться атомы разных компонентов соединения [1, 2]. Нестехиометрия возможна только для кристаллических двух- и многокомпонентных соединений. Элементный состав нестехиометрического соединения не может быть выражен как отношение небольших целых чисел.

Нестехиометрия твердого тела связана со структурными вакансиями и межузельными атомами. Концентрация этих точечных дефектов в большинстве двойных и более сложных кристаллических соединений мала и при 300 К не превышает 0.01 ат.%, поэтому для таких соединений отклонениями от стехиометрии часто пренебрегают. Сильно нестехиометрическими называются соединения, содержащие структурные вакансии и имеющие такие области гомогенности, в пределах которых достигается концентрация вакансий, обеспечивающая их взаимодействие между собой [1-6]. В группу сильно нестехиометрических соединений включают обладающие областями гомогенности оксиды, сульфиды, селениды, карбиды, нитриды, бориды, гидриды металлов и родственные тройные соединения [1-7]. Область гомогенности есть концентрационная область существования нестехиометрического соединения, в которой при изменении состава соединения тип его кристаллической структуры сохраняется неизменным [1-6]. Положение верхней и нижней границ области гомогенности зависит от температуры.

Самое известное нестехиометрическое соединение - вюстит FeO , - всегда содержит избыток кислорода, обусловленный наличием вакансий в подрешетке железа: при высоких температурах область гомогенности вюстита простирается от $\text{Fe}_{0.84}\text{O}$ до $\text{Fe}_{0.96}\text{O}$ и не включает стехиометрический состав FeO . Большие отклонения от стехиометрии с вакансиями в подрешетке металла наблюдаются в сульфидах $\text{Fe}_{0.85}\text{S}$ и $\text{Cu}_{1.73}\text{S}$. Нестехиометрия с вакансиями в подрешетке кислорода характерна для оксидов TiO_{2-x} , V_2O_{5-x} , CeO_{2-x} , UO_{2-x} , MoO_{3-x} , WO_{3-x} . Кубические монооксиды титана Ti_xO_z и ванадия V_xO_z содержат до 15 ат.% вакансий одновременно в металлической и кислородной подрешетках и в пределах области гомогенности их состав меняется от $\text{TiO}_{0.65-0.80}$ до $\text{TiO}_{1.25-1.33}$ и от $\text{VO}_{0.55-0.60}$ до $\text{VO}_{1.25-1.30}$. Высшая степень нестехиометрии наблюдается в кубических карбидах и нитридах MX_y ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{C}, \text{N}$; $0.50 \leq y \leq 1.0$): при нормальных условиях они могут содержать до 30-50 ат.% структурных вакансий в неметаллической подрешетке. Гексагональные карбиды и нитриды $\text{M}_2\text{X}_{y'} \equiv \text{MX}_{y'/2}$ ($0.40 \leq y'/2 \leq 0.50$) имеют более узкую область гомогенности.

В 1799-1806 гг. французский ученый Ж. Пруст (Proust J. L.) сформулировал закон постоянства состава: всякое химически чистое вещество имеет постоянный состав. В 1803 г.

английский ученый Дж. Дальтон (Dalton J.) открыл закон кратных отношений, согласно которому элементный состав соединения выражается как отношение небольших целых чисел, т. е. является стехиометрическим. Понятие “стехиометрия” предложил Иеремия Вениамин Рихтер (Jeremias Benjamin Richter (1762–1807)) в его книге “Начальные основания стехиометрии или искусство измерения химических элементов” [8]. Противником идей Пруста был французский ученый К. Бертолле (Berthollet C. L.). На основе исследования сплавов он сделал вывод, что состав веществ может меняться непрерывно и возможны соединения переменного состава. Полемика между Прустом и Бертолле продолжалась с 1800 по 1808 год и закончилась временным поражением Бертолле. Законы постоянства состава и кратных отношений, с одной стороны, способствовали многим успехам химии и металлургии, а с другой стороны, препятствовали развитию теории твердого тела. Нестехиометрию долго рассматривали как курьез, пока в начале XX века Н. С. Курнаков [9] не показал практическую важность идей Бертолле. После работ Курнакова, с 30-х годов XX-го века, понятие “нестехиометрия” используется как противоположное понятию “стехиометрия”.

Представление о кристалле как периодическом, трехмерном и упорядоченном ансамбле частиц есть физическая модель идеального твердого тела. В реальных кристаллах всегда присутствуют дефекты разного типа. Абсолютно бездефектных кристаллов при температуре $T > 0$ К не существует, поэтому само по себе наличие дефектов не является признаком нестехиометрии. Существенным признаком нестехиометрии является наблюдаемое несоответствие химического состава соединения концентрации узлов кристаллической решетки, занимаемых компонентами соединения.

Нестехиометрия твердого тела обусловлена наличием таких точечных дефектов как структурные вакансии. Введение в твердое тело структурных вакансий меняет число атомов в кристалле и его состав. Поэтому они отличаются от дефектов Френкеля, Шоттки и анти-Шоттки, которые тоже являются точечными дефектами, но не меняют состав кристалла. С точки зрения кристаллографии наличие структурных вакансий - следствие несовпадения химического состава соединения, т. е. относительного числа атомов разных сортов, с относительным числом узлов разных кристаллических подрешеток, на которых эти атомы размещаются. Физической причиной образования структурных вакансий является следующее. Если состав соединения не соответствует кристаллической структуре и атомы одной подрешетки не могут занимать узлы другой подрешетки, т. е. образование антиструктурных дефектов невозможно, тогда в кристалле образуются структурные вакансии.

Структурные вакансии, т. е. вакантные узлы кристаллической решетки ведут себя как атомы, занимающие узлы той же решетки. Поэтому структурные вакансии рассматри-

вают не просто как “дырки” в кристаллической решетке, но как аналог атомов. Отклонение от стехиометрии и обусловленную им область гомогенности можно описывать как раствор замещения, компонентами которого являются атомы и структурные вакансии, находящиеся в одной подрешетке. Таким образом, в нестехиометрическом соединении вакансии и атомы образуют раствор замещения, который может быть неупорядоченным или упорядоченным.

При определенных условиях атомы внедрения и вакансии перераспределяются по узлам кристаллической решетки и образуют различного типа упорядоченные структуры. Упорядоченное распределение наиболее вероятно при низких температурах, а неупорядоченное распределение существует при высокой температуре, когда энтропийный вклад в свободную энергию нестехиометрического соединения достаточно велик [1-6]. Действительно, при температурах ниже 1000 К термодинамически равновесным состоянием сильно нестехиометрических соединений является упорядоченное состояние, тогда как неупорядоченное состояние в этой же области температур метастабильно.

Полностью упорядоченное и полностью неупорядоченное распределения - предельные состояния нестехиометрического соединения. В результате упорядочения в области гомогенности нестехиометрического соединения возникают одна или несколько упорядоченных фаз. Нестехиометрия является предпосылкой для беспорядка или порядка в распределении атомов и вакансий в структуре нестехиометрического соединения.

Нестехиометрия занимает важное место в науках, изучающих твердое тело, и во всех областях техники, связанных с материаловедением, особенно в полупроводниковой электронике. Нестехиометрия обуславливает зависимость всех свойств нестехиометрических веществ от их состава и возможность направленного регулирования свойств изменением состава нестехиометрического соединения в пределах его области гомогенности или путем упорядочения нестехиометрического соединения при неизменном химическом составе.

Выполненные в последние десятилетия исследования показали, что изменения свойств нестехиометрического соединения при упорядочении по величине сравнимы с изменениями этих же свойств при изменении состава этого соединения в пределах области гомогенности упорядоченной фазы. Таким образом, изменение состава сильно нестехиометрических соединений и перераспределение атомов и вакансий в их кристаллической решетке являются двумя равноправными путями регулирования свойств этих веществ.

Такое понятие как атомное или атомно-вакансионное упорядочение является синонимом структурного фазового перехода беспорядок-порядок. В неупорядоченном состоянии взаимозамещающие компоненты твердого раствора замещения распределены по узлам кристаллической решетки случайным образом и вероятность заполнения любого узла ре-

шетки атомом данного сорта совпадает с его концентрацией в растворе. При понижении температуры происходит фазовый переход типа беспорядок-порядок, в результате которого узлы кристаллической решетки неупорядоченного раствора разбиваются на несколько подрешеток. Подрешетки упорядоченного раствора отличаются друг от друга вероятностями заполнения их узлов атомами данного сорта. Упорядоченные фазы, возникающие в результате разбиения решетки неупорядоченного кристалла на несколько подрешеток, называют сверхструктурами.

Явление упорядочения возможно не только в твердых растворах замещения (сплавах). Оно может происходить и в твердых растворах внедрения, если число позиций внедрения превышает число атомов, которые их занимают. При упорядочении в растворах внедрения незаполненные позиции и атомы внедрения выступают как компоненты раствора замещения, а атомы растворителя образуют неподвижный атомный остов, внутри которого перераспределяются атомы внедрения и вакансии.

Таким образом, наличие структурных вакансий в нестехиометрических соединениях внедрения при определенных условиях приводит к упорядочению. При описании упорядочения в нестехиометрических соединениях атомы внедрения и структурные вакансии рассматриваются как взаимозамещающие компоненты бинарного раствора замещения в неметаллической подрешетке. Вследствие этого в простейшем случае упорядочение в неметаллической подрешетке нестехиометрических соединений, имеющих структуры типа $B1$ или $L3$, сводится к разбиению системы узлов, образуемой октаэдрическими междуузлиями подрешетки металла, на две новые подрешетки. Все узлы первой сверхструктурной подрешетки заполнены атомами внедрения, а узлы второй подрешетки вакантны. Из этого ясно, что в случае упорядочения в нестехиометрических соединениях вполне допустимо говорить о существовании подрешетки вакансий.

Упорядочение нестехиометрических соединений сопровождается понижением симметрии. Действительно, часть преобразований симметрии неупорядоченной неметаллической или металлической подрешетки, совмещающих друг с другом заполненные и незаполненные узлы, не входит в группу элементов симметрии упорядоченного кристалла, так как эти узлы становятся кристаллографически неэквивалентными.

Атомно-вакансионное упорядочение в нестехиометрических соединениях широко распространено и в настоящее время экспериментально найдено в большинстве нестехиометрических карбидов, нитридов и оксидов.

Однако имеющиеся экспериментальные данные по структуре упорядоченных фаз нестехиометрических соединений являются далеко не полными и, часто, противоречивыми.

В работе [10] на основе кристаллографических соображений показано, что в карбидах могут образовываться упорядоченные структуры типа M_2C , M_3C_2 , M_8C_5 , M_4C_3 , M_5C_3 , M_5C_4 , M_6C_5 , M_8C_7 . Расчет упорядочения сильно нестехиометрических кубических соединений MX_y с помощью метода функционала параметров порядка [1-6, 11-17] показал, что с учетом термодинамических ограничений могут возникать только сверхструктуры M_2X , M_3X_2 и M_6X_5 . В случае специфического положения верхней границы области гомогенности, как в кубическом карбиде ванадия VC_y , при упорядочении может возникать фаза M_8X_7 .

Первый обзор упорядоченных структур карбидов и нитридов переходных металлов был сделан авторами [18]. Позднее атомное упорядочение нестехиометрических соединений обсуждалось в работах [19-23]. Достаточно полный и детальный анализ упорядочения нестехиометрических соединений по результатам, полученным до 2000 года, выполнен в обзорных работах и монографиях [1-6, 12-14, 24-29]. С начала XXI века появились новые сведения о сверхструктурах нестехиометрических соединений, впервые стали обсуждаться вопросы о последовательностях фазовых превращений беспорядок-порядок и порядок-порядок. В данной работе сделана попытка обобщить имеющиеся сведения по сверхструктурам нестехиометрических соединений и дополнительно привлечь внимание экспериментаторов к таким интересным объектам как сильно нестехиометрические соединения.

2. Канал перехода беспорядок-порядок и функция распределения

Структуру упорядоченных фаз удобно описывать с помощью функции распределения $n(\mathbf{r})$, которая представляет собой вероятность обнаружения атома данного сорта на узле $\mathbf{r} = (x_1, y_1, z_1)$ упорядочивающейся решетки Изинга. Для проведения симметричного анализа и расчета функций распределения атомов внедрения в различных сверхструктурах нужно перейти к обратной решетке этих сверхструктур и найти канал структурного фазового перехода беспорядок-порядок. Базисные векторы \mathbf{b}_i^* обратной решетки определяются через трансляционные векторы \mathbf{a}_i элементарной ячейки по обычной формуле

$$\mathbf{b}_i^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (1)$$

где $i, j, k = 1, 2, 3$.

В случае нестехиометрических соединений MX_y с базисной структурой $B1$ решеткой Изинга, в которой происходит атомно-вакансионное упорядочение, является неметаллическая ГЦК подрешетка. Векторы трансляции, определяющие положение узлов \mathbf{r} этой подрешетки, имеют вид $\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + y_1 \mathbf{a}_2 + z_1 \mathbf{a}_3$, где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ - основные трансляции ГЦК решетки в направлениях $[100]_{B1}$, $[010]_{B1}$ и $[001]_{B1}$ ($|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = |\mathbf{a}_3| = a$); x_1, y_1, z_1 - координаты узлов

неметаллической ГЦК подрешетки, являющиеся целыми и полуцелыми числами. Базисные векторы обратной решетки, соответствующие прямой ГЦК решетке, равны $\mathbf{b}_1 = \langle \bar{1} 1 1 \rangle$, $\mathbf{b}_2 = \langle 1 \bar{1} 1 \rangle$ и $\mathbf{b}_3 = \langle 1 1 \bar{1} \rangle$ в единицах $2\pi/a_{B1}$. Здесь и далее нумерация и описание звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов ГЦК решетки и их лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ даны в соответствии с [1, 2, 30, 31].

Комбинирование найденных сверхструктурных векторов \mathbf{b}_1^* , \mathbf{b}_2^* и \mathbf{b}_3^* обратной решетки и их трансляция на вектор $\mathbf{r} = n_1 \mathbf{b}_1^* + n_2 \mathbf{b}_2^* + n_3 \mathbf{b}_3^*$ позволяет определить, какие неэквивалентные векторы входят в первую зону Бриллюэна неупорядоченной неметаллической ГЦК подрешетки и каким звездам $\{\mathbf{k}_s\}$ эти неэквивалентные векторы принадлежат. Тем самым мы находим канал структурного фазового перехода беспорядок-порядок, т. е. совокупность всех неэквивалентных сверхструктурных векторов $\mathbf{k}_s^{(j)}$ обратной решетки, отмеренных от ближайшего к ним структурного узла обратной решетки, входящих в построенную вокруг этого узла первую зону Бриллюэна неупорядоченной решетки и являющихся лучами звезд $\{\mathbf{k}_s\}$, связанных с данным фазовым превращением. Это определение канала фазового перехода было сформулировано в работе [26] на основе предшествующих исследований [12, 13, 32-34]. Первоначально термин “канал перехода” был предложен в работе [35] применительно к переходам второго рода. В настоящее время термин “канал перехода” используется при описании структурных фазовых переходов второго и первого рода. Зная канал перехода, можно рассчитать функцию распределения $n(\mathbf{r})$ атомов в упорядоченной решетке.

Отклонение вероятности $n(\mathbf{r})$ от ее значения в случае неупорядоченного (статистического) распределения можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн [36]. Волновыми векторами этих волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок-порядок [1, 2]. В методе статических концентрационных волн [36] функция распределения $n(\mathbf{r})$ имеет вид

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

где y – доля узлов, занятых атомами данного сорта в упорядочивающейся подрешетке; величина $\frac{1}{2} \eta_s \gamma_s [\exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})] \equiv \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r})$ есть стоячая плоская статическая концентрационная волна, порождаемая сверхструктурным вектором $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезды $\{\mathbf{k}_s\}$; η_s – параметр дальнего порядка, соответствующий звезде $\{\mathbf{k}_s\}$; $\eta_s \gamma_s$ и $\varphi_s^{(j)}$ – амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны, соответственно. Из уравнения (2) следует, что каждой звезде волнового вектора $\{\mathbf{k}_s\}$ соответствует параметр дальнего порядка η_s . На узлах \mathbf{r} , расположенных в кристаллографически эквивалентных позициях, функция

распределения принимает одно и тоже значение, поскольку она инвариантна относительно преобразований поворота и отражения, входящих в точечную группу симметрии упорядоченного кристалла. Общее число значений, принимаемых функцией распределения, на единицу больше числа параметров дальнего порядка. Суммирование в формуле (2) следует вести только по неэквивалентным сверхструктурным векторам первой зоны Бриллюэна.

Понятие канала фазового перехода играет важную роль при построении дифракционной картины упорядоченного кристалла и обеспечивает правильное и однозначное определение величин параметров γ_s и $\varphi_s^{(j)}$ функции распределения $n(\mathbf{r})$.

Если упорядочение происходит в решетке Бравэ, то в первой зоне Бриллюэна каждому сверхструктурному вектору $\mathbf{k}_s^{(j)}$ соответствует противоположный сверхструктурный вектор $-\mathbf{k}_s^{(j)}$. Вектор $-\mathbf{k}_s^{(j)}$ входит в канал фазового перехода в том случае, если он не эквивалентен вектору $\mathbf{k}_s^{(j)}$, т. е. при условии $[\mathbf{k}_s^{(j)} - (-\mathbf{k}_s^{(j)})] = 2\mathbf{k}_s^{(j)} \neq \mathbf{H}$. Концентрационная волна с противоположным волновым вектором $-\mathbf{k}_s^{(j)}$ имеет противоположный по знаку фазовый сдвиг, равный $-\varphi_s^{(j)}$. Таким образом, противоположный сверхструктурный вектор $-\mathbf{k}_s^{(j)}$ не входит в канал фазового перехода в том и только в том случае, если удвоенный сверхструктурный вектор $2\mathbf{k}_s^{(j)}$ равен структурному вектору \mathbf{H} обратной решетки. При упорядочении в ГЦК решетке такими векторами являются лучи звезд $\{\mathbf{k}_9\}$ и $\{\mathbf{k}_{10}\}$.

Неэквивалентные сверхструктурные векторы $\mathbf{k}_s^{(j)}$ и $-\mathbf{k}_s^{(j)}$ дают две одинаковые концентрационные волны, поэтому в уравнении (2) соответствующие им слагаемые можно объединить. Согласно [26], в результате функция $n(\mathbf{r})$ приобретает вид

$$n(\mathbf{r}) = y + \frac{1}{2} \sum_s \eta_s \sum_{j \in s} \left[2 - \sum_{\mathbf{H}} \delta(2\mathbf{k}_s^{(j)} - \mathbf{H}) \right] \left[\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \gamma^*(\mathbf{k}_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) \right], \quad (3)$$

где $\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) = \gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)})$ и $\gamma^*(\mathbf{k}_s^{(j)}) = \gamma_s \exp(-i\varphi_s^{(j)})$ - комплексно-сопряженные величины и

$$\delta(2\mathbf{k}_s^{(j)} - \mathbf{H}) = \begin{cases} 1, & \text{если } 2\mathbf{k}_s^{(j)} = \mathbf{H} \\ 0, & \text{если } 2\mathbf{k}_s^{(j)} \neq \mathbf{H} \end{cases}. \text{ Концентрационная волна с противоположным волно-}$$

вым вектором $-\mathbf{k}_s^{(j)}$ имеет противоположный по знаку фазовый сдвиг, равный $-\varphi_s^{(j)}$. С по-

мощью δ -функции $\delta(2\mathbf{k}_s^{(j)} - \mathbf{H})$ учтен случай, когда противоположный сверхструктурный

вектор $-\mathbf{k}_s^{(j)}$ является эквивалентным и не входит в канал фазового перехода. На всем мно-

жестве узлов $\{\mathbf{H}\}$ обратной решетки сумма $\sum_{\mathbf{H}} \delta(2\mathbf{k}_s^{(j)} - \mathbf{H})$ равна единице (в ГЦК решетке

такими векторами являются лучи только лифшицевских звезд $\{\mathbf{k}_9\}$ и $\{\mathbf{k}_{10}\}$) или нулю. В формуле (3) суммирование по s и j означает суммирование по всем векторам канала фазового перехода, за исключением противоположных векторов $-\mathbf{k}_s^{(j)}$, т. е. суммирование по усеченному каналу фазового перехода.

С учетом известных соотношений $\exp(i\alpha) = \cos\alpha + i\sin\alpha$ и $\exp(-i\alpha) = \cos\alpha - i\sin\alpha$ в работе [26] функция распределения (3) преобразована в тригонометрическую форму, которая практически используется при описании конкретных сверхструктур:

$$n(\mathbf{r}) = y + \sum_s \eta_s \sum_{j \in \mathbf{s}} [A_{sj} \cos(\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + B_{sj} \sin(\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})], \quad (4)$$

где $A_{sj} = [2 - \sum_{\mathbf{H}} \delta(2\mathbf{k}_s^{(j)} - \mathbf{H})] \gamma_s \cos \varphi_s^{(j)}$ и $B_{sj} = -[2 - \sum_{\mathbf{H}} \delta(2\mathbf{k}_s^{(j)} - \mathbf{H})] \gamma_s \sin \varphi_s^{(j)}$. Зная численные значения коэффициентов A_{sj} и B_{sj} , т. е. явный вид функции распределения $n(\mathbf{r})$, можно найти параметры γ_s и $\varphi_s^{(j)}$ этой функции:

$$\gamma_s = [2 - \sum_{\mathbf{H}} \delta(2\mathbf{k}_s^{(j)} - \mathbf{H})]^{-1} (A_{sj}^2 + B_{sj}^2)^{1/2}, \quad (5)$$

$$\varphi_s^{(j)} = -\arctg\left(\frac{B_{sj}}{A_{sj}}\right) + \frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{A_{sj}}{|A_{sj}|}\right) + \frac{\pi}{2} \left(1 + \frac{A_{sj}}{|A_{sj}|}\right) \left(1 + \frac{B_{sj}}{|B_{sj}|}\right). \quad (6)$$

В ГЦК решетке для лифшицевских звезд $\{\mathbf{k}_9\}$ и $\{\mathbf{k}_{10}\}$ коэффициент $B_{sj} \equiv 0$ и $\gamma_s = |A_{sj}|$. Из (6) ясно, что в этом случае при $A_{sj} > 0$ фазовый сдвиг $\varphi_s^{(j)} = 2\pi \equiv 0$ и при $A_{sj} < 0$ сдвиг $\varphi_s^{(j)} = \pi$. Если в функции распределения какие-либо коэффициенты B_{sj} , соответствующие нелифшицевским звездам от $\{\mathbf{k}_8\}$ до $\{\mathbf{k}_0\}$, равны нулю, т. е. $B_{sj} = 0$, то в этом случае тоже при $A_{sj} > 0$ сдвиг $\varphi_s^{(j)} = 0$ и при $A_{sj} < 0$ сдвиг $\varphi_s^{(j)} = \pi$.

При расчете функции распределения коэффициенты γ_s определяются так, чтобы полностью упорядоченному состоянию кристалла соответствовали параметры дальнего порядка η_s , равные единице. При этом условии функция распределения неметаллических атомов принимает только два разных значения на множестве всех узлов упорядочивающейся неметаллической ГЦК подрешетки: $n_1 = 0$ на вакантных узлах и $n_2 = 1$ на узлах, занятых неметаллическими атомами. Таким образом, зная канал перехода и используя метод статических концентрационных волн, можно найти общий вид функции распределения для любой структуры, не конкретизируя значения параметров дальнего порядка η_s .

Согласно экспериментальным и теоретическим данным, в сильно нестехиометрических соединениях образуются сверхструктуры $M_{2t}X_{2t-1}$ ($M_{2t}X_{2t-1}\square$), где $t = 1, 1.5, 2, 3$ и 4 , а также некоторые другие сверхструктуры (Ti_5O_5 , Ti_2O_3 , Ti_4O_5 , $V_{14}O_6$, $V_{52}O_{64}$). В последние

годы были впервые описаны несколько новых сверхструктур, а сведения, относящиеся к ряду ранее описанных сверхструктур, были существенно исправлены и уточнены.

С учетом этого далее будут рассмотрены каналы переходов и функции распределения, соответствующие сверхструктурам нестехиометрических соединений. Для единообразия и удобства изложения в тех случаях, когда это возможно, элементарные ячейки сверхструктур построены так, что в их вершинах расположены вакантные узлы.

3. Сверхструктуры типа M_2X

3.1. Тригональная сверхструктура M_2X

Элементарная ячейка тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуры M_2X показана на рис. 1. Большая ось такой элементарной ячейки имеет направление $[1\bar{1}1]_{B1}$. Векторы трансляции этой ячейки и координаты атомов и вакансий в идеальной тригональной структуре M_2X приведены в табл. 1. Экспериментально тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза типа M_2X наблюдалась в карбиде титана [37].

Расчет сверхструктурных векторов и их трансляция показали, что тригональная сверхструктура M_2X образуется в нестехиометрическом соединении MX_y по каналу фазового перехода, включающему один луч $\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_9\}$ (табл. 2). При других ориентировках $[111]_{B1}$, $[\bar{1}11]_{B1}$ или $[11\bar{1}]_{B1}$ элементарной ячейки канал перехода содержит луч $\mathbf{k}_9^{(1)}$, или $\mathbf{k}_9^{(2)}$, или $\mathbf{k}_9^{(4)}$, соответственно. Подстрочный индекс волнового вектора соответствует номеру звезды, а надстрочный индекс - номеру ее луча. Функция распределения, описывающая тригональную (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуру M_2X , имеет вид

$$n(x_I, y_I, z_I) = y - (\eta_9/2)\cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] . \quad (7)$$

В этой сверхструктуре координаты (x_I, y_I, z_I) узлов ГЦК решетки Изинга соответствуют рис. 1 и связаны с тригональными координатами, указанными в табл.1, следующими соотношениями $x_I = x_{tr}/2 + y_{tr} + z_{tr}/2$, $y_I = -x_{tr} - y_{tr}/2 - z_{tr}/2$, $z_I = x_{tr}/2 + y_{tr}/2 + z_{tr}$. Функция (7) описывает также тригональную (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуру замещения АВ (типа CuPt).

Полностью упорядоченное состояние нестехиометрического соединения MX_y достигается, когда параметр дальнего порядка $\eta_9(y)$ равен единице и относительное содержание атомов внедрения в неметаллической подрешетке $y_{st} = 1/2$. В неметаллической подрешетке полностью упорядоченной тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) структуры M_2X в направлении $[1\bar{1}1]_{B1}$ последовательно чередуются комплектная атомная плоскость $(1\bar{1}1)_{B1}$, все узлы которой заняты атомами внедрения, и дефектная плоскость $(1\bar{1}1)_{B1}$, все узлы которой вакантны. В такой сверхструктуре должны быть заметны искажения металлической подрешетки.

Функция распределения (7) на всех узлах неметаллической ГЦК подрешетки принимает два значения n_1 и n_2 , которые являются вероятностями обнаружения атомов внедрения на этих узлах (табл. 1). Параметры γ_s и $\varphi_s^{(j)}$ функции распределения (7) приведены в табл. 2.

Тригональную (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуру M_2X можно представить также в гексагональной установке (см. рис. 1). Векторы трансляции гексагональной элементарной ячейки этой сверхструктуры и значения функции распределения на ее узлах приведены в табл. 1.

3.2. Кубическая сверхструктура M_2X

Элементарная ячейка кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктуры M_2X показана на рис. 2. Векторы трансляции этой элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 1. Кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) упорядоченная фаза типа M_2X наблюдалась экспериментально в карбидах титана и циркония [37-39]. В работе [26] положение элементарной ячейки этой сверхструктуры в решетке со структурой $B1$ показано неверно (без смещения начала её координат на вектор $-\frac{1}{4}\langle 111 \rangle_{B1}$); в результате координаты атомов и вакансий в элементарной ячейке кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктуры в [26] тоже указаны неверно.

Канал фазового перехода беспорядок-порядок $MX_y - M_2X$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) включает все четыре луча звезды $\{\mathbf{k}_9\}$ (табл. 2). Обсуждаемая кубическая сверхструктура M_2X описывается функцией распределения

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_9/4)\{-\cos[\pi(x_1 + y_1 + z_1)] + \cos[\pi(-x_1 + y_1 + z_1)] + \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] + \cos[\pi(x_1 + y_1 - z_1)]\}, \quad (8)$$

параметры γ_9 и $\varphi_9^{(j)}$ которой приведены в табл. 2. Для полностью упорядоченного кристалла относительная стехиометрическая концентрация атомов внедрения $y_{st} = 1/2$. В соответствии с рис. 2 координаты (x_1, y_1, z_1) связаны с координатами этой сверхструктуры, указанными в табл.1, следующими соотношениями $x_1 = 2x_{cub} - 1/4$, $y_1 = 2y_{cub} - 1/4$ и $z_1 = 2z_{cub} - 1/4$.

На узлах неметаллической ГЦК подрешетки функция (8) принимает такие же значения n_1 и n_2 (табл. 1), как и функция (7), описывающая тригональную сверхструктуру M_2X .

3.3. Тетрагональные сверхструктуры M_2X

В литературе упоминают две тетрагональные (пр. гр. $P4/mmm$ и $I4_1/amd$) сверхструктуры типа M_2X . Их элементарные ячейки показаны на рис. 3 (для сверхструктуры с пр. гр. $I4_1/amd$ возможна другая установка элементарной ячейки с началом координат, смещенным относительно начала координат базисной решетки $B1$). Векторы трансляции тетрагональных элементарных ячеек фаз M_2X и координаты атомов и вакансий в них приведены в табл. 1.

В канал фазового перехода, связанный с образованием тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры, входит один луч $\mathbf{k}_{10}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ (табл. 2). Функция распределения атомов внедрения в тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуре M_2X имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_{10}/2)\cos 2\pi z_1. \quad (9)$$

Такая же функция распределения описывает тетрагональную (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуру замещения АВ (типа CuAu). Значения функции распределения (9) на узлах, относящихся к разным позициям неметаллической подрешетки обсуждаемой сверхструктуры, приведены в табл. 1. В соответствии с рис. 3а координаты (x_1, y_1, z_1) связаны с тетрагональными координатами этой сверхструктуры, указанными в табл.1, следующими соотношениями $x_1 = x_t/2 + y_t/2$, $y_1 = -x_t/2 + y_t/2$ и $z_1 = z_t$.

В неметаллической подрешетке идеальной упорядоченной тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) фазы M_2X последовательно чередуются комплектная и полностью дефектная (содержащая только вакансии) плоскости $(001)_{B1}$. В такой сверхструктуре искажения металлической подрешетки очень велики, поэтому существование тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры M_2X в нестехиометрических соединениях маловероятно и применительно к нестехиометрическим соединениям ее следует рассматривать только как модельную.

Упорядоченную тетрагональную (пр. гр. $I4_1/amd$) фазу M_2X (рис. 3b) экспериментально наблюдали в нитриде титана [40, 41]. В её канал фазового перехода беспорядок-порядок входят лучи $\mathbf{k}_8^{(1)}$ и $\mathbf{k}_8^{(2)}$ звезды $\{\mathbf{k}_8\}$ (табл. 2). Функция распределения, описывающая эту сверхструктуру M_2X , зависит от одного параметра дальнего порядка

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_8/2)\{\cos[\pi(2x_1 + z_1)] + \sin[\pi(2x_1 + z_1)]\}. \quad (10)$$

На узлах, принадлежащих разным позициям неметаллической подрешетки обсуждаемой сверхструктуры, функция (10) принимает два значения (табл. 1). Параметры функции распределения (10) даны в табл. 2. В соответствии с рис. 3b координаты (x_1, y_1, z_1) связаны с тетрагональными координатами этой сверхструктуры соотношениями $x_1 = x_t$, $y_1 = y_t$ и $z_1 = 2z_t$.

В полностью упорядоченных тетрагональных фазах типа M_2X , когда соответствующий параметр дальнего порядка (η_{10} или η_8) равен 1, относительное стехиометрическое содержание атомов внедрения y_{st} равно 1/2.

3.4. Сверхструктуры никелита лития $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$

Заметные отклонения от стехиометрии в металлической подрешетке характерны для никелита лития, родственных ему оксидных соединений $LiMO_2$ и их твердых растворов. Кристаллические структуры сложных оксидов $LiMO_2$ ($M = Ni, Co$) являются производными от структуры $B1$ и различаются способом упорядочения катионов лития и переходного метал-

ла М в плоскостях $(111)_{B1}$ или эквивалентных им плоскостях $(\bar{1}11)_{B1}$, $(1\bar{1}1)_{B1}$, $(11\bar{1})_{B1}$ ГЦК подрешетки. Когда ионы лития и металла М отдельно заполняют чередующиеся металлические плоскости $(111)_{B1}$ базисной кубической решетки, образуются слоистые структуры.

В литературе используют несколько способов записи химической формулы никелита лития: Li_xNiO_2 [42-44], $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ [43, 45], $Li_xNi_{2-x}O_2$ (или $Li_yNi_{1-y}O$, где $y = x/2$) [46, 47]. Различие формул связано с разным пониманием структуры. В тройной системе Li–Ni–O образуется твердый раствор $Li_yNi_{1-y}O$ ($0 \leq y \leq 0.5$), крайними членами которого являются кубический монооксид никеля NiO (при $y = 0$) и тригональный (ромбоэдрический) стехиометрический никелит лития $LiNiO_2$ (при $y = 0.5$, т. е. $Li_{0.5}Ni_{0.5}O$). Структуру стехиометрического никелита $LiNiO_2$ можно рассматривать как результат упорядочения атомов (ионов) лития и никеля в базисной кубической структуре типа B1. Формулы $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ и $Li_xNi_{2-x}O_2$ по существу одинаковы ($x' = 1 - x$) и отражают замещение лития никелем в твердом растворе, но не учитывают возможное наличие вакансий в литиевой подрешетке. Действительно, при отклонении состава никелита от стехиометрического $LiNiO_2$ в подрешетке лития появляются структурные вакансии и содержание их может быть велико. Наличие вакансий учтено в формуле Li_xNiO_2 (или $Li_x\blacksquare_{1-x}NiO_2$, где \blacksquare – структурная вакансия в подрешетке лития) [42-44], но при такой записи замещение лития никелем не учитывается. В работе [48] показано, что для учета замещения лития никелем при образовании твердого раствора между NiO и $LiNiO_2$ и наличия структурных вакансий \blacksquare в металлической подрешетке формулу никелита лития следует представить как $Li_{1-x-z}\blacksquare_zNi_{1+x}O_2$ ($Li_{1-x-z}\blacksquare_zNi_{1+x}O_2$). Эта формула учитывает особенности структуры никелита лития и позволяет анализировать упорядочение в нем, используя функцию атомного распределения.

Впервые симметричный анализ экспериментально наблюдаемых и теоретических верхструктур никелита $Li_{1-x-z}\blacksquare_zNi_{1+x}O_2$ от определения канала перехода беспорядок-порядок до расчета функций распределения упорядочивающихся атомов выполнен в работе [48].

Элементарная ячейка тригональной (ромбоэдрической) упорядоченной фазы $LiNiO_2$ никелита $Li_{1-x-z}\blacksquare_zNi_{1+x}O_2$ показана на рис. 4. Векторы трансляции элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 3. Тригональная ячейка является примитивной по атомам лития и включает один атом Li, один атом Ni и два атома кислорода O. Непримитивная ячейка является гексагональной, имеет втрое больший объем и включает по три атома Li и Ni и шесть атомов O в позициях $3a$ (0 0 0), $3b$ (0 0 1/2) и $6c$ (0 0 1/4), соответственно. Гексагональная ячейка имеет векторы трансляции: $\mathbf{a}_{\text{hex}} = \frac{1}{2}\langle\bar{1}01\rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{\text{hex}} = \frac{1}{2}\langle 011\rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{\text{hex}} = 2\langle 1\bar{1}1\rangle_{B1}$ или же $\mathbf{a}_{\text{hex}} = \frac{1}{2}\langle 011\rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{\text{hex}} = \frac{1}{2}\langle 110\rangle_{B1}$ и $\mathbf{c}_{\text{hex}} = 2\langle 1\bar{1}1\rangle_{B1}$.

В отличие от тригональной сверхструктуры M_2X ($M_2X\Box$) с вакансиями \Box в неметаллической подрешетке, тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктура никелита лития содержит вакансии \blacksquare в металлической подрешетке и относится к типу MX_2 ($M\blacksquare X_2$). Тригональная сверхструктура никелита лития образуется по такому же каналу фазового перехода, как тригональная сверхструктура M_2X . Канал перехода включает один луч $\mathbf{k}_9^{(3)}$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_9\}$. Звезде $\{\mathbf{k}_9\}$ соответствует параметр дальнего порядка $\eta_9^{(M)}$ в металлической ГЦК подрешетке никелита лития. В неупорядоченном $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ ($Li_{1-x-z}\blacksquare_zNi_{1+x}O_2$) вероятности $n^{(Li)}(\mathbf{r})$, $n^{(Ni)}(\mathbf{r})$ и $n^{(\Box)}(\mathbf{r})$ совпадают с долей узлов металлической подрешетки, занятых атомами лития или никеля или с долей вакантных узлов, соответственно, т. е. $n^{(Li)}(\mathbf{r}) = (1 - x - z)/2$, $n^{(Ni)}(\mathbf{r}) = (1 + x)/2$ и $n^{(\blacksquare)}(\mathbf{r}) = z/2$. Решеткой Изинга, в которой происходит упорядочение атомов Ni, с одной стороны, и атомов Li и структурных вакансий \blacksquare , с другой стороны, является металлическая ГЦК подрешетка. Согласно [48] функция распределения атомов никеля в тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуре $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ имеет вид

$$n^{(Ni)}(x_I, y_I, z_I) = (1 + x)/2 - (\eta_9^{(M)}/2) \cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] \quad (11)$$

и зависит от параметра дальнего порядка $\eta_9^{(M)}$. Функция (11) на узлах металлической ГЦК подрешетки принимает два значения $n_{Ni}^{(Ni)} = (1 + x)/2 + \eta_9^{(M)}/2$ и $n_{Li}^{(Ni)} = (1 + x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$ (табл. 3). Первое значение $n_{Ni}^{(Ni)}$ является вероятностью обнаружения атомов Ni на узлах никелевой подрешетки, а второе $n_{Li}^{(Ni)}$ есть вероятность обнаружения атомов Ni на узлах литиевой подрешетки (здесь и далее в обозначениях вероятностей n и концентраций c нижний индекс означает рассматриваемую подрешетку, а верхний - сорт атомов, размещенных на узлах этой подрешетки). При ромбоэдрическом упорядочении атомы Li и вакансии \Box статистически распределены на узлах единой литиевой подрешетки, поэтому можно записать функцию распределения узлов единой Li-подрешетки в базисной кубической решетке:

$$n^{(Li, \blacksquare)}(x_I, y_I, z_I) = (1 - x)/2 + (\eta_9^{(M)}/2) \cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] . \quad (12)$$

Функция распределения (12) на узлах металлической ГЦК подрешетки принимает два значения $n_{Li}^{(Li)} = (1 - x)/2 + \eta_9^{(M)}/2$ и $n_{Ni}^{(Li)} = (1 - x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$ (табл. 3).

Полностью упорядоченное состояние никелита лития достигается для стехиометрического состава $LiNiO_2$, когда параметр дальнего порядка $\eta_9^{(M)}(x) = 1$, относительное содержание атомов лития и никеля в металлической подрешетке одинаково, а структурные вакансии отсутствуют, т. е. $x_{st} = 0$ и $z_{st} = 0$. В металлической подрешетке полностью упорядоченной ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}m$) структуры $LiNiO_2$ в направлении $[1\bar{1}1]_{B1}$ после-

довательно чередуются гексагональные атомные плоскости $(1\bar{1}1)_{B1}$, все узлы которых заняты атомами лития, и плоскости $(1\bar{1}1)_{B1}$, узлы которых заняты атомами никеля.

Из результатов симметричного анализа [48] однозначно следует, что структура ромбоэдрического никелита лития описывается только одним параметром порядка $\eta_9^{(M)}$, хотя некоторые авторы (см., например, [46]) ошибочно полагают, что для описания порядка в этой фазе нужно два параметра: один для описания порядка в подрешетке лития, а второй для описания порядка в подрешетке никеля. Но дальний порядок в этих подрешетках полностью определяется параметром $\eta_9^{(M)}$. Действительно, степень порядка в подрешетках Li и Ni можно оценить, используя параметр $\eta_9^{(M)}$ и найденные значения функции распределения. Степень порядка в Ni-подрешетке равна $\eta_{Ni} = (c_{Ni}^{(Ni)} - c_{Ni}^{(Li)}) / c_{Ni}^{(Ni) \max} \equiv (n_{Ni}^{(Ni)} - n_{Ni}^{(Li)}) / c_{Ni}^{(Ni) \max}$. Наибольшая возможная концентрация никеля в Ni-подрешетке $c_{Ni}^{(Ni) \max} = 1$. С учетом этого и значений $n_{Ni}^{(Ni)}$ и $n_{Ni}^{(Li)}$ функций (11) и (12) степень порядка в подрешетке никеля равна $\eta_{Ni} = \eta_9^{(M)} + x$. Аналогично, степень порядка в Li-подрешетке есть $\eta_{Li} = (c_{Li}^{(Li)} - c_{Li}^{(Ni)}) / c_{Li}^{(Li) \max}$, где $c_{Li}^{(Li)} \equiv n_{Li}^{(Li)}$ и $c_{Li}^{(Ni)} \equiv n_{Li}^{(Ni)}$ - концентрации атомов Li и Ni в литиевой подрешетке, соответственно, или, что то же самое, в литиевых слоях. Величина $c_{Li}^{(Li) \max} = (1 - x)$ есть наибольшая возможная концентрация лития в Li-подрешетке. С учетом значений $n_{Li}^{(Ni)}$ и $n_{Li}^{(Li)}$ функций (11) и (12) степень порядка в Li-подрешетке равна $\eta_{Li} = (\eta_9^{(M)} - x) / (1 - x)$.

Зависимость максимальной величины параметра дальнего порядка $\eta_9^{(M)}$ от состава $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ при образовании ромбоэдрической фазы $LiNiO_2$ для значений $0 \leq x \leq 1$ и $0 \leq z < (1-x)$ имеет вид $\eta_9^{(M) \max}(x, z) = 1 - x$. Поэтому $\eta_{Li}^{\max} = (1 - 2x) / (1 - x)$ и $\eta_{Ni}^{\max} = 1$. При максимальном дальнем порядке в $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$, когда $x = 0$ и $z = 0$, степень порядка в никелевой и литиевой подрешетках равна 1. При $x > 0$ степень порядка в Ni-подрешетке по-прежнему равна 1, так как все её узлы заняты лишь атомами Ni, а в Li-подрешетке степень порядка не более $\eta_{Li}^{\max} = (1 - 2x) / (1 - x)$, так как на ее узлах размещаются не только атомы Li, но и xN_A атомов Ni. Степень порядка не может быть отрицательна, поэтому из выражения $\eta_{Li}^{\max} = (1 - 2x) / (1 - x)$ следует, что при $x > 0.5$ ромбоэдрическая (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктура существовать не может. Действительно, при большой концентрации вакансий ($z \geq 1/6$) должно происходить разупорядочение до кубической фазы или понижение симметрии с сохранением никелевых атомных плоскостей и с упорядочением атомов Li и вакансий

в плоскостях $(1\bar{1}1)_{B1}$ единой литиевой подрешетки. В никелите лития с избытком Ni ($x \geq 1/6$) возможно понижение симметрии с перераспределением атомов Li и Ni по всем плоскостям $(1\bar{1}1)_{B1}$ металлической подрешетки и с их упорядочением в этих плоскостях. Такие упорядочения могут происходить как фазовые превращения первого рода по каналам перехода, которые кроме лучей звезды $\{\mathbf{k}_0\}$ включают лучи звезд $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_3\}$. В результате могут возникать сверхструктуры типа $\text{Li}_5\blacksquare\text{Ni}_6\text{O}_{12}$ с моноклинной и тригональной симметрией. При $z \geq 0.25$ могут возникать сверхструктуры $\text{Li}_3\blacksquare\text{Ni}_4\text{O}_8$ и $\text{Li}_2\blacksquare\text{Ni}_3\text{O}_6$. Действительно, в [42, 49] в никелите $\text{Li}_{0.50-0.75}\text{NiO}_2$ найдена моноклинная сверхструктура $\text{Li}_3\blacksquare\text{Ni}_4\text{O}_8$. Симметричный анализ сверхструктур $\text{Li}_3\blacksquare\text{Ni}_4\text{O}_8$ ($M_7\blacksquare O_8$) и $\text{Li}_2\blacksquare\text{Ni}_3\text{O}_6$ ($M_5\blacksquare O_6$) выполнен в работе [48].

3.5. Последовательность образования сверхструктур M_2X

Термодинамические расчеты фазовых равновесий в системах Ti-C, Zr-C и Ti-N, выполненные в работах [1-5] методом функционала параметров порядка, подтверждают образование упорядоченных фаз типа M_2X , но не позволяют определить их симметрию и пространственную группу. Являются ли сверхструктуры типа M_2X взаимоисключающими или при понижении температуры в некоторой последовательности одна за другой могут возникать те или иные сверхструктуры типа M_2X - не известно.

В связи с этим в работах [50, 51] был выполнен симметричный анализ структуры фаз M_2X для определения возможной последовательности фазовых превращений при образовании в нестехиометрических карбидах MC_y и нитридах MN_y сверхструктур типа M_2X .

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 атомном или атомно-вакансионном упорядочении можно характеризовать термодинамическим потенциалом Ландау, который в этом случае есть функционал 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 переход порядок-порядок от одной упорядоченной фазы к другой происходит с понижением симметрии. Симметричный анализ позволяет количественно установить величину понижения симметрии при образовании сверхструктуры и определить, в какой физически допустимой последовательности эти сверхструктуры могут возникать.

Упорядочение атомов X и структурных вакансий происходит в базисной неметаллической ГЦК подрешетке неупорядоченной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы MX_y и связа-

но с расщеплением высокосимметричных позиций $4(b)$ на две или большее число позиций низкосимметричной упорядоченной фазы. Неупорядоченная кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фаза MX_y , Позиции $4(b)$ имеет точечную группу симметрии $m\bar{3}m (O_h)$, которая включает 48 элементов симметрии h_1-h_{48} [1, 2, 31]. Точечные группы симметрии четырех обсуждаемых сверхструктур M_2X являются подгруппами точечной группы $m\bar{3}m (O_h)$, поэтому переход от неупорядоченной кубической фазы MX_y к любой из этих сверхструктур является фазовым превращением беспорядок-порядок.

Согласно феноменологической теории фазовых переходов Ландау [52], необходимым условием фазового перехода второго рода является тождественное равенство нулю коэффициента при кубическом члене разложения свободной энергии по параметру дальнего порядка. Если фазовое превращение второго рода происходит с изменением трансляционной симметрии, то теоретико-групповой критерий Ландау эквивалентен следующему необходимому условию реализации фазового превращения второго рода [36]: фазовый превращение второго рода возможно лишь в том случае, если из векторов звезды, связанных с этим превращением, нельзя выбрать три (не обязательно различных) вектора, сумма которых была бы равна нулю или структурному вектору \mathbf{H} обратной решетки неупорядоченного кристалла. Таким образом, при фазовом превращении второго рода

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{k}_s^{(j_1)} + \mathbf{k}_s^{(j_2)} + \mathbf{k}_s^{(j_3)} \\ 3\mathbf{k}_s^{(j)} \end{array} \right\} \neq 0 \text{ или } \mathbf{H}. \quad (13)$$

Определение каналов фазовых переходов $MX_y - M_2X$ показало, что образование любой сверхструктуры типа M_2X связано с одной из лифшицевских звезд $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_9\}$ или $\{\mathbf{k}_8\}$. Для векторов звезд $\{\mathbf{k}_9\}$ и $\{\mathbf{k}_8\}$, входящих в канал перехода, условие (13) выполняется. Это означает, что переходы беспорядок-порядок с образованием сверхструктур M_2X (пр. гр. $R\bar{3}m$, $Fm\bar{3}m$, $I4_1/amd$) удовлетворяют критерию Ландау для фазовых переходов второго рода. Образование тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры M_2X может быть только фазовым превращением первого рода, так как для звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ условие (13) не выполняется.

Тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктура M_2X имеет точечную группу симметрии $\bar{3}m (D_{3d})$, которая включает 12 элементов симметрии, а в точечную группу $m\bar{3}m (O_h)$ базисной кубической неупорядоченной фазы входят 48 элементов, поэтому вращательное (поворотное) понижение симметрии равно 4. Понижение трансляционной симметрии равно отношению объемов элементарных ячеек низко- и высокосимметричной фаз и при переходе от высокосимметричного неупорядоченного соединения MX_y к низкосимметричной тригональной фазе M_2X (в гексагональной установке) равно 1.5. Общее понижение симметрии равно произведению поворотного и трансляционного понижений симметрии. Поэтому в пе-

переходе “неупорядоченная кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фаза MX_y → упорядоченная тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) фаза M_2X ” общее понижение симметрии $N = n(G)/n(G_D) = 6$, где $n(G)$ и $n(G_D)$ – порядки пространственных групп G и G_D высоко- и низкосимметричной фаз.

Кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктура M_2X имеет такую же точечную группу симметрии $m\bar{3}m$, как и неупорядоченная фаза MX_y , поэтому поворотное понижение симметрии равно 1. Понижение трансляционной симметрии при переходе от неупорядоченной фазы MX_y к кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) фазе M_2X равно 8. С учетом этого общее понижение симметрии в переходе “неупорядоченная кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фаза MX_y → упорядоченная кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) фаза M_2X ” равно 8.

Хотя точечная группа симметрии тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуры M_2X является подгруппой точечной группы кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктуры M_2X , но переход от кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктуры M_2X к тригональной исключен, так как в этом случае вместо понижения происходило бы повышение симметрии. Поэтому из сопоставления понижений симметрии при образовании тригональной и кубической сверхструктур типа M_2X следует, что образование этих сверхструктур одинаково вероятно. Действительно, судя по литературным данным [37], эти сверхструктуры образуются в разных концентрационных областях. Поэтому можно полагать, что в отличающихся по содержанию неметалла у нестехиометрических соединениях MX_y могут параллельно существовать переходы беспорядок-порядок “кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза MX_y → кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) упорядоченная фаза M_2X ” и “кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза MX_y → тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза M_2X ”.

Тетрагональные (пр. гр. $P4/mmm$ и $I4_1/amd$) сверхструктуры M_2X имеют одну и ту же точечную группу симметрии $4/mmm$ (D_{4h}), которая включает 16 элементов симметрии h_1-h_4 , $h_{13}-h_{16}$, $h_{25}-h_{28}$ и $h_{37}-h_{40}$ [1, 2, 34]. Таким образом, поворотное понижение симметрии при образовании тетрагональных сверхструктур M_2X одинаково и равно 3. Изменение трансляционной симметрии в переходах беспорядок-порядок с образованием тетрагональных сверхструктур типа M_2X с пространственными группами $P4/mmm$ и $I4_1/amd$ равно 1/2 и 2, а общее понижение симметрии в этих же переходах равно 3/2 и 6, соответственно.

Из соотношения элементов симметрии h_i ясно, что точечная группа $4/mmm$ тетрагональных сверхструктур M_2X не является подгруппой группы $\bar{3}m$ тригональной сверхструктуры, поэтому происходящие при понижении температуры переходы порядок-порядок от тригональной сверхструктуры к любой из двух тетрагональных сверхструктур M_2X невозможны. Переходы порядок-порядок от кубической сверхструктуры M_2X к любой из двух

тетрагональных сверхструктур M_2X при понижении температуры тоже невозможны, так как в этом случае происходило бы повышение симметрии вместо её понижения.

С учетом изменения трансляционной и общей симметрии тетрагональную (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуру M_2X формально можно рассматривать как высокосимметричную по отношению к сверхструктуре M_2X с пространственной группой $I4_1/amd$. В этом случае общее понижение симметрии при переходе порядок-порядок “ M_2X (пр. гр. $P4/mmm$) \rightarrow M_2X (пр. гр. $I4_1/amd$)” равно 4.

В целом из проведенного анализа следует, что при понижении температуры возможны три последовательности превращений, связанных с упорядоченными фазами M_2X (рис. 5). Первая и вторая последовательности “кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) упорядоченная фаза M_2X ” и “кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза M_2X ” могут осуществляться в нестехиометрических соединениях MX_y с разным составом y и включают только превращения беспорядок-порядок. Альтернативная им последовательность “кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ тетрагональная (пр. гр. $P4/mmm$) упорядоченная фаза $M_2X \rightarrow$ тетрагональная (пр. гр. $I4_1/amd$) упорядоченная фаза M_2X ” включает превращения беспорядок-порядок и порядок-порядок. Если экспериментально какая-либо упорядоченная фаза не обнаруживается, то последовательности превращений и без этой фазы остаются физически верными.

Указанные последовательности превращений найдены из симметричных соображений. В [1, 2, 5, 53] методом функционала параметров порядка показано, что с точки зрения термодинамики образование кубической, тригональной и тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) сверхструктур M_2X одинаково вероятно и должно происходить при близких температурах. Что касается тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры M_2X , то она обладает большей (по абсолютной величине) свободной энергией по сравнению с другими сверхструктурами типа M_2X и потому не может возникать в нестехиометрических соединениях MX_y со структурой $B1$. Поэтому тетрагональную (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуру M_2X из третьей последовательности можно исключить. В этом случае третья последовательность имеет вид “кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ тетрагональная (пр. гр. $I4_1/amd$) упорядоченная фаза M_2X ” и тоже включает только превращение беспорядок-порядок.

Судя по экспериментальным данным, в нестехиометрических карбидах, особенно в карбиде титана, при разных составах карбида реализуются первая и вторая последовательности превращений беспорядок-порядок с образованием кубической и тригональной фаз M_2X . Действительно, по данным [37] в результате упорядочения нестехиометрического

карбида TiC_y кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктура M_2X образуется в области от $TiC_{0.49-0.51}$ до $TiC_{0.54-0.55}$, а тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктура M_2X имеет область гомогенности $TiC_{0.55} - TiC_{0.59}$. Температуры перехода беспорядок-порядок для обеих сверхструктур равны 990-1020 К. Третья последовательность превращений, т. е. переход беспорядок-порядок с образованием тетрагональной (пр. гр. пр. гр. $I4_1/amd$) сверхструктуры M_2X , наблюдается в нестехиометрических нитридах. 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, а также с различиями межатомных взаимодействий М-С и М-N.

4. Сверхструктуры типа M_3X_2

4.1. Моноклинная сверхструктура M_3X_2

Элементарная ячейка моноклинной (пр. гр. $C2 (B112)$) сверхструктуры M_3X_2 показана на рис. 6. Векторы трансляции этой ячейки и координаты атомов и вакансий в идеальной моноклинной структуре M_3X_2 приведены в табл. 4. В работе [26] пространственная группа этой сверхструктуры была определена неверно, в результате чего в элементарной ячейке были учтены не все атомы и вакансии; позднее эта же ошибка была повторена в [1, 2, 6].

Моноклинная (пр. гр. $C2 (B112)$) сверхструктура M_3X_2 образуется по каналу фазового перехода, включающему шесть лучей звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с параметром $\mu_4 = 1/3$ (табл. 5).

Моноклинная сверхструктура M_3X_2 описывается функцией распределения

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_4/3)\{\cos[4\pi(x_1 + z_1)/3] - (\sqrt{3}/3)\sin[4\pi(x_1 + z_1)/3] - (2\sqrt{3}/3)\sin[4\pi(y_1 + z_1)/3] + \cos[4\pi(x_1 - y_1)/3] + (\sqrt{3}/3)\sin[4\pi(x_1 - y_1)/3]\}. \quad (14)$$

Параметры η_4 и $\varphi_4^{(j)}$ функции (14) приведены в табл. 5. Для полностью упорядоченной фазы M_3X_2 величина $y_{st} = 2/3$. В соответствии с рис. 6 координаты (x_1, y_1, z_1) связаны с координатами моноклинной сверхструктуры M_3X_2 , указанными в табл. 4, следующими соотношениями $x_1 = x_m/2 + y_m + 3z_m/2 - 1/4$, $y_1 = x_m/2 + y_m - 3z_m/2 - 1/4$ и $z_1 = x_m - y_m$. На узлах неметаллической ГЦК подрешетки функция распределения (14) принимает два значения n_1 и n_2 (табл. 4).

В полностью упорядоченной моноклинной (пр. гр. $C2 (B112)$) структуре M_3X_2 ($y = 2/3$, $\eta_4 = 1$) одна треть узлов каждой неметаллической атомной плоскости $(1\bar{1}1)_{B1}$ вакантна, а остальные заняты атомами внедрения.

4.2. Орторомбические сверхструктуры M_3X_2

В литературе описаны две орторомбические сверхструктуры M_3X_2 с пространственными группами $Immm$ (рис. 7) и $C222_1$ (рис. 8). Векторы трансляции элементарных ячеек этих сверхструктур и координаты атомов и вакансий них приведены в табл. 6.

Канал фазового перехода беспорядок-порядок $MX_y - M_3X_2$ (пр. гр. $Immm$) включает два луча $\mathbf{k}_4^{(1)}$ и $\mathbf{k}_4^{(2)}$ звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с параметром $\mu_4 = 1/3$ (табл. 5). Орторомбическая (пр. гр. $Immm$) сверхструктура M_3X_2 описывается функцией распределения

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (2\eta_4/3)\{\cos[4\pi(x_1 + y_1)/3]\}. \quad (15)$$

Для полностью упорядоченной фазы M_3X_2 $y_{st} = 2/3$. В соответствии с рис. 7 координаты (x_1, y_1, z_1) связаны с координатами орторомбической (пр. гр. $Immm$) сверхструктуры M_3X_2 , указанными в табл. 6, соотношениями $x_1 = x_{rh}/2 + 3y_{rh}/2$, $y_1 = -x_{rh}/2 + 3y_{rh}/2$ и $z_1 = z_{rh}$.

При обсуждаемом упорядочении неметаллическая подрешетка неупорядоченного соединения MX_y разбивается на две неэквивалентные подрешетки, различающиеся вероятностями n_1 и n_2 заполнения их узлов атомами внедрения X (табл. 6).

Орторомбическая элементарная ячейка сверхструктуры M_3X_2 с пространственной группой $C222_1$ показана на рис. 8. Существование упорядоченной орторомбической (пр. гр. $C222_1$) фазы M_3X_2 в карбиде титана $TiC_{0.64}$ следует из расчета [23], выполненного методом Монте-Карло. Экспериментально следы орторомбической (пр. гр. $C222_1$) упорядоченной фазы Ti_3C_2 (M_3X_2) наблюдали в работе [40-37]. Эта сверхструктура M_3X_2 образуется по каналу перехода, включающему два луча звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ и четыре луча звезды $\{\mathbf{k}_3\}$ (табл. 5). Текущие параметры звезд $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_3\}$ равны $\mu_4 = 1/3$ и $\mu_3 = 1/12$, соответственно.

Функция распределения атомов внедрения в орторомбической (пр. гр. $C222_1$) сверхструктуре M_3X_2 имеет вид

$$\begin{aligned} n(x_1, y_1, z_1) = & y - (\eta_4/3)\{(1/2)\cos[4\pi(x_1 + y_1)/3] - (\sqrt{3}/2)\sin[4\pi(x_1 + y_1)/3]\} - \\ & - (\eta_3/2)\{(1/2 + \sqrt{3}/6)\cos[\pi(2x_1 - 4y_1 - 3z_1)/3] + (1/2 - \sqrt{3}/6)\sin[\pi(2x_1 - 4y_1 - 3z_1)/3] + \\ & + (1/2 - \sqrt{3}/6)\cos[\pi(-2x_1 + 4y_1 - 3z_1)/3] + (1/2 + \sqrt{3}/6)\sin[\pi(-2x_1 + 4y_1 - 3z_1)/3]\}. \quad (16) \end{aligned}$$

Как и в предыдущем случае, $y_{st} = 2/3$. На всех узлах, принадлежащих разным позициям неметаллической подрешетки обсуждаемой сверхструктуры M_3X_2 , функция (16) принимает три значения (табл. 6). В соответствии с рис. 8 координаты (x_1, y_1, z_1) связаны с координатами этой сверхструктуры M_3X_2 , указанными в табл. 6, следующими соотношениями $x_1 = x_{rh} + 3y_{rh} - 1/2$, $y_1 = -x_{rh} + 3y_{rh} - 1/2$ и $z_1 = 2z_{rh} - 1/2$.

Параметры $\gamma_s = 1/3$ и $\varphi_s^{(j)}$ функций распределения (15) и (16) приведены в табл. 5.

4.3. Тригональная сверхструктура M_3X_2

Элементарная ячейка модельной тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$) сверхструктуры M_3X_2 показана на рис. 9. Векторы трансляции этой элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 7. Тригональная (пр. гр. $P\bar{3}m1$) сверхструктура M_3X_2 образуется по каналу фазового перехода, включающему два луча $\mathbf{k}_5^{(5)}$ и $\mathbf{k}_5^{(6)}$ звезды $\{\mathbf{k}_5\}$ (табл. 5). В этой сверхструктуре текущий параметр μ_5 лучей звезды $\{\mathbf{k}_5\}$ равен $1/3$.

Для тригональной сверхструктуры M_3X_2 функция распределения имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (2\eta_5/3)\{\cos[2\pi(x_1 - y_1 + z_1)/3]\}. \quad (17)$$

В соответствии с рис. 9 координаты (x_1, y_1, z_1) связаны с координатами этой сверхструктуры, указанными в табл. 7, следующими соотношениями $x_1 = x_{tr}/2 + z_{tr} + 1/2$, $y_1 = y_{tr}/2 - z_{tr} + 1$ и $z_1 = -x_{tr}/2 + y_{tr}/2 + z_{tr} + 1/2$. На всех узлах неметаллической ГЦК подрешетки функция распределения (17) принимает два значения (табл. 7). Для полностью упорядоченной тригональной фазы M_3X_2 $y_{st} = 2/3$. Параметры $\eta_5 = 1/3$ и $\varphi_5^{(j)}$ функции (17) приведены в табл. 5.

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 комплектные атомные плоскости, все узлы которых заняты атомами внедрения, и одна дефектная плоскость, все узлы которой вакантны. Образование такой сверхструктуры в нестехиометрических соединениях MX_y со структурой $B1$ маловероятно. Это согласуется с термодинамическими расчетами [1, 2, 5, 53], где методом функционала параметров порядка показано, что образование тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$) сверхструктуры M_3X_2 в нестехиометрических соединениях MX_y невозможно.

4.4. Последовательность образования сверхструктур M_3X_2

Термодинамические расчеты [1-6] фазовых равновесий в системах Ti-C, Zr-C, Hf-C и Ti-N, где существуют нестехиометрические соединения MX_y с базисной кубической структурой $B1$, подтверждают возможность образования упорядоченных фаз типа M_3X_2 за исключением тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$). Проведем симметричный анализ трех других сверхструктур типа M_3X_2 и обсудим, в какой последовательности при понижении температуры они могут возникать.

Точечные группы симметрии моноклинной и орторомбических сверхструктур M_3X_2 являются подгруппами точечной группы симметрии $m\bar{3}m$ (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 моноклинной и орторомбических сверхструктур M_3X_2 связано с искажением симметрии по

одной ($\{\mathbf{k}_4\}$) или двум ($\{\mathbf{k}_4\}$ или $\{\mathbf{k}_3\}$) нелифшицевским звездам. Кроме того, для орторомбических (пр. гр. $Immm$ и $C222_1$) сверхструктур $3\mathbf{k}_4^{(1)} = \langle 220 \rangle$, а для моноклинной (пр. гр. $C2$) сверхструктуры $3\mathbf{k}_4^{(5)} = \langle 202 \rangle$ соответственно. Из этого следует, что условие (13) не выполняется и формирование этих сверхструктур типа M_3X_2 является фазовым превращением 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 включает 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 $V = 3 a_{B1}^3 / 2$ (табл. 6) и потому понижение трансляционной симметрии равно $3/2$. Общее понижение симметрии составляет $6 \cdot 3/2 = 9$.

Другая орторомбическая (пр. гр. $C222_1$) фаза M_3X_2 имеет точечную группу симметрии $222 (D_2)$, которая включает 2 элемента симметрии h_1 и h_2 . Объем элементарной ячейки этой сверхструктуры $V = 12 a_{B1}^3$. 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 $24 \cdot 12 = 288$.

Моноклинная (пр. гр. $C2 (B112)$) сверхструктура M_3X_2 имеет точечную группу симметрии $2 (C_2)$, которая включает 2 элемента симметрии h_1 и h_4 , поэтому вращательное понижение симметрии при ее образовании в нестехиометрическом соединении с структурой $B1$ равно 24. Понижение трансляционной симметрии при образовании этой сверхструктуры равно $9/2$, а общее понижение симметрии $24 \cdot 9/2 = 108$.

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. $Immm$) фазы M_3X_2 . Таким образом, 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 и этот переход исключить нельзя. Хотя точечная группа симметрии моноклинной (пр. гр. $C2$) фазы M_3X_2 не является подгруппой точечной группы симметрии орторомбической (пр. гр. $C222_1$)

фазы M_3X_2 , поэтому превращение “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 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 : “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 “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 ”. Обе последовательности включают превращения беспорядок-порядок и порядок-порядок. С учетом общего понижения симметрии более вероятна первая последовательность превращений, заканчивающаяся возникновением орторомбической (пр. гр. $C222_1$) сверхструктуры M_3X_2 .

5. Сверхструктуры типа M_4X_3

5.1. Кубическая и тетрагональная сверхструктуры типа M_4X_3

Элементарные ячейки кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и тетрагональной (пр. гр. $I4/mmm$) сверхструктур типа M_4X_3 показаны на рис. 10. Векторы трансляции элементарной ячейки кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры M_4X_3 , совпадают с векторами трансляции базисной кристаллической решетки со структурой $B1$; координаты атомов и вакансий в идеальной кубической сверхструктуре M_4X_3 приведены в табл. 8. Кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) упорядоченная фаза M_4X_3 образуется по каналу фазового перехода, включающему все три луча звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ (табл. 9).

Функция распределения, описывающая кубическую сверхструктуру M_4X_3 , имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_{10}/4)(\cos 2\pi x_1 + \cos 2\pi y_1 + \cos 2\pi z_1). \quad (18)$$

Координаты (x_1, y_1, z_1) базисной неметаллической ГЦК подрешетки совпадают с координатами кубической сверхструктуры M_4X_3 . Функция распределения (18) на узлах, принадлежащих разным позициям неметаллической подрешетки, принимает значения $n_1 = y - 3\eta_{10}/4$ и $n_2 = y + \eta_{10}/4$ (табл. 8). Параметры γ_{10} и $\varphi_{10}^{(j)}$ функции (18) приведены в табл. 9. Для полностью упорядоченной фазы M_4X_3 относительная стехиометрическая концентрация атомов внедрения y_{st} равна $3/4$. Эта же функция распределения (18) описывает кубическую (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуру замещения A_3B (типа Cu_3Au).

Элементарная ячейка тетрагональной (пр. гр. $I4/mmm$) сверхструктуры M_4X_3 показана на рис. 10b. Векторы трансляции элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 8. Канал перехода беспорядок-порядок $MX_y - M_4X_3$ (пр. гр. $I4/mmm$) включает один луч звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ и два луча звезды $\{\mathbf{k}_8\}$ (табл. 9).

Тетрагональная сверхструктура внедрения M_4X_3 описывается функцией распределения, которая зависит от двух параметров дальнего порядка η_{10} и η_8 :

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_{10}/4)\cos 2\pi z_1 - (\eta_8/2)\cos[\pi(2x_1 + z_1)]. \quad (19)$$

В соответствии с рис. 10b координаты (x_1, y_1, z_1) связаны с координатами этой сверхструктуры, указанными в табл. 8, следующими соотношениями $x_1 = x_t$, $y_1 = y_t$ и $z_1 = z_t/2$. На узлах неметаллической ГЦК подрешетки функция распределения (19) принимает три значения (табл. 8). Для полностью упорядоченной фазы $y_{st} = 3/4$.

Функция распределения (19) описывает также тетрагональную (пр. гр. $I4/mmm$) сверхструктуру замещения A_3B ; такую сверхструктуру имеют, например, Al_3Ti и Ni_3V .

Экспериментально сверхструктуры типа M_4X_3 в нестехиометрических соединениях MX_y со структурой $B1$ никогда не наблюдались. Согласно термодинамическим расчетам [1-6, 53], выполненным методом функционала параметров порядка, сверхструктуры типа M_4X_3 в нестехиометрических соединениях MX_y со структурой $B1$ не образуются.

Кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктура M_4X_3 является более высокосимметричной по сравнению с тетрагональной (пр. гр. $I4/mmm$) сверхструктурой M_4X_3 . Поэтому из симметричного анализа следует, что формально при понижении температуры возможна последовательность превращений “кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) упорядоченная фаза $M_4X_3 \rightarrow$ тетрагональная (пр. гр. $I4/mmm$) упорядоченная фаза M_4X_3 ”. Если экспериментально какая-либо упорядоченная фаза не обнаруживается, то последовательность превращений и без этой фазы остается верной.

5.2. Упорядочение в тригональной фазе ζ - Ta_4C_{3-x}

Высокая нестехиометрия неметаллической подрешетки характерна не только для кубических и гексагональных карбидов, но и для тригональных ζ - M_4C_{3-x} ($M_4C_{3-x}\square_{1+x}$, $0.20 < x < 0.56$) карбидов ванадия, ниобия и тантала. Большое содержание структурных вакансий \square в углеродной подрешетке нестехиометрических тригональных фаз ζ - M_4C_{3-x} , достигающее десятков ат.%, является предпосылкой их атомно-вакансионного упорядочения.

Первые исследования упорядочения в нестехиометрических фазах ζ - M_4C_{3-x} были выполнены на примере ζ -фазы карбида тантала [54-56].

В работах [57-59] образование ζ - $\text{Ta}_4\text{C}_{3-x}$ ошибочно рассматривалось как упорядочение на основе кубического карбида TaC_y . Но это превращение не является переходом беспорядок-порядок между неупорядоченным кубическим карбидом TaC_y и тригональным карбидом ζ - $\text{Ta}_4\text{C}_{3-x}$, так как кубическая симметрия базисной ГЦК металлической подрешетки неупорядоченного карбида TaC_y в карбиде ζ - $\text{Ta}_4\text{C}_{3-x}$ не сохраняется.

Неупорядоченные карбидные фазы ζ - M_4C_{3-x} ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) имеют тригональную (пр. гр. $R\bar{3}m$) структуру, в которой 12 атомов металла дважды занимают позиции $6(c)$, а узлы неметаллической подрешетки находятся в позициях $3(a)$, $3(b)$ и $6(c)$ с координатами $(0\ 0\ 0)$, $(0\ 0\ 1/2)$ и $(0\ 0\ \sim 5/12)$, соответственно (здесь и далее атомные координаты и параметры элементарной ячейки ζ -фаз указаны в гексагональных осях).

В фазах ζ - $\text{M}_4\text{C}_{3-x}\square_{1+x}$ даже при $x = 0$ четверть всех позиций неметаллической подрешетки вакантна. Атомы углерода полностью занимают позиции $6(c)$, оставшиеся атомы С и структурные вакансии размещаются на позициях $3(a)$ и $3(b)$. Размещение атомов С и вакансий \square по позициям $3(a)$ и $3(b)$ может быть статистическим или упорядоченным. При статистическом распределении атомы С с одинаковой вероятностью $(1-x)/2$ занимают позиции $3(a)$ и $3(b)$ неметаллической подрешетки. Упорядоченное распределение возможно в двух вариантах. В первом варианте атомы С с вероятностью $(1-x)$ занимают позиции $3(a)$, а позиции $3(b)$ вакантны. При таком упорядочении новые кристаллографические позиции не появляются, поэтому тригональная симметрия решетки сохраняется. Дифракционный рентгеновский и нейтронографический эксперимент [54-56] подтвердил первый вариант упорядочения. Согласно [54-56], другой вариант упорядочения, когда атомы С с вероятностью $(1-x)$ находятся в позициях $3(b)$, а вакансии – в позициях $3(a)$, не согласуется с экспериментом.

Элементарная ячейка неупорядоченной тригональной фазы ζ - $\text{Ta}_4\text{C}_{3-x}$, показанная на рис. 11(1) в гексагональных осях, содержит три формульные единицы $\text{Ta}_4\text{C}_{3-x}$. В неупорядоченном карбиде ζ - $\text{Ta}_4\text{C}_{3-x}$ атомы С и вакансии \square статистически, с одинаковой вероятностью $(1-x)/2$, занимают позиции $3(a)$ и $3(b)$ неметаллической подрешетки. Элементарная ячейка упорядоченной тригональной ζ -фазы карбида тантала тоже содержит три формульные единицы $\text{Ta}_4\text{C}_{3-x}$. Координаты атомов и вакансий в этой ячейке приведены в табл. 10. Состав идеальной ζ -фазы соответствует $\sim\text{TaC}_{0.67}$ ($\text{TaC}_{2/3}$) или $\text{Ta}_4\text{C}_{3-x}$ с $x = 1/3$. Атомы Та, занимающие позиции $6(c)$ с координатами $(0\ 0\ \sim 1/8)$ в плоскостях, перпендикулярных оси c элементарной ячейки, смещены к плоскостям углеродной подрешетки, образованным узлами $3(b)$, и от плоскостей углеродной подрешетки, образованных узлами $3(a)$ (рис. 11(2)). Наличие таких смещений косвенно указывает на разную заселенность атомами С позиций $3(a)$ и $3(b)$, т. е. на их возможное упорядочение.

Фаза ζ - $\text{Ta}_4\text{C}_{3-x}$ имеет плотноупакованную металлическую подрешетку, которая является переходной между ГПУ и ГЦК металлическими подрешетками гексагонального и кубического карбидов Ta_2C и TaC_y .

С учетом упорядоченного распределения атомов углерода C и вакансий \square по позициям $3(a)$ и $3(b)$ структурную формулу ζ -фазы можно представить в виде $\text{Ta}_4\text{C}_2\text{C}_{1-x}\square_{1+x}$. Если распределение атомов углерода и вакансий между позициями $3(a)$ и $3(b)$ описывается параметром дальнего порядка η , то идеальное упорядочение с параметром дальнего порядка $\eta_{\max} = 1$ достигается при $x = 0$, когда все позиции $3(a)$ заняты атомами C , а позиции $3(b)$ вакантны. При увеличении x , т. е. с ростом концентрации вакансий величина параметра η_{\max} уменьшается, так как вакансии появляются на позициях $3(a)$. Зависимость максимальной величины параметра дальнего порядка от состава ζ -фазы имеет вид $\eta_{\max}(x) = (1 - x)$. В неупорядоченной ζ -фазе на позициях $3(a)$ и $3(b)$ равновероятно размещены $3(1 - x)$ атомов C , поэтому относительная концентрация атомов углерода, участвующих в упорядочении, равна $(1 - x)/2$. С учетом этого функцию, описывающую распределение атомов C на узлах $3(a)$ и $3(b)$ неметаллической подрешетки тригональной ζ -фазы можно представить как

$$n(\mathbf{r}) = (1 - x)/2 + (\eta/2)\cos 6\pi z_h, \quad (20)$$

где $\mathbf{r} = (x_h, y_h, z_h)$ – узел неметаллической подрешетки, занимающий позицию $3(a)$ или $3(b)$. Функция распределения (20) представляет собой вероятность обнаружения атома углерода на узлах \mathbf{r} , относящихся к позициям $3(a)$ и $3(b)$ неметаллической подрешетки фазы ζ - $\text{Ta}_4\text{C}_{3-x}$. При максимальном дальнем порядке $\eta_{\max}(x) = (1 - x)$ функция (20) на всех узлах $3(a)$ принимает значение $(1 - x)$, а на узлах $3(b)$ эта же функция равна 0. Иначе говоря, при максимальном дальнем порядке вероятность обнаружения атома C на узлах $3(a)$ равна $(1 - x)$, а на узлах $3(b)$ равна 0. В отсутствие порядка, когда $\eta = 0$, функция распределения $n(\mathbf{r}) = (1 - x)/2$ на всех узлах $3(a)$ и $3(b)$ неметаллической подрешетки. Значения функции распределения (20) на узлах неметаллической подрешетки фазы ζ - $\text{Ta}_4\text{C}_{3-x}$ даны в табл. 10.

6. Сверхструктуры типа M_6X_5

В литературе больше всего сведений имеется по карбидным сверхструктурам M_6C_5 ($\text{M}_6\text{C}_5\square$), для которых $t = 3$. В сильно нестехиометрических кубических (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбидах MC_y переходных металлов пятой группы ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) с относительным содержанием углерода $0.79 \leq y \leq 0.88$ при температурах ниже 1300 К экспериментально наблюдается образование сверхструктур M_6C_5 , различающихся симметрией и распределением атомов C и вакансий \square по узлам решетки. Для упорядоченных нестехиометрических карбидов ванадия и ниобия в литературе предложены тригональные (пр. гр. $P3_1$ или $P3_112$) и моноклинные (пр. гр. $C2/m$, а

также $C2$ или $C2/c$) сверхструктуры M_6C_5 . В нестехиометрическом карбиде тантала TaC_y образуется несоразмерная упорядоченная фаза, близкая к типу M_6C_5 [60-62].

Последовательность фазовых превращений при образовании в нестехиометрических карбидах MC_y сверхструктур M_6C_5 обсуждалась в работе [63]. Однако после 2008 года появились исследования, в которых для упорядоченных фаз M_6X_5 (M_6C_5) предложены уточненные структуры с новыми пространственными группами. Эти результаты были обобщены авторами [64], которые пересмотрели последовательность превращений при образовании сверхструктур типа M_6X_5 в нестехиометрических соединениях MX_y со структурой $B1$. С учетом новых данных рассмотрим имеющиеся сведения по сверхструктурам типа M_6X_5 .

6.1. Тригональная сверхструктура M_6X_5

Образование аксиальной тригональной упорядоченной фазы V_6C_5 было установлено методами электронной дифракции, электронной микроскопии и ЯМР [65-67]. По симметрии эта сверхструктура принадлежит пространственной группе $P3_1$ или энантиоморфной пространственной группе $P3_2$. Авторы [68, 69] методом структурной нейтрографии уточнили структуру тригональной фазы V_6C_5 и показали, что она имеет пространственную группу $P3_12$. Позднее авторы [70] пересмотрели экспериментальные данные [65] по кристаллической структуре упорядоченного нестехиометрического карбида ванадия и показали, тригональная сверхструктура V_6C_5 имеет пространственную группу $P3_12$, а не $P3_1$.

Тригональные (пр. гр. $P3_12$ и $P3_1$) элементарные ячейки сверхструктуры M_6X_5 (M_6C_5) показаны на рис. 12. Координаты атомов и вакансий в идеальных тригональных (пр. гр. $P3_12$ и $P3_1$) сверхструктурах M_6X_5 приведены в табл. 11. Обе элементарные ячейки имеют одинаковые векторы трансляции (табл. 11). Элементарная ячейка сверхструктуры M_6X_5 с пространственной группой $P3_12$ смещена относительно тригональной (пр. гр. $P3_1$) ячейки на одну треть длины оси c_{tr} , т. е. на вектор $\mathbf{c}_{tr}/3 = \frac{2}{3}\langle 1 \bar{1} 1 \rangle_{B1}$.

Тригональные (пр. гр. $P3_12$ и $P3_1$) сверхструктуры M_6X_5 (M_6C_5) образуются по каналу фазового перехода, включающему 13 лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ трех звезд $\{\mathbf{k}_9\}$, $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_3\}$ (табл. 12).

Одинаковый канал перехода беспорядок-порядок, соответствующий тригональным (пр. гр. $P3_12$ и $P3_1$) сверхструктурам M_6X_5 , означает, что они описываются одной и той же функцией распределения, которая зависит от трех параметров дальнего порядка η_9 , η_4 и η_3 , соответствующих звездам $\{\mathbf{k}_9\}$, $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_3\}$:

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_9/6)\cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] - (\eta_4/6)\{\cos[4\pi(x_1 + y_1)/3] - (\sqrt{3}/3)\sin[4\pi(x_1 + y_1)/3] - (2\sqrt{3}/3)\sin[4\pi(x_1 - z_1)/3] + \cos[4\pi(y_1 + z_1)/3] + (\sqrt{3}/3)\sin[4\pi(y_1 + z_1)/3]\} - (\eta_3/6)\{\cos[\pi(x_1 - 5y_1 - 3z_1)/3] - (\sqrt{3}/3)\sin[\pi(x_1 - 5y_1 - 3z_1)/3] +$$

$$\begin{aligned}
& + (2\sqrt{3}/3)\sin[\pi(5x_1 + 3y_1 + z_1)/3] + \cos[\pi(3x_1 + y_1 - 5z_1)/3] + \\
& + (\sqrt{3}/3)\sin[\pi(3x_1 + y_1 - 5z_1)/3] \}. \tag{21}
\end{aligned}$$

В соответствии с рис. 12 координаты (x_1, y_1, z_1) связаны с координатами тригональной (пр. гр. $P3_112$) сверхструктуры M_6X_5 , указанными в табл. 11, следующими соотношениями $x_1 = x_{tr} - y_{tr}/2 + 2z_{tr} + 2/3$, $y_1 = x_{tr}/2 + y_{tr}/2 - 2z_{tr} - 5/6$ и $z_1 = -x_{tr}/2 + y_{tr} + 2z_{tr} - 1/2$. Параметры γ_s и $\varphi_s^{(j)}$ функции (21) приведены в табл. 12. Функция распределения (21), описывающая тригональные сверхструктуры M_6X_5 (M_6C_5), на узлах базисной неметаллической ГЦК подрешетки принимает четыре значения n_1, n_2, n_3 и n_4 (табл. 11). Это означает, что неметаллическая подрешетка неупорядоченного нестехиометрического соединения MX_y (MC_y) при описываемом упорядочении разбивается на четыре неэквивалентные подрешетки. Для идеальных сверхструктур M_6X_5 (M_6C_5) в функции распределения (21) величина y , т. е. относительное содержание атомов внедрения X , равна $5/6$.

Идентичность канала перехода и функции распределения означает, что для тригональной фазы M_6X_5 верна только одна из двух тригональных моделей структуры. Выбор в одной и той же решетке элементарной ячейки при выполнении обычных требований к ней (соответствие симметрии кристалла, максимальное число прямых углов в ячейке и минимальный объем) может быть произведён различными способами и неоднозначен [71]. Это приводит к тому, что в экспериментальных исследованиях один и тот же кристалл получает разные описания. Фактически требования к выбору элементарной ячейки сводятся к тому, чтобы она обладала наибольшей возможной симметрией. При одинаковом объеме ячеек это означает, что точечная группа симметрии выбранной элементарной ячейки должна включать максимальное число элементов (операций) симметрии.

Точечная группа симметрии 322 (D_3) тригональной (пр. гр. $P3_112$) сверхструктуры M_6X_5 включает шесть элементов симметрии $h_1, h_5, h_9, h_{13}, h_{17}$ и h_{21} , а в точечную группу 3 (C_3) тригональной (пр. гр. $P3_1$) сверхструктуры M_6C_5 входят три элемента h_1, h_5 и h_9 [1, 2, 31]. Таким образом, тригональная (пр. гр. $P3_112$) модель структуры фазы M_6X_5 является более высокосимметричной по сравнению с тригональной моделью фазы M_6X_5 с пространственной группой $P3_1$. Поэтому тригональная (пр. гр. $P3_112$) модель более верно описывает кристаллическую структуру упорядоченной фазы M_6X_5 ($M_6X_5\Box$), чем модель с пространственной группой $P3_1$. Это означает, что экспериментально определенные в [65-67, 72, 73] тригональные (пр. гр. $P3_1$) сверхструктуры M_6X_5 (M_6C_5), позднее описанные в обзорах [1-6, 26], на самом деле принадлежат к пространственной группе $P3_112$.

6.2. Моноклинная сверхструктура M_6X_5 : пространственная группа $C2/c$ или $C2'$?

Недавно методами структурной нейтронографии, рентгеновской и электронной дифракции исследован твердый раствор PdV_y бора в ГЦК палладии [74, 75]. Неупорядоченный твердый раствор PdV_y имеет базисную кубическую структуру $B1$. При изучении PdV_y авторы [74, 75] использовали аналогию с упорядоченными нестехиометрическими карбидами M_6C_5 [1, 2, 26, 34] и сделали вывод об образовании моноклинной (пр. гр. $C2/c$ ($C12/c1$)) сверхструктуры Pd_6V (M_6X). Моноклинной (пр. гр. $C2/c$) сверхструктуре Pd_6V соответствует инверсная сверхструктура M_6X_5 с такой же пространственной группой. Под инверсией в данном случае понимается инверсия заселенностей октаэдрических междоузлий (вакантное междоузлие заменяется на занятое неметаллическим атомом внедрения и наоборот).

В работах [76, 77] для инверсной моноклинной (пр. гр. $C2/c$) сверхструктуры M_6X_5 (M_6C_5) определен канал перехода беспорядок-порядок. Оказалось, что этот канал идентичен каналу перехода беспорядок-порядок, по которому образуется моноклинная сверхструктура M_6C_5 с пространственной группой $C2$. Рассмотрим, есть ли физическое различие между моноклинными сверхструктурами M_6X_5 (M_6C_5) с пространственными группами $C2/c$ и $C2$.

В верхней части рис. 13 показано положение элементарной ячейки моноклинной (пр. гр. $C2$) сверхструктуры M_6X_5 и контур элементарной ячейки моноклинной (пр. гр. $C2/c$) фазы M_6X_5 . В нижней части рис. 13 показано размещение атомов и вакансий в элементарной ячейке моноклинной (пр. гр. $C2/c$) фазы M_6X_5 ($M_6X_5\square$). В соответствии с рис. 13 начало координат $(0\ 0\ 0)_{C2/c}$ этой сверхструктуры имеет кубические координаты $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})_{B1}$, т. е. смещено относительно начала координат $(0\ 0\ 0)_{B1} \equiv (0\ 0\ 0)_{C2}$ моноклинной (пр. гр. $C2$) ячейки сверхструктуры M_6X_5 (M_6C_5) на вектор $\frac{1}{4}\langle\bar{2}\ 1\ \bar{1}\rangle_{B1}$. Координаты атомов и вакансий в идеальных моноклинных (пр. гр. $C2/c$ и $C2$) сверхструктурах M_6X_5 ($M_6X_5\square$) и векторы трансляции элементарных ячеек даны в табл. 13. Элементарные ячейки моноклинных сверхструктур включают 4 формульные единицы M_6X_5 и имеют одинаковый объем $V = 6 a_{B1}^3$.

Как видно из рис. 13, векторы трансляции элементарной ячейки моноклинной (пр. гр. $C2/c$) фазы M_6X_5 совпадают по длине и направлению с векторами трансляции моноклинной (пр. гр. $C2$) фазы M_6X_5 или являются их линейными комбинациями: $\mathbf{a}_{C2/c} = \mathbf{a}_{C2}$, $\mathbf{b}_{C2/c} = \mathbf{b}_{C2}$, $\mathbf{c}_{C2/c} = \mathbf{a}_{C2} + \mathbf{c}_{C2}$, причем объемы элементарных ячеек равны. Вследствие инвариантности детерминантов формулы (1) относительно сложения и вычитания строк сверхструктурные векторы обратной решетки моноклинной (пр. гр. $C2/c$) фазы M_6X_5 тоже совпадают или являются комбинациями векторов обратной решетки моноклинной (пр. гр. $C2$) фазы M_6X_5 : $\mathbf{a}_{C2/c}^* = \mathbf{a}_{C2}^* - \mathbf{c}_{C2}^* = \frac{1}{4}\langle 1\ \bar{1}\ \bar{3}\rangle$, $\mathbf{b}_{C2/c}^* = \mathbf{b}_{C2}^* = \frac{1}{3}\langle \bar{1}\ \bar{1}\ 0\rangle$ и $\mathbf{c}_{C2/c}^* = \mathbf{c}_{C2}^* = \frac{1}{4}\langle 1\ \bar{1}\ 1\rangle$. Моноклинные (пр. гр. $C2/c$ и $C2$) фазы M_6C_5 образуются по одному и тому же каналу перехода беспоря-

док-порядок, который включает 9 векторов, принадлежащих лифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_9\}$, нелифшицевским звездам $\{\mathbf{k}_4\}$, $\{\mathbf{k}_3\}$ и нелифшицевской 48-лучевой звезде $\{\mathbf{k}_0\}$ (табл. 12).

С учетом найденного канала перехода функция распределения атомов внедрения X (C) в моноклинных (пр. гр. $C2/c$ и $C2$) сверхструктурах M_6X_5 (M_6C_5) зависит от четырех параметров дальнего порядка η_9 , η_4 , η_3 и η_0 , соответствующих звездам $\{\mathbf{k}_9\}$, $\{\mathbf{k}_4\}$, $\{\mathbf{k}_3\}$ и $\{\mathbf{k}_0\}$, и имеет вид

$$\begin{aligned} n(x_1, y_1, z_1) = & y - (\eta_9/6)\cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] - \\ & - (\eta_4/12)\{\cos[4\pi(x_1 + y_1)/3] - (\sqrt{3})\sin[4\pi(x_1 + y_1)/3]\} - \\ & - (\eta_3/12)\{\cos[\pi(x_1 - 5y_1 - 3z_1)/3] - (\sqrt{3})\sin[\pi(x_1 - 5y_1 - 3z_1)/3]\} - \\ & - (\eta_0/12)\{3\cos[\pi(x_1 + 7y_1 + 9z_1)/6] - (\sqrt{3})\sin[\pi(x_1 + 7y_1 + 9z_1)/6] + \\ & + 3\cos[\pi(7x_1 + y_1 - 9z_1)/6] - (\sqrt{3})\sin[\pi(7x_1 + y_1 - 9z_1)/6]\}. \end{aligned} \quad (22)$$

В соответствии с рис. 13 координаты (x_1, y_1, z_1) неупорядоченной кубической структуры $B1$ связаны с координатами моноклинной (пр. гр. $C2/c$) сверхструктуры M_6X_5 (см. табл. 13) соотношениями $x_1 = x_m/2 + 3y_m/2 + 3z_m/2 - 1/2$, $y_1 = -x_m/2 + 3y_m/2 - 3z_m/2 + 1/4$ и $z_1 = -x_m + z_m - 1/4$. Функция распределения (22), описывающая моноклинные (пр. гр. $C2/c$ и $C2$) сверхструктуры M_6X_5 (M_6C_5), на всех узлах базисной неметаллической гцк подрешетки принимает пять разных значений n_1, n_2, n_3, n_4 и n_5 (табл. 13). Одинаковая функция распределения означает, что для фазы M_6X_5 верна только одна из двух моноклинных (пр. гр. $C2/c$ и $C2$) моделей структуры. Поскольку объем элементарных ячеек одинаков, то из двух элементарных ячеек следует выбрать ту, которая является более высокосимметричной.

Точечная группа симметрии $2/m$ (C_{2h}) моноклинной (пр. гр. $C2/c$) фазы M_6X_5 (M_6C_5) включает 4 элемента симметрии - повороты h_1, h_4, h_{25} и h_{28} , тогда как точечная группа симметрии 2 (C_2) моноклинной (пр. гр. $C2$) фазы M_6X_5 (M_6C_5) включает только два элемента симметрии h_1 и h_4 . Поэтому в сравнении с ней моноклинная (пр. гр. $C2/c$) модель структуры фазы M_6X_5 является более высокосимметричной. Таким образом, моноклинная (пр. гр. $C2/c$) модель более верно описывает кристаллическую структуру упорядоченной фазы M_6X_5 ($M_6X_5\Box$), чем модель с пространственной группой $C2$. Поэтому экспериментально определенные в работах [78-81] моноклинные (пр. гр. $C2$) сверхструктуры M_6X_5 (M_6C_5), описанные также в обзорах [1-6, 26], на самом деле принадлежат к пространственной группе $C2/c$.

6.3. Моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура M_6X_5

Элементарная ячейка моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры M_6X_5 (M_6C_5) включает две формульные единицы M_6X_5 (рис. 14). Векторы трансляции элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 14. Канал перехода беспорядок-порядок, связанный с образованием моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры M_6X_5 (M_6C_5), вклю-

чает пять неэквивалентных сверхструктурных векторов трех звезд $\{\mathbf{k}_9\}$, $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_3\}$ (табл. 12). С учетом этого функция распределения атомов углерода в моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуре M_6X_5 (M_6C_5) зависит от трех параметров дальнего порядка η_9 , η_4 и η_3 :

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_9/6)\cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] - (\eta_4/3)\cos[4\pi(x_1 + y_1)/3] - (\eta_3/3)\cos[\pi(x_1 - 5y_1 - 3z_1)/3]. \quad (23)$$

В соответствии с рис. 14 координаты (x_1, y_1, z_1) базисной неупорядоченной структуры $B1$ связаны с координатами моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры M_6X_5 , указанными в табл. 14, соотношениями $x_1 = x_m/2 + 3y_m/2 + z_m/2$, $y_1 = -x_m/2 + 3y_m/2 - z_m/2$ и $z_1 = -x_m + z_m$. Функция распределения (23) на всех узлах базисной неметаллической ГЦК подрешетки принимает такие же четыре значения (табл. 14), как и функция распределения (21), описывающая тригональную сверхструктуру M_6X_5 (см. табл. 11). Однако относительное расположение узлов четырех подрешеток в моноклинной (пр. гр. $C2/m$) упорядоченной структуре иное, чем в тригональной (пр. гр. $P3_112$) сверхструктуре M_6X_5 . Дальний порядок в распределении атомов углерода и вакансий в обсуждаемой моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуре M_6X_5 отличается также и от дальнего порядка в моноклинной (пр. гр. $C2/c$) сверхструктуре M_6X_5 .

Моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура типа M_6X_5 (M_6C_5) экспериментально наблюдалась в нестехиометрическом карбиде ниобия NbC_y [32, 33, 82-86]. Согласно [73], при затвердевании чугуна с высоким содержанием ванадия возникают дисперсные выделения упорядоченной фазы V_6C_5 , тоже имеющей моноклинную (пр. гр. $C2/m$) структуру.

6.4. Последовательность образования сверхструктур M_6X_5

Из выполненного симметричного анализа сверхструктур M_6X_5 (M_6C_5) следует, что при упорядочении нестехиометрических соединений MX_y (MC_y) с $y \approx 5/6$ образуются тригональная (пр. гр. № 151 - $P3_112$) и две моноклинные (пр. гр. № 12 - $C2/m$ и № 15 - $C2/c$) фазы M_6X_5 (M_6C_5). 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 $m\bar{3}m$ (O_h), которая включает 48 элементов симметрии h_1-h_{48} [1, 2, 30, 31].

Точечные группы симметрии тригональной (пр. гр. $P3_112$), моноклинной (пр. гр. $C2/c$) и моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктур M_6X_5 (M_6C_5) включают шесть ($h_1, h_5, h_9, h_{13}, h_{17}, h_{21}$), четыре (h_1, h_4, h_{25}, h_{28}) и четыре (h_1, h_4, h_{25}, h_{28}) элемента симметрии, соответственно, и являются подгруппами точечной группы симметрии базисной неупорядоченной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы MX_y (MC_y), поэтому переход от неупорядоченного соединения MX_y (MC_y) к любой из этих сверхструктур является фазовым превращением беспоря-

док-порядок. Образование рассмотренных сверхструктур M_6X_5 происходит с искажением симметрии по трем или четырем неприводимым представлениям. Это означает, что фазовые переходы $MX_y \rightarrow M_6X_5$ не удовлетворяют теоретико-групповому критерию Ландау для фазовых переходов второго рода и реализуется по механизму перехода первого рода.

Точечная группа симметрии $322 (D_3)$ тригональной (пр. гр. $P3_112$) сверхструктуры M_6X_5 включает шесть элементов симметрии $h_1, h_5, h_9, h_{13}, h_{17}$ и h_{21} , а в точечную группу $m\bar{3}m (O_h)$ базисной кубической неупорядоченной фазы MC_y входят 48 элементов h_1-h_{48} , поэтому вращательное (поворотное) понижение симметрии равно 8. Понижение трансляционной симметрии при переходе от высокосимметричной неупорядоченной фазы $MX_y (MC_y)$ к низкосимметричной тригональной сверхструктуре $M_6X_5 (M_6C_5)$ равно 4.5. Общее понижение симметрии есть произведение поворотного и трансляционного понижений симметрии. Поэтому в переходе “неупорядоченная нестехиометрическая кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фаза $MX_y \rightarrow$ упорядоченная тригональная (пр. гр. $P3_112$) фаза M_6X_5 ” общее понижение симметрии равно $N = 36$. Точечная группа симметрии $2/m (C_{2h})$ моноклинных (пр. гр. $C2/m$ и $C2/c$) упорядоченных фаз M_6X_5 включает 4 элемента симметрии h_1, h_4, h_{25} и h_{28} , поэтому при переходе беспорядок-порядок поворотное понижение симметрии равно 12. Понижение трансляционной симметрии при переходе от неупорядоченной фазы MX_y к моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуре M_6X_5 равно 3, а при переходе к моноклинной фазе M_6X_5 с пространственной группой $C2/c$ равно 6. Общее понижение симметрии в переходах беспорядок-порядок “ MX_y (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) $\rightarrow M_6X_5$ (пр. гр. $C2/m$)” и “ MX_y (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) $\rightarrow M_6X_5$ (пр. гр. $C2/c$)” равно 36 и 72, соответственно.

Что касается переходов между отдельными сверхструктурами $M_6X_5 (M_6C_5)$, то из соотношения элементов h_i ясно, что тригональная сверхструктура по симметрии не связана с моноклинными сверхструктурами M_6X_5 , так как ее точечная группа не является группой или подгруппой точечных групп моноклинных сверхструктур. Следовательно, переход между тригональной и любой из двух моноклинных фаз M_6X_5 не может быть превращением порядок-порядок, но возможен как полиморфное превращение.

Превращение порядок-порядок возможно только для моноклинных (пр. гр. $C2/m$ и $C2/c$) сверхструктур M_6X_5 . Поскольку точечные группы симметрии этих сверхструктур совпадают, то при переходе между ними вращательная (поворотная) симметрия не изменяется. Понижение трансляционной симметрии при переходе порядок-порядок равно отношению объемов элементарных ячеек низко- и высокосимметричной упорядоченных фаз или отношению числа узлов в элементарных ячейках этих фаз. Для обсуждаемых моноклинных (пр. гр. $C2/m$ и $C2/c$) сверхструктур $M_6X_5 (M_6C_5)$ понижение трансляционной симметрии, равное

2, будет происходить при переходе порядок-порядок “ M_6X_5 (пр. гр. $C2/m$) \rightarrow M_6X_5 (пр. гр. $C2/c$)”. С учетом этого превращение порядок-порядок “моноклинная (пр. гр. $C2/m$) фаза $M_6X_5 \rightarrow$ моноклинная (пр. гр. $C2/c$) фаза M_6X_5 ” происходит с общим понижением симметрии в 2 раза.

Таким образом, при понижении температуры возможны две последовательности превращений, связанных с фазами M_6X_5 (M_6C_5) (рис. 15). Первая последовательность “кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ моноклинная (пр. гр. $C2/m$) упорядоченная фаза $M_6X_5 \rightarrow$ моноклинная (пр. гр. $C2/c$) упорядоченная фаза M_6X_5 ” включает только превращения беспорядок-порядок и порядок-порядок, происходящие с понижением симметрии в 36 и в 2 раза, соответственно. Альтернативная ей последовательность “кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $MX_y \rightarrow$ тригональная (пр. гр. $P3_112$) упорядоченная фаза $M_6X_5 \rightarrow$ моноклинная (пр. гр. $C2/c$) фаза M_6X_5 ” включает превращение беспорядок-порядок, происходящее с понижением симметрии в 36 раз, и полиморфное превращение тригональной фазы в моноклинную. Судя по экспериментальным данным, более вероятно первая последовательность.

7. Кубические сверхструктуры типа M_8X_7

Элементарные ячейки кубических (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ и $P4_332$) сверхструктур типа M_8X_7 имеют одинаковые векторы трансляции, но относительное положение занятых и вакантных узлов в этих фазах M_8X_7 различно (рис. 16). Векторы трансляции элементарных ячеек и координаты атомов и вакансий в них приведены в табл. 15.

Канал фазового перехода, связанный с образованием кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сверхструктуры M_8X_7 , включает все лучи звезд $\{\mathbf{k}_{10}\}$ и $\{\mathbf{k}_9\}$ (табл. 16). Функция распределения атомов внедрения в кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазе типа M_8X_7 имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_{10}/8)(\cos 2\pi x_1 + \cos 2\pi y_1 + \cos 2\pi z_1) - (\eta_9/8)\{\cos[\pi(x_1 + y_1 + z_1)] + \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] + \cos[\pi(x_1 + y_1 - z_1)] + \cos[\pi(-x_1 + y_1 + z_1)]\} \quad (24)$$

и зависит от двух параметров дальнего порядка η_{10} и η_9 . В соответствии с рис. 16а координаты (x_1, y_1, z_1) базисной неупорядоченной структуры $B1$ связаны с координатами кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сверхструктуры M_8X_7 , указанными в табл. 15, следующими соотношениями $x_1 = 2x_{\text{cub}}$, $y_1 = 2y_{\text{cub}}$ и $z_1 = 2z_{\text{cub}}$. Значения функции (24) на узлах, принадлежащих разным позициям неметаллической подрешетки, приведены в табл. 15, а значения параметров γ_s и $\varphi_s^{(j)}$ этой функции даны в табл. 16. Эта же функция распределения (24) описывает кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сверхструктуру замещения A_7B (типа Pt_7Cu).

Кубическая (пр. гр. $P4_332$) сверхструктура M_8X_7 образуется по каналу перехода, включающему все лучи звезд $\{\mathbf{k}_9\}$, $\{\mathbf{k}_8\}$ и $\{\mathbf{k}_4\}$ с $\mu_4 = 1/4$ (табл. 16). Функция распределения, описывающая эту сверхструктуру, зависит от трех параметров дальнего порядка η_9 , η_8 и η_4 :

$$\begin{aligned} n(x_1, y_1, z_1) = & y - (\eta_9/16)\{\cos[\pi(x_1 + y_1 + z_1)] - \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] - \cos[\pi(x_1 + y_1 - z_1)] - \\ & - \cos[\pi(-x_1 + y_1 + z_1)]\} - (\eta_8/8)\{-\cos[\pi(2x_1 + z_1)] + \sin[\pi(2x_1 + z_1)] - \\ & - \cos[\pi(y_1 + 2z_1)] + \sin[\pi(y_1 + 2z_1)] - \cos[\pi(x_1 + 2y_1)] + \sin[\pi(x_1 + 2y_1)]\} - \\ & - (\eta_4/8)\{\cos[\pi(x_1 + y_1)] + \cos[\pi(x_1 + z_1)] + \cos[\pi(y_1 + z_1)] + \sin[\pi(x_1 - y_1)] - \\ & - \sin[\pi(x_1 - z_1)] + \sin[\pi(y_1 - z_1)]\}. \end{aligned} \quad (25)$$

Значения параметров γ_s и $\varphi_s^{(j)}$ функции (25) приведены в табл. 16. В соответствии с рис. 16b координаты (x_1, y_1, z_1) базисной неупорядоченной структуры $B1$ связаны с координатами кубической (пр. гр. $P4_332$) сверхструктуры M_8X_7 (см. табл. 15) соотношениями $x_1 = 2x_{\text{cub}} - 1/4$, $y_1 = 2y_{\text{cub}} - 1/4$ и $z_1 = 2z_{\text{cub}} - 1/4$. Вероятности заполнения узлов этих подрешеток атомами внедрения X , т. е. значения функции распределения (25), приведены в табл. 15. При рассмотрении упорядоченной неметаллической подрешетки неупорядоченного соединения MX_y разбивается на четыре неэквивалентные подрешетки.

Кубическую (пр. гр. $P4_332$) сверхструктуру типа M_8X_7 экспериментально наблюдали в карбиде ванадия VC_y [87-92] и в дисперсных выделениях карбида ванадия из чугуна [73].

В полностью упорядоченных кубических сверхструктурах типа M_8X_7 относительное содержание атомов внедрения в неметаллической подрешетке y_{st} равно $7/8$.

Кубические сверхструктуры M_8X_7 имеют элементарные ячейки одинакового объема $V = 8a_{B1}^3$, но точечная группа симметрии $432 (O)$ сверхструктуры M_8X_7 с пространственной группой $P4_332$ содержит 24 элемента симметрии h_1-h_{24} , а точечная группа симметрии $m\bar{3}m (O_h)$ кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сверхструктуры M_8X_7 включает 48 элементов h_1-h_{48} . Ясно, что из двух обсуждаемых кубических сверхструктур M_8X_7 низкосимметричной и, соответственно, низкотемпературной является сверхструктура с пространственной группой $P4_332$. Кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сверхструктура M_8X_7 является промежуточной между высокотемпературной неупорядоченной фазой MX_y и сверхструктурой M_8X_7 с пространственной группой $P4_332$. Последовательность возможных фазовых превращений, происходящих при понижении температуры и связанных с образованием сверхструктур M_8X_7 в соединении MX_y со структурой $B1$, имеет вид: “неупорядоченная нестехиометрическая кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фаза $MX_y \rightarrow$ упорядоченная кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фаза $M_8X_7 \rightarrow$ упорядоченная кубическая (пр. гр. $P4_332$) фаза M_8X_7 ”. В указанных переходах беспорядок-порядок и порядок-порядок общее понижение симметрии равно 8 и 2, соответственно.

8. Сверхструктуры низших гексагональных карбидов M_2C_y

Упорядочение низших нестехиометрических карбидов и нитридов $M_2X_y \equiv MX_{y/2}$ ($0.40 \leq y/2 \leq 0.50$) с базисной гексагональной структурой типа $L'3$ изучено гораздо меньше, чем упорядочение нестехиометрических соединений MX_y с базисной кубической структурой $B1$. При упорядочении низших гексагональных нестехиометрических соединений M_2X_y наиболее часто образуются сверхструктуры типа M_2X с разной симметрией. Подробное описание этих сверхструктур, сделанное на примере низшего карбида вольфрама W_2C , дано в монографии [93]. Далее они будут рассмотрены как типичные сверхструктуры M_2X с базисной гексагональной решеткой.

Низший карбид вольфрама W_2C_y входит в группу сильно нестехиометрических соединений внедрения и при температуре ~ 3000 К имеет область гомогенности от $WC_{0.34}$ до $WC_{0.52}$ [94]. При понижении температуры область гомогенности сужается. В литературе упоминаются неупорядоченная гексагональная (пр. гр. $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4)) фаза β - W_2C и три упорядоченные фазы низшего карбида вольфрама W_2C_y : орторомбическая β' - W_2C (пр. гр. № 60 - $Pbcn$ (D_{2h}^{14})) со структурой ζ - Fe_2N (Mo_2C), ромбоэдрическая β'' - W_2C (пр. гр. № 164 - $P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3)) со структурой $C6$ (анти- CdI_2) и тригональная ε - W_2C (пр. гр. № 162 - $P\bar{3}1m$ (D_{3d}^1)) со структурой ε - Fe_2N . Во всех модификациях карбида W_2C_y атомы вольфрама образуют гексагональную плотноупакованную металлическую подрешетку, в которой от 34 до 50 % октаэдрических междоузлий может быть занято атомами углерода С. В зависимости от того, как распределены атомы С и вакансии \square , низший карбид W_2C_y может быть неупорядоченным при высокой температуре или упорядоченным при низкой температуре.

Базисная фаза β - W_2C имеет гексагональную (пр. гр. $P6_3/mmc$) структуру $L'3$ с неупорядоченным размещением атомов С и структурных вакансий \square на позициях $2(a)$ неметаллической подрешетки. Элементарная ячейка фазы β - W_2C показана на рис. 17а. Объем $V_{L'3}$ элементарной ячейки карбида β - W_2C равен $(\sqrt{3}/2)a^2c$. В неупорядоченном карбиде β - W_2C со структурой $L'3$ решеткой 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 $[001]$ вдвое меньше, чем период c элементарной ячейки, т. е. $a_z = c/2$ (рис. 17а). Структурные векторы обратной решетки для базисной гексагональной решетки равны $\mathbf{b}_1 = \langle 1\ 0\ 0 \rangle$ и $\mathbf{b}_2 = \langle 0\ 1\ 0 \rangle$ в единицах $4\pi/(a\sqrt{3})$ и $\mathbf{b}_3 = \langle 0\ 0\ 1 \rangle$ в единицах $4\pi/c$.

8.1. Ромбоэдрическая сверхструктура β'' - W_2C

Элементарная ячейка ромбоэдрической (пр. гр. $P\bar{3}m1$) упорядоченной фазы $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ со структурой типа $C6$ показана на рис. 17*b*. Векторы трансляции этой элементарной ячейки совпадают с векторами трансляции элементарной ячейки неупорядоченной гексагональной фазы и равны $\mathbf{a}_{C6} = [100]_{L3}$, $\mathbf{b}_{C6} = [010]_{L3}$ и $\mathbf{c}_{C6} = [001]_{L3}$, поэтому объем элементарной ячейки ромбоэдрической фазы $V_{C6} = (\sqrt{3}/2)a^2c$ совпадает с объемом элементарной ячейки неупорядоченного карбида $\beta\text{-W}_2\text{C}$. Координаты атомов и вакансий в идеальной ромбоэдрической (пр. гр. $P\bar{3}m1$) фазе $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ приведены в табл. 17. Из сравнения неупорядоченного карбида $\beta\text{-W}_2\text{C}$ и ромбоэдрической фазы $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ (см. рис. 17) ясно, что в результате ромбоэдрического упорядочения позиции $2(a)$, статистически наполовину занятые атомами С, расщепляются на позиции $1(a)$ и $1(b)$, одна из которых занята атомом углерода, а другая вакантна.

Сверхструктура $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ образуется по каналу перехода беспорядок-порядок, включающему луч $\mathbf{k}_{17}^{(1)} = \mathbf{b}_3/2$ звезды $\{\mathbf{k}_{17}\}$ гексагональной решетки (нумерация и описание звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов гексагональной решетки и их лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ даны согласно с [30, 31]). Обратим внимание, что вектор $\mathbf{k}_{17}^{(1)} = \mathbf{b}_3/2 = (0\ 0\ 1/2)$ в единицах $4\pi/c$ или $(0\ 0\ 1)$ в единицах $2\pi/c$. В соответствии с этим функция распределения атомов углерода на узлах \mathbf{r} неметаллической подрешетки упорядоченной ромбоэдрической фазы $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ (WC_y) зависит от одного параметра дальнего порядка η_{17} и имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y + (\eta_{17}/2)\cos 2\pi z_1, \quad (26)$$

где $y \leq 0.5$ - относительное содержание углерода в карбиде $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ (WC_y); x_1, y_1, z_1 - координаты узлов \mathbf{r} неметаллической подрешетки базисной неупорядоченной гексагональной фазы. В соответствии с рис. 17*b* координаты (x_1, y_1, z_1) неупорядоченной гексагональной структуры $L'3$ связаны с координатами ромбоэдрической (пр. гр. $P\bar{3}m1$) сверхструктуры $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ (табл. 17) простыми соотношениями $x_1 = x_{C6}$, $y_1 = y_{C6}$ и $z_1 = z_{C6}$. Значения функции (26) на узлах неметаллической подрешетки ромбоэдрической сверхструктуры даны в табл. 17.

Заявление о существовании упорядоченной ромбоэдрической фазы $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ сделали авторы [95] без структурных доказательств со ссылкой на работу [96]. В ней методом электронной дифракции исследован карбид W_2C , полученный карбидизацией тонкой пленки металлического вольфрама. Авторы [96] на основе ограниченных данных, не рассматривая другие модели, предположили, что низший карбид $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ имеет ромбоэдрическую (пр. гр. $P\bar{3}m1$) структуру типа $C6$. По мнению [95], фаза $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ существует при температуре от 2300 до 1500 К. В работе [97] без каких-либо структурных доказательств сообщается, что фаза $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ была обнаружена в низшем карбиде вольфрама, полученном при температуре 2420-2520 К. Позднее существование ромбоэдрической фазы $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ никто не подтвердил.

8.2. Тригональная сверхструктура ε -W₂C

Тригональная (пр. гр. $P\bar{3}1m$) фаза ε -W₂C имеет элементарную ячейку (рис. 18) с объемом $V_\varepsilon = (3\sqrt{3}/2)a^2c$. Векторы трансляции элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней даны в табл. 17. Для тригональной сверхструктуры ε -W₂C в первой зоне Бриллюэна неупорядоченной неметаллической гексагональной подрешетки находятся три неэквивалентных сверхструктурных вектора, соответствующих лучу $\mathbf{k}_{17}^{(1)} = \mathbf{b}_3/2$ однолучевой лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{17}\}$ и двум 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 фазового перехода беспорядок-порядок, связанный с образованием тригональной упорядоченной фазы ε -W₂C, включает три сверхструктурных вектора $\mathbf{k}_{15}^{(1)}$, $\mathbf{k}_{15}^{(2)}$ и $\mathbf{k}_{17}^{(1)}$. Заметим, что вектор $\mathbf{b}_3/2 = (0\ 0\ 1/2)$ в единицах $4\pi/c$ или $(0\ 0\ 1)$ в единицах $2\pi/c$. При использовании единиц $2\pi/c$ векторы $\mathbf{k}_{17}^{(1)} = \mathbf{b}_3/2 = (0\ 0\ 1)$ и $\mathbf{k}_{15}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/3 + \mathbf{b}_3/2 = (1/3\ 1/3\ 1)$. С учетом этого функция распределения атомов углерода в упорядоченной тригональной фазе ε -W₂C_y (WC_y, $y \leq 0.5$) имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_{17}/6)\cos 2\pi z_1 + (2\eta_{15}/3)\cos[(2\pi/3)(x_1 + y_1 + 3z_1)]. \quad (27)$$

В соответствии с рис. 18 координаты (x_1, y_1, z_1) неупорядоченной гексагональной структуры $L/3$ связаны с координатами тригональной (пр. гр. $P\bar{3}1m$) сверхструктуры ε -W₂C (см. табл. 17) следующими соотношениями $x_1 = x_\varepsilon + y_\varepsilon$, $y_1 = -x_\varepsilon + 2y_\varepsilon$ и $z_1 = z_\varepsilon$. Найденная функция распределения (27) зависит от двух параметров дальнего порядка η_{17} и η_{15} , соответствующих звездам $\{\mathbf{k}_{17}\}$ и $\{\mathbf{k}_{15}\}$, и на узлах неметаллической подрешетки тригональной фазы ε -W₂C принимает четыре разных значения (табл. 17).

Тригональную (пр. гр. $P\bar{3}1m$) фазу ε -W₂C обнаружили в образцах W₂C, полученных твердофазным спеканием смесей W и C при температурах 2370-2670 К [98], 1920 К [99] и 2070 К [100], дуговой плавкой смесей вольфрама и углерода [101]. В работах [101-104] образцы W₂C измельчали и порошки отжигали в течение 100 час при температуре 1470 К. Нейтронографические измерения [103] и электронная дифракция [101] показали, что в отожженных порошках основной фазой является упорядоченный тригональный (пр. гр. $P\bar{3}1m$) карбид ε -W₂C со структурой типа ε -Fe₂N. Согласно [103], температура перехода беспорядок-порядок β -W₂C \leftrightarrow ε -W₂C зависит от содержания углерода в карбиде и меняется от 1920 до 2100 К. Авторы [105, 106] обнаружили, что неупорядоченный карбид β -W₂C переходит в тригональную упорядоченную фазу ε -W₂C при температуре ~ 2120 К; по мнению [106] фаза ε -W₂C термодинамически стабильна в интервале температур от 2120 до 1520 К.

Детальное нейтроно- и рентгенографическое изучение структуры низшего карбида вольфрама, полученного в разных условиях в области температур от ~ 3600 до 1370 К, выполнено в работах [100, 107-109]. Эксперимент показал, что низший карбид вольфрама W_2C термодинамически стабилен от температуры плавления ~ 3050 К до температуры 1370 К и в этой области температур не испытывает распада. По данным [100, 107-109] в интервале температур от ~ 2700 до 1370 К единственной упорядоченной фазой низшего карбида вольфрама W_2C является тригональная (пр. гр. $P\bar{3}1m$) фаза ε - W_2C .

8.3. Орторомбическая сверхструктура β' - W_2C

Элементарная ячейка орторомбической (пр. гр. $Pbcn$) упорядоченной фазы β' - W_2C со структурой типа ζ - Fe_2N показана на рис. 19. Объем элементарной ячейки орторомбической фазы равен $V_{orthorh} = (2\sqrt{3})a^2c$ и в четыре раза больше объема элементарной ячейки неупорядоченного карбида β - W_2C . Координаты атомов и вакансий в идеальной орторомбической (пр. гр. $Pbcn$) фазе β' - W_2C приведены в табл. 17.

Канал перехода беспорядок-порядок β - W_2C (пр. гр. $P6_3/mmc$) \rightarrow β' - W_2C (пр. гр. $Pbcn$) включает один сверхструктурный вектор $\mathbf{k}_{14}^{(3)} = -(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_3)/2$ звезды $\{\mathbf{k}_{14}\}$. Поскольку вектор $\mathbf{b}_3/2 = (0\ 0\ 1/2)$ в единицах $4\pi/c$ или $(0\ 0\ 1)$ в единицах $2\pi/c$, то при использовании единиц $2\pi/c$ вектор $\mathbf{k}_{14}^{(3)} = -(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_3)/2 = -(1/2\ 1/2\ -1)$. Функция распределения атомов углерода в орторомбической (пр. гр. $Pbcn$) фазе β' - W_2C имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y + (\eta_{14}/2)\cos\pi(x_1 + y_1 - 2z_1). \quad (28)$$

В соответствии с рис. 19 координаты (x_1, y_1, z_1) неупорядоченной гексагональной структуры $L3$ связаны с координатами орторомбической (пр. гр. $Pbcn$) сверхструктуры β' - W_2C , указанными в табл. 17, следующими соотношениями $x_1 = 2y_{orth} + z_{orth} - 1$, $y_1 = 2z_{orth} - 1/2$ и $z_1 = x_{orth}$. Функция распределения (28) на узлах, относящихся к разным позициям неметаллической подрешетки орторомбической сверхструктуры β' - W_2C , принимает два значения (табл. 17).

Предположение о существовании орторомбической фазы β' - W_2C высказали авторы [95]. В работах [110, 111] на рентгенограммах образцов W_2C ($WC_{0.50}$), отожженных при $T \leq 1270$ К, наблюдали дифракционные отражения орторомбической фазы β' - W_2C со структурой типа ζ - Fe_2N . После отжига образцов W_2C при 870 , 1070 и 1270 К в течение 3000 , 1500 и 750 час соответственно в них по-прежнему присутствовала упорядоченная орторомбическая (пр. гр. $Pbcn$) фаза β' - W_2C [111]. Нейтронографическое исследование [112] образцов W_2C ($WC_{0.50}$), отожженных в течение 600 час при температуре 1070 - 1270 К, подтвердило наличие упорядоченной орторомбической (пр. гр. $Pbcn$) фазы низшего карбида вольфрама.

Орторомбическую фазу β' -W₂C обнаружили также в работах [97, 102, 103, 113]. По нейтронографическим данным [102, 103] эта сверхструктура наблюдается в образцах W₂C только после отжига при $T < 1300$ К. С учетом результатов [97, 102, 103, 110-113] орторомбическая (пр. гр. *Pbcn*) модификация β' -W₂C существует при температуре ниже 1300 К.

8.4. Последовательность превращений беспорядок-порядок и порядок-порядок в W₂C_y

Для определения физически допустимой последовательности превращений беспорядок-порядок и порядок-порядок в W₂C_y при понижении температуры рассмотрим изменение симметрии при образовании разных сверхструктур.

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} из 24 элементов H_1 – H_{24} гексагональной группы *6/mmm* [1, 2, 30, 31], поэтому поворотное снижение симметрии равно 2. Понижение трансляционной симметрии равно отношению объемов элементарных ячеек упорядоченной и неупорядоченной фаз или отношению количества узлов в этих ячейках. Общее понижение симметрии N равно произведению поворотного понижения симметрии на понижение трансляционной симметрии. Поскольку объем элементарной ячейки при переходе из неупорядоченного состояния в упорядоченное не меняется, то понижение трансляционной симметрии равно 1, а общее понижение симметрии в предполагаемом превращении β -W₂C (пр. гр. *P6₃/mmc*) → β'' -W₂C (пр. гр. *P $\bar{3}m$ 1*) равно 2.

Точечная группа симметрии $\bar{3}m$ тригонального карбида ε -W₂C включает 12 элементов симметрии, поэтому поворотное снижение симметрии равно 2. При переходе от неупорядоченного карбида β -W₂C к тригональному карбиду ε -W₂C объем элементарной ячейки увеличивается в 3 раза. Общее понижение симметрии в переходе β -W₂C (пр. гр. *P6₃/mmc*) → ε -W₂C (пр. гр. *P $\bar{3}1m$*) равно 6.

Точечная группа симметрии *mmm* (*D_{2h}*) орторомбического карбида β' -W₂C включает 8 элементов симметрии H_i , поэтому поворотное снижение симметрии равно 3. Понижение трансляционной симметрии равно 4, а общее понижение симметрии в переходе β -W₂C (пр. гр. *P6₃/mmc*) → β' -W₂C (пр. гр. *Pbcn*) равно 12.

Изменение симметрии при образовании возможных орторомбической и ромбоэдрической фаз таково, что предложенная в [95] последовательность превращений “гексагональная неупорядоченная фаза β -W₂C → орторомбическая упорядоченная фаза β' -W₂C → ромбоэдрическая упорядоченная фаза β'' -W₂C” физически недопустима, так как при переходе β' -W₂C → β'' -W₂C 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 симметрии: гексагональная (пр. гр. $P6_3/mmc$) неупорядоченная фаза β - $W_2C \rightarrow$ ромбоэдрическая (пр. гр. $P\bar{3}m1$) упорядоченная фаза β'' - $W_2C \rightarrow$ тригональная (пр. гр. $P\bar{3}1m$) упорядоченная фаза ε - $W_2C \rightarrow$ орторомбическая (пр. гр. $Pbcn$) упорядоченная фаза β' - W_2C . 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.

Экспериментально в интервале температур от ~ 2700 до 1370 К единственной упорядоченной фазой низшего карбида вольфрама W_2C является тригональная (пр. гр. $P\bar{3}1m$) фаза ε - W_2C [107-109]. Существование в этом интервале температур ромбоэдрической (пр. гр. $P\bar{3}m1$) упорядоченной фазы β'' - W_2C не подтверждено. Следов упорядоченной орторомбической (пр. гр. $Pbcn$) фазы β' - W_2C после длительного отжига при 1370 К не обнаружено [100, 107-109]. Возможно, что переход от тригональной упорядоченной фазы ε - W_2C к орторомбической (пр. гр. $Pbcn$) упорядоченной фазе β' - W_2C происходит при температуре ниже 1370 К, что не противоречит физически допустимой последовательности фазовых превращений. Действительно, по данным [103, 111, 112] орторомбическая (пр. гр. $Pbcn$) фаза β' - W_2C со структурой ζ - Fe_2N наблюдается в образцах низшего карбида вольфрама, отожженных при температуре ниже 1300 К.

В итоге с учетом симметричного анализа и имеющихся экспериментальных данных [100, 103, 107-112] при понижении температуры в результате упорядочения низшего карбида вольфрама фазовые превращения происходят в следующей последовательности: гексагональная (пр. гр. $P6_3/mmc$) неупорядоченная фаза β - $W_2C \rightarrow$ тригональная (пр. гр. $P\bar{3}1m$) упорядоченная фаза ε - $W_2C \rightarrow$ орторомбическая (пр. гр. $Pbcn$) упорядоченная фаза β' - W_2C .

Расчеты электронного строения и энергетической стабильности неупорядоченной и трех возможных упорядоченных фаз низшего карбида вольфрама W_2C [114], выполненные неэмпирическим зонным методом FLAPW-GGA, согласуются с этой последовательностью превращений. Согласно [114], наиболее стабильными фазами являются тригональная ε - W_2C и орторомбическая β' - W_2C , энергии формирования которых (-0.04 и -0.02 эВ/форм.ед.) близки по величине. Ромбоэдрическая (пр. гр. $P\bar{3}m1$) упорядоченная фаза β'' - W_2C имеет

очень большую энергии формирования $+0.19$ эВ/форм. ед. и не может существовать. Энергия формирования неупорядоченного карбида β - W_2C близка к нулю и, следовательно, он при низкой температуре метастабилен. Действительно, неупорядоченный карбид β - W_2C термодинамически равновесен при температуре от ~ 2300 К вплоть до температуры плавления, а при температуре ниже 2000 - 2300 К испытывает превращение беспорядок-порядок.

9. Сверхструктуры нестехиометрических оксидов Ti_xO_z и V_xO_z с двойной дефектностью

Наряду с нестехиометрическими соединениями, имеющими одну дефектную подрешетку, известны нестехиометрические соединения, которые содержат до 10 - 15 ат.% структурных вакансий в двух подрешетках сразу. Это кубические монооксиды титана и ванадия Ti_xO_z и V_xO_z с базисной кристаллической структурой $B1$ [1, 2].

Упорядочение кубического монооксида титана TiO_y ($Ti_{x \blacksquare_{1-x}}O_{z \square_{1-z}}$, где $y = z/x$, \blacksquare и \square - вакансии в подрешетке металла и подрешетке кислорода, соответственно) изучено весьма подробно [115-125]. В монооксиде TiO_y в зависимости от состава и условий термообработки образуются упорядоченные фазы с кубической, тетрагональной, ромбической и моноклинной решетками. Разнообразие сверхструктур кубического монооксида титана TiO_y обусловлено наличием структурных вакансий в подрешетках титана и кислорода одновременно. Наиболее интересно упорядочение эквиаомного монооксида титана $Ti_{0.83}O_{0.83}$, в котором могут возникать моноклинная [116, 118, 120, 121, 124, 125] и кубическая [117, 126-128] сверхструктуры типа Ti_5O_5 . При образовании сверхструктуры Ti_5O_5 атомы Ti и металлические вакансии \blacksquare упорядочиваются в металлической ГЦК подрешетке, тогда как атомы кислорода O и неметаллические вакансии \square упорядочиваются на узлах неметаллической ГЦК подрешетки. Таким образом, в эквиаомном монооксиде титана реализуется упорядочение атомов двух сортов в двух разных, но однотипных решетках Изинга.

Оксиды ванадия, содержащие менее 50 - 55 ат.% кислорода, тоже обладают широкими областями гомогенности. Но в кубическом монооксиде ванадия VO_y ($V_{x \blacksquare_{1-x}}O_{z \square_{1-z}} \equiv V_xO_z$), несмотря на кажущееся подобие монооксиду титана TiO_y , обнаружена лишь одна упорядоченная фаза $V_{52}O_{64}$ [129-135]. Она имеет тетрагональную симметрию и образуется в области $VO_{1.2}$ - $VO_{1.3}$, т. е. в монооксиде, содержащем вакансии только в подрешетке ванадия. Структура этой фазы заметно отличается от структуры известных упорядоченных фаз монооксида титана TiO_y и структур других нестехиометрических соединений.

Нестехиометрические оксиды ванадия граничат с твердым раствором кислорода в ванадии $V(O)$, называемым β -фазой. В β -фазе атомы кислорода O и структурные вакансии \square образуют раствор замещения. Высокая концентрации вакансий в β -фазе служит предпосыл-

кой атомно-вакансионного упорядочения. При упорядочении β -фазы образуется γ -фаза - моноклинная сверхструктура субоксида ванадия $V_{14}O_6$ ($V_{14}O_6 \square_8$) [136-141].

9.1. Моноклинная сверхструктура Ti_5O_5

Элементарная ячейка моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры $Ti_5O_5 \equiv Ti_5 \blacksquare O_5 \square$ ($Ti_{10} \blacksquare_2 O_{10} \square_2$), образующейся в монооксиде титана $TiO_y \equiv Ti_x O_z$ с вакансиями в подрешетках титана и кислорода одновременно, показана на рис. 20. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы $Ti_5 \blacksquare O_5 \square$, векторы трансляции и координаты атомов и вакансий для этой ячейки приведены в табл. 18. Сверхструктура Ti_5O_5 образуется по каналу перехода, включающему пять векторов: луч $\mathbf{k}_{10}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$, два луча $\mathbf{k}_4^{(5)}$ и $\mathbf{k}_4^{(6)}$ звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с параметром $\mu_4 = 1/3$ и два луча $\mathbf{k}_1^{(7)}$ и $\mathbf{k}_1^{(8)}$ звезды $\{\mathbf{k}_1\}$ с параметрами $\mu_1^{(1)} = 1/3$ и $\mu_1^{(2)} = 1/6$.

Расчет [120,121] показал, что функция распределения атомов титана в моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуре монооксида титана $Ti_x O_z$ имеет вид

$$n_{Ti}(x_1, y_1, z_1) = x - (\eta_{10}/6)\cos 2\pi z_1 - (\eta_4/3)\cos[4\pi(x_1 + z_1)/3] - (\eta_1/3)\cos[2\pi(2x_1 - z_1)/3], \quad (29)$$

причем $\gamma_{10} = 1/6$, $\varphi_{10}^{(1)} = \pi$, $\gamma_4 = 1/6$, $\varphi_4^{(1)} = \pi$, $\varphi_4^{(2)} = -\pi$, $\gamma_1 = 1/6$, $\varphi_1^{(1)} = \pi$, $\varphi_1^{(2)} = -\pi$. Распределение атомов кислорода в моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуре монооксида титана $Ti_x O_z$ описывается функцией

$$n_O(x_1, y_1, z_1) = z + (\eta_{10}/6)\cos 2\pi z_1 - (\eta_4/3)\cos[4\pi(x_1 + z_1)/3] + (\eta_1/3)\cos[2\pi(2x_1 - z_1)/3] \quad (30)$$

с параметрами $\gamma_{10} = 1/6$, $\varphi_{10}^{(1)} = 0$, $\gamma_4 = 1/6$, $\varphi_4^{(1)} = \pi$, $\varphi_4^{(2)} = -\pi$, $\gamma_1 = 1/6$, $\varphi_1^{(1)} = 0$, $\varphi_1^{(2)} = 2\pi$.

В соответствии с рис. 20 координаты (x_1, y_1, z_1) неупорядоченной кубической структуры $B1$ связаны с координатами моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры Ti_5O_5 , указанными в табл. 18, следующими соотношениями $x_1 = x_m + z_m$, $y_1 = y_m$ и $z_1 = -x_m + 2z_m$. Полностью упорядоченное состояние монооксида титана достигается, когда все параметры дальнего порядка равны 1, т. е. $\eta_{10} = \eta_4 = \eta_1 = 1$. Как следует из функций распределения (29) и (30), в этом случае в металлической подрешетке относительная концентрация атомов титана $x = 5/6$ и в неметаллической подрешетке относительная концентрация атомов кислорода $z = 5/6$. Таким образом, стехиометрический состав идеальной моноклинной сверхструктуры можно представить как $Ti_{5/6}O_{5/6}$ ($Ti_{0.83}O_{0.83}$) или Ti_5O_5 ($Ti_5 \blacksquare O_5 \square$).

На узлах металлической подрешетки упорядоченного монооксида титана функция распределения (29) атомов Ti принимает четыре разных значения $n_{1(Ti)}$, $n_{2(Ti)}$, $n_{3(Ti)}$ и $n_{4(Ti)}$; функция распределения (30) атомов O принимает четыре подобные значения на узлах неметаллической подрешетки (табл. 18). Таким образом, при рассматриваемом упорядочении кубического монооксида титана каждая из упорядочивающихся подрешеток разбивается на

четыре неэквивалентные подрешетки. В случае равенства параметров дальнего порядка, функции распределения принимают только по два значения, и каждая из упорядочивающихся подрешеток разбивается только на две подрешетки. Как видно из рис. 20, взаимное расположение кислородных вакансий друг относительно друга точно такое же, как взаимное расположение титановых вакансий. Действительно, подрешетка кислородных вакансий смещена относительно подрешетки вакансий титана на вектор $\frac{1}{2}\langle 101 \rangle_{C2/m} \equiv \frac{1}{2}\langle 201 \rangle_{B1}$.

9.2. Кубическая сверхструктура Ti_5O_5

Кубическая упорядоченная фаза Ti_5O_5 без какого-либо экспериментального подтверждения упоминалась в 1968 году в одной из первых работ [117] по монооксиду титана. Согласно [117], кубическая фаза Ti_5O_5 существует в интервале температур 1250-1520 К, имеет утроенный период решетки по сравнению с периодом неупорядоченного монооксида титана и по симметрии принадлежит к одной из пространственных групп $Fm\bar{3}$, $F432$, $F\bar{4}3m$ или $Fm\bar{3}m$. В последующие десятилетия кубическая сверхструктура Ti_5O_5 ($Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$) не была найдена экспериментально, и даже её теоретическая модель так и не появилась. Лишь 2012-2013 годах был предложен метод моделирования [127, 128], который позволил создать модель кубической сверхструктуры Ti_5O_5 и подтвердить её реальность на основе экспериментальных данных по электронной дифракции [126, 128].

Элементарная ячейка кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры $Ti_5O_5 \equiv Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$ ($Ti_{90}\blacksquare_{18}O_{90}\blacksquare_{18}$) показана на рис. 21. Элементарная ячейка кубической сверхструктуры Ti_5O_5 имеет векторы трансляции $\mathbf{a}_{cub} = \langle 300 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{cub} = \langle 030 \rangle_{B1}$ и $\mathbf{c}_{cub} = \langle 003 \rangle_{B1}$, в соответствии с чем векторы обратной решетки равны $\mathbf{a}_1^* = \langle 001/3 \rangle$, $\mathbf{a}_2^* = \langle 01/30 \rangle$ и $\mathbf{a}_3^* = \langle 1/300 \rangle$. Элементарная ячейка содержит 18 формульных единиц $Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$, координаты атомов и вакансий в ячейке приведены в табл. 19. Канал перехода беспорядок-порядок, связанный с образованием кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5 , включает все лучи семи звезд $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_7\}$, $\{\mathbf{k}_{6(1)}\}$, $\{\mathbf{k}_{6(2)}\}$, $\{\mathbf{k}_{4(1)}\}$, $\{\mathbf{k}_{4(2)}\}$ и $\{\mathbf{k}_1\}$ - всего 75 сверхструктурных векторов (табл. 20).

Согласно [127, 128], в кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуре Ti_5O_5 в подрешетке титана соседние вакансии \blacksquare находятся на наибольших расстояниях a_{B1} и $(\sqrt{2})a_{B1}$ друг от друга. Функция распределения атомов Ti в базисной ГЦК решетке, найденная для такого размещения, имеет вид

$$n_{Ti}(x_1, y_1, z_1) = x + (\eta_{10}/6) \sum_{j \in \mathbf{k}_{10}} \cos(\mathbf{k}_{10}^{(j)} \mathbf{r}) - (\eta_7/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_7} \cos(\mathbf{k}_7^{(j)} \mathbf{r}) + (\eta_{6(1)}/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_{6(1)}} \cos(\mathbf{k}_{6(1)}^{(j)} \mathbf{r}) \\ - (\eta_{6(2)}/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_{6(2)}} \cos(\mathbf{k}_{6(2)}^{(j)} \mathbf{r}) + (\eta_{4(1)}/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_{4(1)}} \cos(\mathbf{k}_{4(1)}^{(j)} \mathbf{r}) + (\eta_{4(2)}/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_{4(2)}} \cos(\mathbf{k}_{4(2)}^{(j)} \mathbf{r})$$

$$- (\eta_1/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_1} \cos(\mathbf{k}_1^{(j)} \mathbf{r}). \quad (31)$$

В подрешетке кислорода кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5 соседние вакансии \square тоже находятся на наибольших расстояниях a_{B1} и $(\sqrt{2})a_{B1}$ друг от друга. Функция распределения атомов O на узлах базисной ГЦК кислородной подрешетки с этими вакантными узлами имеет вид

$$\begin{aligned} n_O(x_I, y_I, z_I) = & z - (\eta_{10}/6) \sum_{j \in \mathbf{k}_{10}} \cos(\mathbf{k}_{10}^{(j)} \mathbf{r}) - (\eta_7/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_7} \cos(\mathbf{k}_7^{(j)} \mathbf{r}) - (\eta_{6(1)}/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_{6(1)}} \cos(\mathbf{k}_{6(1)}^{(j)} \mathbf{r}) \\ & - (\eta_{6(2)}/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_{6(2)}} \cos(\mathbf{k}_{6(2)}^{(j)} \mathbf{r}) + (\eta_{4(1)}/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_{4(1)}} \cos(\mathbf{k}_{4(1)}^{(j)} \mathbf{r}) + (\eta_{4(2)}/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_{4(2)}} \cos(\mathbf{k}_{4(2)}^{(j)} \mathbf{r}) \\ & + (\eta_1/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_1} \cos(\mathbf{k}_1^{(j)} \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (32)$$

Функции распределения (31) и (32) рассчитаны по формуле (3), т. е. по усеченному каналу перехода, поэтому суммы $\sum_{j \in s} \cos(\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})$ в формулах (31) и (32) берутся только по нечетным

лучам нелифшицевских звезд (для лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ суммирование ведется по всем трем лучам). Значения параметров γ_s и $\varphi_s^{(j)}$ функций (31) и (32) приведены в табл. 20.

В соответствии с рис. 21 координаты (x_I, y_I, z_I) неупорядоченной структуры $B1$ связаны с координатами кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5 , указанными в табл. 19, следующими соотношениями $x_I = 3x_{cub}$, $y_I = 3y_{cub}$ и $z_I = 3z_{cub}$.

На узлах металлической подрешетки упорядоченного монооксида титана функции распределения (31) и (32) принимают по десять разных значений (табл. 19). Полностью упорядоченное состояние монооксида титана достигается, когда все параметры дальнего порядка равны 1. В этом случае в металлической подрешетке относительная концентрация атомов титана $x = 5/6$ и в неметаллической подрешетке относительная концентрация атомов кислорода $z = 5/6$. Стехиометрический состав идеальной кубической сверхструктуры можно представить как $Ti_{5/6}O_{5/6}$ ($Ti_{0.83}O_{0.83}$) или Ti_5O_5 ($Ti_{90}\blacksquare_{18}O_{90}\square_{18}$). При равенстве всех параметров дальнего порядка функции распределения принимают только по два значения и каждая из упорядочивающихся подрешеток разбивается только на две подрешетки.

Обратим внимание, что в идеальной полностью упорядоченной кубической сверхструктуре Ti_5O_5 ($Ti_{90}\blacksquare_{18}O_{90}\square_{18}$) взаимное расположение кислородных вакансий друг относительно друга точно такое же, как взаимное расположение титановых вакансий (рис. 21). Действительно, легко убедиться, что подрешетка вакансий титана смещена относительно подрешетки кислородных вакансий на вектор $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle_{Pm\bar{3}m} \equiv \frac{3}{2}\langle 111 \rangle_{B1}$.

9.3. Соотношение между моноклинной и кубической сверхструктурами Ti_5O_5

В неупорядоченном нестехиометрическом монооксиде титана $\text{TiO}_{1.0}$ ($\text{Ti}_{0.83}\text{O}_{0.83}$) с одинаковым количеством вакансий в подрешетках титана и кислорода наряду с известной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) упорядоченной фазой $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\blacksquare$ может образовываться кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) упорядоченная фаза такого же состава. Являются ли эти упорядоченные фазы альтернативными или же между ними возможен переход порядок-порядок?

Неупорядоченная кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фаза монооксида титана TiO_y (Ti_xO_z) имеет точечную группу $m\bar{3}m$, которая включает все 48 элементов симметрии h_1 - h_{48} группы полной симметрии куба. Точечные группы симметрии моноклинной (пр. гр. $C2/m$) и кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктур Ti_5O_5 включают четыре (h_1, h_4, h_{25}, h_{28}) и сорок восемь (h_1 - h_{48}) элементов симметрии [1, 2, 30, 31] и являются подгруппами точечной группы базисной неупорядоченной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы TiO_y (Ti_xO_z). Поэтому переход от неупорядоченного монооксида к любой из этих сверхструктур является превращением беспорядок-порядок.

Образование моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры Ti_5O_5 происходит по каналу перехода, включающему лучи лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ и двух нелифшицевских звезд $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_1\}$, которым соответствуют три параметра дальнего порядка. Образование кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5 происходит по каналу перехода, включающему лучи лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ и шести нелифшицевских звезд $\{\mathbf{k}_7\}$, $\{\mathbf{k}_{6(1)}\}$, $\{\mathbf{k}_{6(2)}\}$, $\{\mathbf{k}_{4(1)}\}$, $\{\mathbf{k}_{4(2)}\}$ и $\{\mathbf{k}_1\}$ (см. табл. 20). При искажении симметрии по нескольким звездам для оценки рода фазового превращения нужно рассматривать только критические параметры порядка, соответствующие нелифшицевским звездам. Для моноклинной и кубической сверхструктур Ti_5O_5 число критических параметров порядка больше единицы, поэтому фазовые переходы $\text{Ti}_x\text{O}_z \rightarrow \text{Ti}_5\text{O}_5$ не удовлетворяют теоретико-групповому критерию Ландау для фазовых переходов второго рода и реализуется по механизму перехода первого рода. Экспериментально первый род перехода беспорядок-порядок для моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры Ti_5O_5 подтверждается изменением периода a_{B1} базисной кристаллической решетки монооксида титана при упорядочении [120].

Что касается переходов между сверхструктурами Ti_5O_5 , то из соотношения элементов h_i ясно, что моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура по симметрии является подгруппой кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры, так как ее точечная группа является подгруппой точечной группы кубической сверхструктуры Ti_5O_5 . Об этом же свидетельствует изменение канала перехода, который для кубической сверхструктуры Ti_5O_5 включает лучи семи звезд $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_7\}$, $\{\mathbf{k}_{6(1)}\}$, $\{\mathbf{k}_{6(2)}\}$, $\{\mathbf{k}_{4(1)}\}$, $\{\mathbf{k}_{4(2)}\}$ и $\{\mathbf{k}_1\}$, а для моноклинной сверхструктуры – лучи только трех звезд $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_1\}$. Следовательно, переход между куби-

ческой и моноклинной фазами Ti_5O_5 является превращением порядок-порядок “кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) фаза $Ti_5O_5 \rightarrow$ моноклинная (пр. гр. $C2/m$) фаза Ti_5O_5 ”, которое сопровождается понижением вращательной (поворотной) симметрии в 12 раз. Кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктура Ti_5O_5 является высокотемпературной фазой по отношению к моноклинной сверхструктуре.

С учетом полученных результатов можно полагать, что в области гомогенности нестехиометрического кубического монооксида титана при понижении температуры последовательно реализуются превращения беспорядок-порядок и порядок-порядок: “кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченный монооксид $TiO_y (Ti_xO_z) \rightarrow$ кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктура $Ti_5O_5 \rightarrow$ моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура Ti_5O_5 ”.

9.4. Ромбические сверхструктуры Ti_3O_2 и Ti_2O_3

В работах [116, 124, 125] орторомбическую сверхструктуру с пространственной группой $Immm$ или $I222$ наблюдали в области $TiO_{0.7}-TiO_{0.9}$. Орторомбическая сверхструктура M_3X_2 ($M_3X_2\Box = M_{2t}X_{2t-1}$, где $t=1.5$), описанная в разделе 4.2, имеет стехиометрический состав, который является ближайшим к нижней границе области гомогенности кубического монооксида титана $TiO_{0.70} \equiv Ti_{0.97}O_{0.68}$. Известно, что максимальное значение параметра дальнего порядка зависит от состава упорядочивающегося соединения [1, 2, 5, 6]. При орторомбическом упорядочении монооксида титана $TiO_y = Ti_xO_z$ с $z/x \equiv y < 1$ по типу $M_3X_2\Box$ ($t = 1.5$) максимальная величина параметра дальнего порядка в кислородной подрешетке равна

$$\eta_4^{(O)\max}(z) = 2t(1-z) \equiv 3(1-z) \text{ при } t = 1.5. \quad (33)$$

Таким образом, даже на нижней границе области гомогенности монооксида $TiO_{0.70} \equiv Ti_{0.97}O_{0.68}$ ($y = 0.70, z = 0.68$) максимальная величина параметра дальнего порядка в упорядоченной фазе не достигает единицы. Орторомбическая (пр. гр. $Immm$) сверхструктура Ti_3O_2 (M_3X_2) образуется по каналу перехода, приведенному в табл. 5, имеет элементарную ячейку, показанную на рис. 7, и описывается функцией распределения

$$n_O(x_1, y_1, z_1) = z - (2\eta_4^{(O)}/3)\{\cos[4\pi(x_1 + y_1)/3]\}. \quad (34)$$

Векторы трансляции этой элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 6. На узлах кислородной подрешетки функция распределения (34) принимает два значения: $n_{1(O)} = z - 2\eta_4^{(O)}/3$ на позициях $2(a)$ и $n_{2(O)} = z + \eta_4^{(O)}/3$ на позициях $4(g)$. Легко видеть, что для $1 > z > (2t-1)/2t$ значение $n_{2(O)}$ всегда равно 1, а значение $n_{1(O)} \geq (3z-2)$ всегда меньше единицы. Это означает, что в упорядоченной орторомбической фазе монооксида TiO_y ($y < 1$) атомы кислорода занимают все позиции $4(g)$, тогда как позиции $2(a)$ вакантны с вероятностью $P = 1 - n_1$, т. е. частично, с вероятностью n_1 , заняты атомами O.

Упорядоченную орторомбическую (пр. гр. *Immm*) фазу Ti_3O_2 нужно отличать от гексагональной (пр. гр. *P6/mmm*) фазы $TiO_{0.5}$ (или Ti_3O_2), которая не является сверхструктурой кубического монооксида TiO_y . Стехиометрический состав Ti_3O_2 этой сверхструктуры не входит в область гомогенности кубического монооксида титана и поэтому не реализуется. Образуется только частично упорядоченная орторомбическая фаза типа Ti_3O_2 .

Согласно [117], орторомбическая фаза номинального состава $TiO_{1.20}$ образуется на основе неупорядоченной кубической фазы TiO_y со структурой *B1* в области $TiO_{1.00}$ – $TiO_{1.20}$ и принадлежит пространственной группе *Immm*, *Imm2* или *I222*. Сверхструктура, предложенная в [117], имеет такие же симметрию и ячейку Браве, как описанная в разделе 4.2 орторомбическая сверхструктура M_3X_2 , но упорядочены в ней атомы титана Ti и вакансии \blacksquare подрешетки титана, тогда как неметаллическая ГЦК подрешетка полностью занята атомами кислорода. Таким образом, упорядоченную орторомбическую фазу, предложенную в [117], можно представить как сверхструктуру $M_2\blacksquare X_3$, инверсную по отношению к сверхструктуре M_3X_2 . Действительно, в работе [122] показано, что упорядочение монооксида титана TiO_y с $y < 1.0$ и $y > 1.0$ можно описать с помощью сверхструктур Ti_3O_2 и $Ti_2\blacksquare O_3$, имеющих ромбическую симметрию и упорядоченное распределение атомов кислорода O и кислородных вакансий \square (при $y < 1.0$) или атомов титана Ti и титановых вакансий \blacksquare (при $y > 1.0$).

Орторомбическая (пр. гр. *Immm*) сверхструктура $Ti_2\blacksquare O_3$ ($Ti_{2t-1}\blacksquare O_{2t}$, где $t = 1.5$) образуется по каналу перехода беспорядок-порядок, который включает лучи $\mathbf{k}_4^{(1)}$ и $\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}$ нелифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с параметром $\mu_4 = 1/3$. Элементарная ячейка упорядоченной орторомбической (пр. гр. *Immm*) фазы $Ti_2\blacksquare O_3$ монооксида TiO_y с $y > 1$ (рис. 22) является инверсной по отношению к элементарной ячейке ромбической сверхструктуры M_3X_2 (Ti_3O_2) (рис. 7) и может быть получена заменой узлов металлической подрешетки на узлы неметаллической подрешетки. Векторы трансляции и координаты атомов и вакансий в элементарной ячейке фазы $Ti_2\blacksquare O_3$ даны в табл. 21. Функция распределения атомов титана Ti по узлам подрешетки титана орторомбической сверхструктуры $Ti_2\blacksquare O_3$ монооксида Ti_xO_z имеет вид

$$n_{Ti}(x_1, y_1, z_1) = x - (2\eta_4^{(Ti)}/3)\{\cos[4\pi(x_1 + y_1)/3]\}. \quad (35)$$

При упорядочении в металлической подрешетке монооксида титана Ti_xO_z , в котором $1 > x > (2t - 1)/2t$ и $y \equiv z/x > 1$, максимальная величина параметра дальнего порядка равна

$$\eta_4^{(Ti)\max}(x) = 2t(1 - x) \equiv 3(1 - x) \text{ при } t = 1.5. \quad (36)$$

На верхней границе области гомогенности монооксида TiO_y ($y \approx 1.28$, $x \approx 0.77$) максимальная величина параметра $\eta_4^{(Ti)}$ в упорядоченной фазе Ti_2O_3 не превышает 0.70. На узлах металлической подрешетки функция распределения (36) принимает два значения: $n_{1(Ti)}$ на по-

зиях $2(c)$ и $n_{2(\text{Ti})}$ на позициях $4(h)$ (табл. 21). При максимальной степени дальнего порядка и $1 > x > (2t - 1)/2t$ значение $n_{2(\text{Ti})}$ всегда равно 1, а значение $x \geq n_{1(\text{Ti})} \geq 3x - 2$ и всегда меньше единицы. Это значит, что в упорядоченной ромбической фазе монооксида TiO_y ($y > 1$) атомы Ti занимают все позиции $4(h)$, а позиции $2(c)$ вакантны с вероятностью $P = 1 - n_{1(\text{Ti})}$.

Сверхструктуру $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$ следует отличать от тригональной фазы Ti_2O_3 , которая не является упорядоченной фазой монооксида титана TiO_y .

9.5. Тетрагональная сверхструктура Ti_4O_5

Элементарная ячейка тетрагональной (пр. гр. $I4/m$) сверхструктуры $\text{Ti}_4\blacksquare\text{O}_5$ монооксида $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z$ с $y \equiv z/x > 1$ показана на рис. 23. Такую упорядоченную фазу наблюдали в работе [125]. Векторы трансляции и координаты атомов и вакансий в элементарной ячейке этой фазы приведены в табл. 21. Тетрагональная (пр. гр. $I4/m$) сверхструктура Ti_4O_5 образуется по каналу перехода беспорядок-порядок, который включает четыре луча $\mathbf{k}_1^{(1)}$, $\mathbf{k}_1^{(2)} = -\mathbf{k}_1^{(1)}$, $\mathbf{k}_1^{(13)}$ и $\mathbf{k}_1^{(14)} = -\mathbf{k}_1^{(13)}$ нелифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_1\}$ с параметрами $\mu_1^{(1)} = 2/5$ и $\mu_1^{(2)} = 1/5$.

Функция распределения атомов титана Ti по узлам подрешетки титана тетрагональной сверхструктуры $\text{Ti}_4\blacksquare\text{O}_5$ ($\text{Ti}_{2t-1}\blacksquare\text{O}_{2t}$, где $t = 2.5$) монооксида Ti_xO_z имеет вид

$$n_{\text{Ti}}(x_1, y_1, z_1) = x - (2\eta_1^{(\text{Ti})}/5)\{\cos[4\pi(x_1 + 2y_1)/5] + \cos[4\pi(2x_1 - y_1)/5]\}. \quad (37)$$

В соответствии с рис. 23 координаты (x_1, y_1, z_1) неупорядоченной кубической структуры $B1$ связаны с координатами тетрагональной (пр. гр. $I4/m$) сверхструктуры Ti_4O_5 , указанными в табл. 21, следующими соотношениями $x_1 = 3x_t/2 - y_t/2$, $y_1 = x_t/2 + 3y_t/2$ и $z_1 = z_m$. На всех узлах металлической подрешетки функция (37) принимает два значения (табл. 21).

9.6. Тетрагональная сверхструктура $\text{V}_{52}\text{O}_{64}$

Особенностью структуры упорядоченной фазы $\text{V}_{52}\text{O}_{64}$ является то, что 4 атома ванадия из 52 расположены в тетраэдрических междуузлиях базисной кубической решетки. Это несвойственно нестехиометрическим соединениям MX_y со структурой $B1$, в которых атомы металла M занимают позиции $4(a)$ с координатами $(0\ 0\ 0)$, а неметаллические атомы X занимают позиции $4(b)$ с координатами $(1/2\ 1/2\ 1/2)$. Позиции $4(b)$ находятся в октаэдрическом окружении узлов металлической подрешетки, а позиции $4(a)$ - в октаэдрическом окружении узлов неметаллической подрешетки. Тетраэдрические междуузлия, т. е. кристаллографические позиции $8(c)$ с координатами $(1/4\ 1/4\ 1/4)$, в неупорядоченных нестехиометрических соединениях со структурой $B1$ всегда пусты. Во всех известных сверхструктурах нестехиометрических соединений со структурой $B1$ атомы и вакансии перераспределяются только по позициям $4(b)$ (или $4(a)$) базисной неупорядоченной решетки. Структура же фазы

$V_{52}O_{64}$ такова, что при упорядочении атомы V распределяются по двум разным подрешеткам: по узлам базисной металлической ГЦК подрешетки и по части узлов кубической подрешетки, образуемой тетраэдрическими междуузлиями. В связи с особенностями строения сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ была изучена кристаллическая структура неупорядоченного нестехиометрического монооксида ванадия [135, 142]. Согласно [135, 142], не-упорядоченный монооксид VO_y имеет кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру, но это структура типа $D0_3$, а не общепринятая структура типа $B1$. Это принципиально отличает упорядочение в монооксиде VO_y от упорядочения в монооксиде титана $Ti_{0.83}O_{0.83}$, в котором атомы двух сортов (Ti и O) упорядочиваются в двух однотипных базисных ГЦК подрешетках.

Положение элементарной ячейки идеальной тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ в кубической решетке со структурой $D0_3$ показано на рис. 24. Векторы трансляции и координаты атомов и вакансий для этой ячейки приведены в табл. 22. Сверхструктура $V_{52}O_{64}$ образуется по каналу перехода беспорядок-порядок, который включает лучи $\mathbf{k}_{10}^{(2)}$ и $\mathbf{k}_{10}^{(3)}$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$, четыре луча $\mathbf{k}_4^{(1)}$, $\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}$, $\mathbf{k}_4^{(3)}$, $\mathbf{k}_4^{(4)} = -\mathbf{k}_4^{(3)}$ 12-лучевой звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с параметром $\mu_4 = 1/4$, восемь лучей $\mathbf{k}_3^{(1)}$, $\mathbf{k}_3^{(2)} = -\mathbf{k}_3^{(1)}$, $\mathbf{k}_3^{(3)}$, $\mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)}$, $\mathbf{k}_3^{(5)}$, $\mathbf{k}_3^{(6)} = -\mathbf{k}_3^{(5)}$, $\mathbf{k}_3^{(7)}$ и $\mathbf{k}_3^{(8)} = -\mathbf{k}_3^{(7)}$ 24-лучевой звезды $\{\mathbf{k}_3\}$ с параметром $\mu_3 = 1/8$, а также восемь лучей $\mathbf{k}_2^{(1)} = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \mu_2\mathbf{b}_3$, $\mathbf{k}_2^{(2)} = -\mathbf{k}_2^{(1)}$, $\mathbf{k}_2^{(3)}$, $\mathbf{k}_2^{(4)} = -\mathbf{k}_2^{(3)}$, $\mathbf{k}_2^{(5)}$, $\mathbf{k}_2^{(6)} = -\mathbf{k}_2^{(5)}$, $\mathbf{k}_2^{(7)}$ и $\mathbf{k}_2^{(8)} = -\mathbf{k}_2^{(7)}$ 24-лучевой звезды $\{\mathbf{k}_2\}$ с параметрами $\mu_2 = 1/4$ и $\mu_1 = 3/8$.

При образовании сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ перераспределение атомов ванадия происходит по двум решеткам Изинга. Найдем функцию распределения $n_V^{(1)}$ атомов V в решетке Изинга, образованной четвертью из 128 тетраэдрических узлов (c) базисной кубической структуры $D0_3$: в тетрагональной сверхструктуре $V_{52}O_{64}$ это четыре узла, находящиеся в позиции (a) (табл. 22, рис. 24). Распределение атомов V в этой решетке связано с лучами звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$. В неупорядоченном состоянии доля тетраэдрических узлов, занятых атомами V, равна 0, т. е. $x = 0$. В соответствии с этим функция распределения атомов V в решетке Изинга, образованной четвертью тетраэдрическими узлами базисной структуры $D0_3$, равна

$$n_{V(1)}(x_1, y_1, z_1) = -(\eta_{10}/2)(\sin 2\pi x_1 + \sin 2\pi y_1) \quad (38)$$

и на узлах $4(a)$ сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ принимает одно значение $n_{1(V(1))} = \eta_{10}$.

Распределение атомов V во второй решетке Изинга, образованной октаэдрическими узлами (a) базисной структуры $D0_3$, связано с лучами трех звезд $\{\mathbf{k}_4\}$, $\{\mathbf{k}_3\}$ и $\{\mathbf{k}_2\}$. К этой решетке сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ относятся 64 узла, находящиеся в четырех шестнадцатикратных позициях (f) и (h) (табл. 22). При образовании в оксиде V_xO_z (VO_y) сверхструктуры

$V_{52}O_{64}$ часть атомов ванадия переходит из второй решетки Изинга в первую решетку Изинга, поэтому параметр порядка η_{10} тоже присутствует в функции распределение атомов V во второй решетке Изинга. С учетом числа узлов обеих решеток в первой решетке оказывается $4\eta_{10}$ атомов ванадия, а во второй решетке число атомов ванадия уменьшается от $64x$ до $(64x - 4\eta_{10})$. Относительная доля узлов второй решетки, занятых атомами V, уменьшается от x до $(x - \eta_{10}/16)$. В соответствии с этим и каналом перехода функция распределения $n_{V(2)}(\mathbf{r})$ атомов ванадия во второй решетке Изинга имеет вид

$$\begin{aligned} n_{V(2)}(x_I, y_I, z_I) = & (x - \eta_{10}/16) + (\eta_4/4)\{\sin[\pi(x_I+y_I)] - \cos[\pi(x_I-y_I)]\} - \\ & - (\eta_3/8)\{(\sqrt{2})\sin[\pi(x_I+3y_I+2z_I)/2] + \cos[\pi(x_I-3y_I-2z_I)/2] - \sin[\pi(x_I-3y_I-2z_I)/2] - \\ & - \cos[\pi(-x_I+3y_I-2z_I)/2] - \sin[\pi(-x_I+3y_I-2z_I)/2] - (\sqrt{2})\sin[\pi(-x_I-3y_I+2z_I)/2]\} - \\ & - (\eta_2/8)\{\cos[\pi(x_I+y_I+2z_I)/2] + \sin[\pi(x_I+y_I+2z_I)/2] - (\sqrt{2})\cos[\pi(x_I-y_I-2z_I)/2] - \\ & - (\sqrt{2})\cos[\pi(-x_I+y_I-2z_I)/2] - \cos[\pi(-x_I-y_I+2z_I)/2] + \sin[\pi(-x_I-y_I+2z_I)/2]\} \end{aligned} \quad (39)$$

и зависит от четырех параметра дальнего порядка η_{10} , η_4 , η_3 и η_2 . В соответствии с рис. 24 координаты (x_I, y_I, z_I) неупорядоченной кубической структуры $D0_3$ связаны с координатами тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) сверхструктуры $V_{52}O_{64}$, указанными в табл. 22, следующими соотношениями $x_I = 2x_t+2y_t-3/4$, $y_I = -2x_t+2y_t+5/4$ и $z_I = 2z_t$.

В идеальной упорядоченной фазе с параметрами порядка $\eta_4 = \eta_3 = \eta_2 = 1$ величина $(x - \eta_{10}/16) = 3/4$, поэтому при $\eta_{10} = 1$ относительная доля узлов, занятых атомами V в двух упорядочивающихся подрешетках, равна $x = 13/16$. Иначе говоря, в полностью упорядоченной тетрагональной фазе относительная стехиометрическая концентрация атомов ванадия есть $x_{st} = 13/16$. Функция распределения (39) атомов V на узлах упорядоченной металлической подрешетки тетрагональной сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ с произвольной степенью порядка принимает четыре различных значения $n_{1(V(2))}$, $n_{2(V(2))}$, $n_{3(V(2))}$ и $n_{4(V(2))}$ (табл. 22). Эти значения функции (39) на позициях 16(h) и 16(f) металлической подрешетки зависят от всех четырех параметров дальнего порядка η_{10} , η_4 , η_3 и η_2 , тогда как на тетраэдрических позициях 4(a) значение $n_{1(V(1))}$ функции распределения (38) зависит только от параметра η_{10} (табл. 22).

Искажение симметрии по нескольким неприводимым представлениям и наличие в канале перехода лучей нелифшицевских звезд означает, что фазовый переход “VO_y (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) \rightarrow $V_{52}O_{64}$ (пр. гр. $I4_1/amd$)” не удовлетворяет теоретико-групповому критерию Ландау для переходов второго рода и реализуется по механизму перехода первого рода.

Точечная группа симметрии $4/mmm$ (D_{4h}) тетрагональной сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ включает 16 элементов симметрии $h_1 - h_4$, $h_{13} - h_{16}$, $h_{25} - h_{28}$, $h_{37} - h_{40}$, из 48 элементов h_1-h_{48} точечной группы $m\bar{3}m$ (O_h) базисной кубической неупорядоченной фазы VO_y, поэтому по-

воротное снижение симметрии равно 3. Понижение трансляционной симметрии равно отношению объемов элементарных ячеек упорядоченной и неупорядоченной фаз и в данном случае равно 16. С учетом этого в переходе “неупорядоченный кубический монооксид VO_y (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) \rightarrow упорядоченная тетрагональная фаза $\text{V}_{52}\text{O}_{64}$ (пр. гр. $I4_1/amd$)” общее понижение симметрии $N = 48$.

9.7. Моноклинная сверхструктура V_{14}O_6

Моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура V_{14}O_6 образуется при упорядочении твердого раствора кислорода в ванадии $\beta\text{-V}(\text{O})$. Твердый раствор $\beta\text{-V}(\text{O})$ имеет объемно-центрированную тетрагональную (ОЦТ) решетку с пространственной группой $I4/mmm$. ОЦТ решетка с периодами a и c имеет обратную решетку со структурными векторами $\mathbf{b}_1 = \langle 0 \ \pi/a \ \pi/c \rangle$, $\mathbf{b}_2 = \langle \pi/a \ 0 \ \pi/c \rangle$ и $\mathbf{b}_3 = \langle \pi/a \ \pi/a \ 0 \rangle$ [30, 31]. Положение элементарной ячейки идеальной сверхструктуры V_{14}O_6 в базисной тетрагональной решетке показано на рис. 25. Векторы трансляции элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней даны в табл. 23.

Сверхструктура V_{14}O_6 образуется по каналу перехода беспорядок-порядок, включающему по два луча трех нелифшицевских 8-лучевых звезд $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$, $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$ и $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$ типа $\{\mathbf{k}_1\}$. Для звезды $\{\mathbf{k}_1\}$ обратной ОЦТ решетки вектор-представитель имеет вид $\mathbf{k}_1^{(1)} = \nu\mathbf{b}_2 + \mu(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)$. Звезды, которым принадлежат сверхструктурные векторы, различаются только длиной лучей, т. е. численными значениями параметров ν и μ . Звезда $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$ имеет параметры $\nu_1 = 2/7$ и $\mu_1 = -1/7$, для звезды $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$ $\nu_2 = 1/7$ и $\mu_2 = 3/7$, для звезды $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$ $\nu_3 = 4/7$ и $\mu_3 = -2/7$. В канал перехода входят два луча $\mathbf{k}_{1-1}^{(1)} = 2\mathbf{b}_2/7 - (\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/7 = [1/7 \ 0 \ 3/7]$ и $\mathbf{k}_{1-1}^{(2)} = -\mathbf{k}_{1-1}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$, два луча $\mathbf{k}_{1-2}^{(1)} = \mathbf{b}_2/7 + 3(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/7 = [4/7 \ 0 \ -2/7]$ и $\mathbf{k}_{1-2}^{(2)} = -\mathbf{k}_{1-2}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$ и два луча $\mathbf{k}_{1-3}^{(1)} = 4\mathbf{b}_2/7 - 2(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/7 = [2/7 \ 0 \ 6/7]$ и $\mathbf{k}_{1-3}^{(2)} = -\mathbf{k}_{1-3}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$. Наличие в канале перехода лучей нескольких нелифшицевских звезд однозначно указывает на первый род обсуждаемого фазового перехода “ $\beta\text{-V}(\text{O})$ (пр. гр. $I4/mmm$) \rightarrow γ -фаза V_{14}O_6 (пр. гр. $C2/m$)”.

Функция распределения атомов кислорода в моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуре V_{14}O_6 с любой степенью порядка имеет вид

$$n_{\text{O}}(x_1, y_1, z_1) = y + \frac{\eta_{1-1}}{7 \cos(3\pi/7)} \cos[2\pi(x_1 + 3z_1)/7] - \frac{\eta_{1-2}}{7 \cos(2\pi/7)} \cos[2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] + \frac{\eta_{1-3}}{7 \cos(\pi/7)} \cos[2\pi(2x_1 + 6z_1)/7]. \quad (40)$$

В соответствии с рис. 25 координаты (x_1, y_1, z_1) базисной неупорядоченной объемно-центрированной структуры связаны с координатами моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры

$V_{14}O_6$, указанными в табл. 23, соотношениями $x_I = 3x_m + z_m$, $y_I = y_m$ и $z_I = -x_m + 2z_m$. При произвольной величине параметров дальнего порядка функция распределения (40) принимает четыре разных значения (табл. 23).

Точечная группа симметрии $2/m (C_{2h})$ моноклинной сверхструктуры $V_{14}O_6$ включает 4 элемента симметрии h_1, h_4, h_{25} и h_{28} , а в точечную группу $4/mmm (D_{4h})$ базисной тетрагональной неупорядоченной β -фазы $V(O)$ входят 16 элементов $h_1-h_4, h_{13}-h_{16}, h_{25}-h_{28}$ и $h_{37}-h_{40}$ [30, 31], поэтому поворотное снижение симметрии равно 4. При переходе от неупорядоченной β -фазы к моноклинному субоксиду $V_{14}O_6$ объем элементарной ячейки увеличивается в 7 раз, поэтому снижение трансляционной симметрии равно 7, а общее понижение симметрии в переходе “ β - $V(O)$ (пр. гр. $I4/mmm$) \rightarrow γ -фаза $V_{14}O_6$ (пр. гр. $C2/m$)” равно 28.

10. Заключение

Наиболее характерной особенностью сильно нестехиометрических соединений является высокая концентрация структурных вакансий, которая может изменяться от нуля до нескольких десятков атомных процентов на нижней границе области гомогенности. Большая концентрация вакансий является предпосылкой для беспорядка или порядка в распределении атомов и вакансий в структуре нестехиометрических соединений. Отклонения от статистического (неупорядоченного) распределения атомов и вакансий сказываются на кристаллической структуре этих соединений в появлении ближнего или дальнего порядка. Ближний порядок характеризует только радиальное распределение атомов, т. е. флуктуации концентрации атомов в разных координационных сферах. Дальний порядок включает в себя как радиальное, так и угловое распределение и позволяет определить, атом какого сорта находится в том или ином узле кристаллической решетки.

Выполненный обзор показывает, что атомно-вакансионное упорядочение сильно нестехиометрических соединений внедрения является распространенным явлением, хотя сверхструктуры многих нестехиометрических соединений до сих пор не определены.

Сверхструктуры нестехиометрических соединений более разнообразны, чем сверхструктуры твердых растворов замещения (сплавов), и часто более сложны. Действительно, в нестехиометрических соединениях, например, в кубических монооксидах титана и ванадия, упорядочение может одновременно происходить в нескольких подрешетках неупорядоченной базисной структуры.

Изменения свойств сильно нестехиометрических соединений при упорядочении по величине сравнимы с изменениями этих же свойств при изменении состава нестехиометрического соединения в пределах области гомогенности упорядоченной фазы. Таким образом,

изменение состава сильно нестехиометрических соединений и перераспределение атомов и вакансий в их кристаллической решетке являются двумя равноправными путями регулирования свойств этих веществ. Это является дополнительным стимулом к изучению сверхструктур нестехиометрических соединений.

Работа поддержана проектом РФФИ № 13-03-00077а.

Список литературы

1. Gusev A.I., Rempel A.A., Magerl A.J. *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides* (Berlin - Heidelberg - New-York: Springer, 2001). 607 pp.
2. Гусев А.И. *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле* (Москва: Наука-Физматлит, 2007). 856 с.
3. Gusev A.I., Rempel A.A. *Phys. stat. sol.(a)* **163** 273-304 (1997)
4. Gusev A.I., Rempel A.A. In: *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides* / Eds. Y. G. Gogotsi and R.A. Andrievski. (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999). P.47-64.
5. Гусев А.И. *УФН* **170** 3-40 (2000)
6. Гусев А.И., Ремпель А.А. *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле* (Екатеринбург: УрО РАН, 2001). 580 с.
7. *Problems of Nonstoichiometry* / Ed. A. Rabenau. (Amsterdam: North-Holland Publ., 1970). 292 pp.
8. Richter J.B. *Anfängsgründen der Stöchiometrie oder Messkunst chemischer Elementen*. Bd.1 (Breslau, 1792), Bd.2 (Breslau, 1794).
9. Курнаков Н.С. *Избранные труды* (Москва: Наука, 1960).
10. Parthe E., Yvon K. *Acta Crystallogr.* В **26** 153-163 (1970)
11. Гусев А.И., Ремпель А.А. *Термодинамика структурных вакансий в нестехиометрических фазах внедрения* (Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987). 114 с.
12. Гусев А.И., Ремпель А.А. *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях* (Москва: Наука, 1988). 308 с.
13. Гусев А.И. *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений* (Москва: Наука, 1991). 286 с.
14. Ремпель А.А. *Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения* (Екатеринбург: УИФ "Наука", 1992). 232 с.
15. Gusev A.I., Rempel A.A. *Phys. stat. sol.(b)* **131** 43-51 (1985)
16. Gusev A.I., Rempel A.A. *Phys. stat. sol.(b)* **140** 335-346 (1987)
17. Gusev A.I. *Philosoph. Mag.* В **60** 307-324 (1989)
18. Новотный Г., Бенезовский Ф. В сб.: *Металловедение. Структура и свойства сталей и сплавов. Металлиды: Новые методы исследования* / Материалы симпозиума по металлургии и металловедению, посвященного 100-летию открытия Д.К.Черновым полиморфизма железа (14-189 мая 1968 г.) (Москва: Наука, 1971). С.315-323.
19. De Novion C.H., Maurice V. *J. Physique Colloq. (France)* **38** C7-211 - C7-220 (1977)

20. Хаенко Б.В. *Порошковая металлургия* № 1 71-74 (1978)
21. Хаенко Б.В. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **15** 1952-1960 (1979)
22. De Novion C.H., Landesman J.P. *Pure and Appl. Chem.* **57** 1391-1402 (1985)
23. De Novion C.H., Veuneu B., Priem T., Lorenzelli N., Finel A. In: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* / Ed. R. Freer (Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 1990). P.329-355.
24. Липатников В.Н., Гусев А.И. *Упорядочение в карбидах титана и ванадия* (Екатеринбург: УрО РАН, 2000). 265 с.
25. Gusev A.I. *Phys. stat. sol.(b)* **163** 17-54 (1991)
26. Gusev A.I., Rempel A.A. *Phys. stat. sol.(a)* **135** 15-58 (1993)
27. Ремпель А.А. *УФН* **166** 33-62 (1996)
28. Гусев А.И. *Успехи химии* **71** 507-532 (2002)
29. Липатников В.Н. *Успехи химии* **74** 768-796 (2005)
30. Ковалев О.В. *Неприводимые представления пространственных групп* (Киев: Наукова думка, 1961). 155 с.
31. Ковалев О.В. *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп* (Москва: Наука, 1986). 368 с.
32. Гусев А.И., Ремпель А.А. *ФТТ* **26** 3622-3627 (1984)
33. Gusev A.I., Rempel A.A. *Phys. stat. sol.(a)* **93** 71-80 (1986)
34. Gusev A.I., Rempel A.A. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** 5011-5025 (1987)
35. Найш В.Е., Сыромятников В.Н. *Кристаллография* **21** 1085-1092 (1976)
36. Хачатурян А.Г. *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука, 1974). 384 с.
37. Липатников В.Н., Коттар А., Зуева Л.В., Гусев А.И. *ФТТ* **40** 1332-1340 (1998)
38. Goretzki H. *Phys. stat. sol.* **20** K141-K143 (1967)
39. Каримов И., Эм В.Т., Хидиров И., Латергаус И.С. *Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук* № 4, 81-83 (1979)
40. Арбузов М.П., Голуб С.Я., Хаенко Б.В. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **13** 1779-1782 (1977)
41. Christensen A.N., Alamo A., Landesman J.P. *Acta Crystallogr. C* **41** 1009-1011(1985)
42. Delmas C., Ménétrier M., Croguennec L., Levasseur S., Pérès J.P., Pouillier C., Prado G., Fournès L., Weill F. *Intern. J. Inorg. Mater.* **1** 11-19 (1999)
43. Peres J.P., Weil F., Delmas C. *Solid State Ionics* **116** 19-27 (1999)
44. Arroyo y de Dompablo M.E., Ceder G. *J. Power Sources* **119-121** 654-657 (2003)

45. Arai H., Okada S., Ohtsuka H., Ichimura M., Yamaki J. *Solid State Ionics* **80** 261-269 (1995)
46. Pickering I.J., Lewandowski J.T., Jacobson A.J., Goldstone J.A. *Solid State Ionics* **53-56** 405-412 (1992)
47. Reimers J.N., Li W., Dahn J.R. *Phys. Rev. B* **47** 8486-8493 (1993)
48. Гусев А.И. *Письма в ЖЭТФ* **79** 183-189 (2004)
49. Peres J.P., Demourgues A., Delmas C. *Solid State Ionics* **111** 135-144 (1998)
50. Гусев А.И. *Письма в ЖЭТФ* **91** 130-135 (2010)
51. Гусев А.И. *ФТТ* **52** 1804-1808 (2010)
52. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика* (Москва: Наука, 1976). Ч.1. 584 с.
53. Гусев А.И. *ФТТ* **32** 2752-2761 (1990)
54. Гусев А.И., Липатников В.Н. *Письма в ЖЭТФ* **82** 320-325 (2005)
55. Липатников В.Н., Гусев А.И. *ФТТ* **48** 1546-1557 (2006)
56. Gusev A.I., Kurlov A.S., Lipatnikov V.N. *J. Solid State Chem.* **180** 3234-3246 (2007)
57. Мархасев Б.И., Пиоро Н.И., Клюгвант В.В., Пилиповский Ю.Л., Шаматов Ю.М., Гешко Е.И. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **19** 1997 (1983)
58. Мархасев Б.И., Пиоро Н.И., Клюгвант В.В., Пилиповский Ю.Л., Шаматов Ю.М., Гешко Е.И. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **18** 2001 (1982)
59. Мархасев Б.И., Клюгвант В.В., Пилиповский Ю.Л., Шаматов Ю.М., Джамаров С.С., Гешко Е.И. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **20** 1652 (1984)
60. Gusev A.I., Rempel A.A., Lipatnikov V.N. *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 8277-8293 (1996)
61. Ремпель А.А., Липатников В.Н., Гусев А.И. *Доклады АН СССР* **310** 878-882 (1990)
62. Гусев А.И., Ремпель А.А., Липатников В.Н. *ФТТ* **33** 2298-2305 (1991)
63. Гусев А.И. *ЖЭТФ* **136** 486-504 (2009)
64. Gusev A.I., Kurlov A.S. In: *Niobium: Chemical Properties, Applications and Environmental Effects* / Eds. M. Segers and T. Peeters (New York: Nova Sciences Publ., 2013). P.61-98.
65. Venables J.D., Kahn D., Lye R.G. *Philosoph. Mag.* **18** 177-192 (1968)
66. Venables J.D., Lye R.G. *Philosoph. Mag.* **19** 565-582 (1969)
67. Kahn D., Lye R.G. *Bull. Amer. Phys. Soc.* **14** 332-333 (1969)
68. Каримов И., Файзуллаев Ф., Каланов М., Эмиралиев А., Рахимов А.С., Слепой Л., Полищук В.С. *Доклады АН Узб. ССР* № 2, 32-33 (1976)
69. Каримов И., Файзуллаев Ф., Каланов М., Эмиралиев А., Полищук В.С. *Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук* № 4, 87-88 (1978)
70. Cenzual K., Gelato L.M., Penzo M., Parthé E. *Acta Crystallogr. B* **47** 433-439 (1991)

71. Вайнштейн Б.К. *Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии / Современная кристаллография* (Москва: Наука, 1979). Т.1. С.182-222.
72. Lipatnikov V.N., Lengauer W., Ettmayer P., Keil E., Groboth G., Kny E. *J. Alloys Comp.* **261** 192-197 (1997)
73. Kesri R., Hamar-Thibault S. *Acta Met.* **36** 149-166 (1988)
74. Berger T.G. *Phase Transformations in Interstitial Pd-B Alloys / Dissertation an der Universität Stuttgart* (Stuttgart: Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart und Max-Planck-Institut für Metallforschung, 2005). 107 pp.
75. Berger T.G., A. Leineweber A., Mittemeijer E.J., Sarbu C., Duppel V., Fischer P. *Ztschr. Kristallographie* **221** 450-463 (2006)
76. Гусев А.И. *ЖЭТФ* **140** 112-122 (2011)
77. Гусев А.И. *ФТТ* **53** 1582-1588(2011)
78. Billingham J., Bell P.S., Lewis M.H. *Philosoph. Mag.* **25** 661-671 (1972)
79. Billingham J., Bell P. S., Lewis M. H. *Acta Crystallogr. A* **28** 602 (1972)
80. Hiraga K. *Philosoph. Mag.* **27** 1301-1312 (1973)
81. Каримов И., Файзуллаев Ф., Каланов М., Эмираниев А., Полищук В.С. *Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук № 4*, 74-77 (1976)
82. Ремпель А.А., Гусев А.И. *Упорядочение в нестехиометрическом монокарбиде ниобия* (Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1983). 68 с.
83. Ремпель А.А., Гусев А.И., Зубков В.Г., Швейкин Г.П. *Доклады АН СССР* **275** 883-887 (1984)
84. Ремпель А.А., Гусев А.И. *Кристаллография* **30** 1112-1115 (1985)
85. Rempel A.A., Gusev A.I., Belyaev M.Yu. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** 5655-5666 (1987)
86. Хаенко Б.В., Сивак О.П. *Кристаллография* **35** 1110-1115 (1990)
87. De Novion C.H., Lorenzelli N., Costa P. *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris B* **263** 775-778 (1966)
88. Алямовский С.И., Гельд П.В., Швейкин Г.П., Щетников Е.Н. *ЖНХ* **13** 895-897 (1968)
89. Henfrey A.W., Fender B.E.F. *Acta Crystallogr. B* **26** 1882-1883 (1970)
90. Athanassiadis T., Lorenzelli N., de Novion C.H. *Ann. Chim. France* **12** 129-142 (1987)
91. Rafaja D., Lengauer W., Ettmayer P., Lipatnikov V.N. *J. Alloys Comp.* **269** 60-62 (1998)
92. Lipatnikov V.N., Gusev A.I., Ettmayer P., Lengauer W. *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 163-184 (1999)
93. Kurlov A.S., Gusev A.I. *Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals* (Cham-Heidelberg-New York-Dordrecht-London: Springer, 2013). 256 pp.
94. Курлов А.С., Гусев А.И. *Успехи химии* **75** 687-708 (2006)

95. Rudy E., Windisch S. *J. Amer. Ceram. Soc.* **50** 272-273 (1967)
96. Буторина Л.Н., Пинскер З.Г. *Кристаллография* **5** 585-588 (1960)
97. Morton N., James B.W., Wostenholm G.H., Hepburn D.C.B. *J. Less-Common Metals* **29** 423-426 (1972)
98. Yvon K., Nowotny H., Benesovsky F. *Monatsh. Chemie* **99** 726-729 (1968)
99. Harsta A., Rundqvist S., Thomas J.O. *Acta Chem. Scand. A* **32** 891-892 (1978)
100. Гусев А.И., Курлов А.С. *Письма в ЖЭТФ* **85** 40-45 (2007)
101. Lönnberg B., Lundström T., Tellgren R. *J. Less-Common Metals* **120** 239-245 (1986)
102. Dubois J., Epicier T., Esnouf C., Fantozzi G., Convert P. *Acta Metallurg.* **36** 1891-1901 (1988)
103. Epicier T., Dubois J., Esnouf C., Fantozzi G., Convert P. *Acta Metallurg.* **36** 1903-1921 (1988)
104. Epicier T., Dubois J., Esnouf C., Fantozzi G. *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. II* **297** 215-218 (1983)
105. Kublii V.Z., Velikanova T. Ya., Khaenko B.V. *Металлофизика и новейш. технолог.* **21** 26-28 (1999)
106. Кублий В.З., Великанова Т.Я. *Порошковая металлургия* № 11-12, 101-116 (2004)
107. Курлов А.С., Гусев А.И. *Докл. Акад. наук* **417** 616-623 (2007)
108. Курлов А.С., Гусев А.И. *ЖЭТФ* **132** 812-826 (2007)
109. Kurlov A.S., Gusev A.I. *Phys. Rev. B* **76** Paper 174115. P.174115-01 – 174115-16 (2007)
110. Телегус В.С., Гладышевский Е.И., Крипякевич П.И. *Кристаллография* **12** 936-939 (1967)
111. Телегус В.С., Кузьма Ю.Б., Марко М.А. *Порошковая металлургия* № 11, 56-63 (1971)
112. Нозик Ю.З., Липин Ю.В., Кувалдин Б.В. *Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. техн. наук* № 6, 30-33(1968)
113. Кублий В.З., Великанова Т.Я., Гнитецкий О.А., Маховицкая С.И. *Порошковая металлургия* № 3-4, 46-53 (2000)
114. Суетин Д.В., Шейн И.Р., Курлов А.С., Гусев А.И., Ивановский А.Л. *ФТТ* **50** 1366-1372 (2008)
115. Andersson S., Collen B., Kuylenstierna U., Magneli A. *Acta Chem. Scand.* **11** 1641–1647 (1957)
116. Watanabe D., Castles J.R., Jostsons A., Malin A.S. *Nature* **210** 934-936 (1966)
117. Hilti E. *Naturwissenschaften* **55** 130-131 (1968)
118. Hilti E., Laves F. *Naturwissenschaften* **55** 131-132 (1968)
119. Terauchi H., Cohen J.B., Reed T.B. *Acta Crystallogr. A* **34** 556-561 (1978)
120. Валеева А.А., Ремпель А.А., Гусев А.И. *Письма в ЖЭТФ* **71** 675–681 (2000)
121. Валеева А.А., Ремпель А.А., Гусев А.И. *Неорганические материалы* **37** 716–727 (2001)

122. Гусев А.И. *Письма в ЖЭТФ* **74** 96-100 (2001)
123. Валеева А.А., Г. Танг, А.И. Гусев, А.А. Ремпель А.А. *Письма в ЖЭТФ* **77** 28-33 (2003)
124. Watanabe D., Castles J.R., Jostsons A., Malin A.S. *Acta Crystallogr.* **23** 307-313 (1967)
125. Watanabe D., Terasaki O., Jostsons A., Castles J.R. In: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids* / Eds. L. Eyring, M. O'Keeffe (Amsterdam-London: North-Holland Publ., 1970). P.238-257.
126. Гусев А.И., Валеева А.А. *Письма в ЖЭТФ* **96** 400-406 (2012)
127. Gusev A.I. *J. Solid State Chem.* **199** 181-188 (2013)
128. Гусев А.И. *ЖЭТФ* **144** 340-357 (2013)
129. Westman S., Nordmark C. *Acta Chem. Scand.* **14** 465-470 (1960)
130. Andersson B., Gjonnes J. *Acta Chem. Scand.* **24** 2250-2252 (1970)
131. Bell P.S., Lewis M.H. *Phys. stat. sol.* **7** 431-439 (1971)
132. Andersson B., Gjonnes J., Tafto J. *Acta Crystallogr. A* **30** 216-224 (1974)
133. Гусев А.И., Давыдов Д.А. *Письма в ЖЭТФ* **88** 119-125 (2008)
134. Давыдов Д.А., Гусев А.И. *ЖЭТФ* **135** 301-313 (2009)
135. Gusev A.I., Davydov D.A., Valeeva A.A. *J. Alloys Comp.* **509** 1364-1372 (2011)
136. Cambini M., Pellergini G., Amelinckx S. *Mater. Res. Bull.* **6** 791-804 (1971)
137. Hiraga K., Hirabayashi M. *J. Solid State Chem.* **14** 219-228 (1975)
138. Галкин Л.Н., Вавилова В.В., Фыкин Л.Е. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **13** 1839-1842 (1977)
139. Арбузов М.П., Бугайчук Н.Т., Хаенко Б.В. *Докл. АН УССР, сер.А № 4*, 307-310 (1979)
140. Гусев А.И., Давыдов Д.А. *Письма в ЖЭТФ* **86** 746-751 (2007)
141. Давыдов Д.А., Гусев А.И. *ФТТ* **51** 147-154 (2009)
142. Давыдов Д.А., Гусев А.И. *Письма в ЖЭТФ* **91** 306-311 (2010)

Подписи к рисункам к обзору «Гусев А.И. Нестехиометрия и сверхструктуры»

- Рис. 1. Положение тригональной и гексагональной элементарных ячеек тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуры M_2X в решетке со структурой $B1$: (○) атом внедрения, (●) атом металла, (□) вакансия. Гексагональная элементарная ячейка показана штрих-пунктирными линиями
- Рис. 2. Положение кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) элементарной ячейки сверхструктуры M_2X в решетке со структурой $B1$: (○) атом внедрения, (●) атом металла, (□) вакансия. Начало координат кубической сверхструктуры M_2X имеет координаты $(-1/4 -1/4 -1/4)_{B1}$ базисной решетки со структурой $B1$
- Рис. 3. Положение тетрагональных элементарных ячеек сверхструктур M_2X в решетке со структурой $B1$: (a) пространственная группа $P4/mmm$, (b) пространственная группа $I4_1/amd$. (○) атом внедрения, (●) атом металла, (□) вакансия
- Рис. 4. Положение ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}m$) элементарной ячейки никелита лития $LiNiO_2$ в решетке со структурой $B1$ [59]: (●) Li, (●) Ni, (○) O. Показано последовательное чередование в направлении $[1\bar{1}1]_{B1}$ атомных плоскостей, заполненных только атомами Li, только атомами O и только атомами Ni
- Рис. 5. Возможные последовательности фазовых превращений беспорядок-порядок и порядок-порядок, происходящих при понижении температуры и связанных с образованием сверхструктур типа M_2X в сильно нестехиометрических соединениях MX_y со структурой $B1$. Вверху показана элементарная ячейка нестехиометрического соединения MX_y с базисной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой; узлы неметаллической подрешетки этой ячейки статистически с вероятностью y заняты атомами X. В третьей последовательности фазовых превращений промежуточное образование тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры M_2X можно исключить из-за термодинамической нестабильности такой фазы в соединениях MX_y со структурой $B1$. В элементарных ячейках сверхструктур M_2X вакантные узлы отмечены надписью “vac”
- Рис. 6. Положение моноклинной (пр. гр. $C2 (B112)$) элементарной ячейки сверхструктуры M_3X_2 в решетке со структурой $B1$: (○) атом внедрения, (●) атом металла, (□) вакансия. Хотя углы α , β и γ идеальной элементарной ячейки равны 90° , по симметрии эта структура является моноклинной, а не орторомбической. Начало координат моноклинной сверхструктуры M_3X_2 имеет координаты $(-1/4 -1/4 0)_{B1}$ базисной решетки со структурой $B1$
- Рис. 7. Положение орторомбической (пр. гр. $Immm$) элементарной ячейки сверхструктуры M_3X_2 в решетке со структурой $B1$: (○) атом внедрения, (●) атом металла, (□) вакансия
- Рис. 8. Положение орторомбической (пр. гр. $C222_1$) элементарной ячейки сверхструктуры

M_3X_2 в решетке со структурой $B1$: (○) атом внедрения, (●) атом металла, (□) вакансия

Рис. 9. Положение тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$) элементарной ячейки сверхструктуры

M_3X_2 в решетке со структурой $B1$: (○) атом внедрения, (●) атом металла, (□) вакансия.

Начало координат тригональной сверхструктуры M_3X_2 имеет координаты $(\frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2})_{B1}$

базисной решетки со структурой $B1$

Рис. 10. Положение (а) кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и (б) тетрагональной (пр. гр. $I4/m\bar{3}m$) элементарных ячеек сверхструктур типа M_4X_3 в решетке со структурой $B1$:

(○) атом внедрения, (●) атом металла, (□) вакансия

Рис. 11. Размещение атомов в элементарной ячейке неупорядоченной (1) и упорядоченной (2) тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) фазы ζ - Ta_4C_{3-x} (ячейка показана в гексагональных осях):

(●) атомы Ta; (●) атомы Ta, расположенные за пределами элементарной ячейки;

(○) атомы C; (□) структурные вакансии; (◇) позиции 3(a) и 3(b) неметаллической

подрешетки неупорядоченной фазы, статистически с вероятностью $(1-x)/2$ занятые

атомами C и вакансиями. (1) На примере неупорядоченной фазы ζ - Ta_4C_{3-x} дополни-

тельно штрих-пунктирными линиями показана примитивная ячейка, образованная

узлами 3(a) и 3(b), а также позиции 3(a), 3(b) и 6(c) неметаллической подрешетки и

их октаэдрическое окружение атомами тантала. (2) Упорядоченное распределение

атомов углерода C на позициях 3(a) и структурных вакансий □ на позициях 3(b)

Рис. 12. Положение тригональных (пр. гр. $P3_112$ и $P3_1$) элементарных ячеек сверхструктуры

M_6X_5 (M_6C_5) в решетке со структурой $B1$. Контур элементарных ячеек показаны

сплошными и штрих-пунктирными линиями, соответственно. Начало координат

$(000)_{P3_112}$ тригональной ячейки с пр. гр. $P3_112$ имеет кубические координаты $(\frac{2}{3} \ \frac{\sqrt{3}}{6} \ \frac{1}{2})_{B1}$,

начало координат $(000)_{P3_1}$ тригональной ячейки с пр. гр. $P3_1$ имеет кубические коор-

динаты $(0 \ \frac{1}{6} \ \frac{1}{6})_{B1}$. Тригональная (пр. гр. $P3_112$) элементарная ячейка смещена относи-

тельно тригональной (пр. гр. $P3_1$) ячейки на одну треть длины оси c_{tr} , т. е. на вектор

$c_{tr}/3 = \frac{2}{3} \langle 1 \ \bar{1} \ 1 \rangle_{B1}$. (●) атом металла, (○) атом внедрения X (C), (□) вакансия

Рис. 13. Положение моноклинных элементарных ячеек сверхструктуры M_6X_5 (M_6C_5) в решет-

ке со структурой $B1$: вверху ячейка с пр. гр. $C2$, внизу ячейка с пр. гр. $C2/c$. В верхней

части рисунка штрих-пунктирными линиями дополнительно показан контур моноклин-

ной (пр. гр. $C2/c$) элементарной ячейки. Начало координат $(000)_{C2/c}$ моноклинной (пр.

гр. $C2/c$) элементарной ячейки имеет кубические координаты $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})_{B1}$, т. е. смещено

относительно начала координат $(0 \ 0 \ 0)_{B1} \equiv (0 \ 0 \ 0)_{C2}$ моноклинной (пр. гр. $C2$) элемен-

тарной ячейки на вектор $\frac{1}{4}\langle \bar{2}1\bar{1} \rangle_{B1}$. Вертикальные пунктирные линии показывают проекции (×) атомов, вакансий и вершин элементарной ячейки на плоскость $(x\ y\ 0)_{B1}$.
 (●) атом металла, (○) атом внедрения X (C), (□) вакансия

Рис. 14. Положение моноклинной (пр. гр. $C2/m$) элементарной ячейки сверхструктуры M_6X_5 (M_6C_5) в решетке со структурой $B1$. (●) атом металла, (○) атом внедрения X (C), (□) вакансия

Рис. 15. Физически допустимые последовательности фазовых превращений беспорядок-порядок и порядок-порядок, происходящих при понижении температуры с образованием сверхструктур типа M_6X_5 (M_6C_5) в сильно нестехиометрических соединениях MX_y (MC_y) со структурой $B1$. Вверху показана элементарная ячейка нестехиометрического соединения MX_y (MC_y) с базисной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой; узлы неметаллической подрешетки этой ячейки статистически с вероятностью y заняты атомами X (C). По уточненным данным сверхструктуры M_6X_5 (M_6C_5) принадлежат к пространственным группам $P3_112$ и $C2/c$, пространственные группы $P3_1$ и $C2$ были определены неверно. Из двух возможных последовательностей более вероятна последовательность превращений “кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза MX_y (MC_y) → моноклинная (пр. гр. $C2/m$) упорядоченная фаза M_6X_5 → моноклинная (пр. гр. $C2/c$) упорядоченная фаза M_6X_5 ”. Вакантные узлы неметаллической подрешетки сверхструктур M_6X_5 (M_6C_5) не показаны

Рис. 16. Положение кубических (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) элементарных ячеек сверхструктур M_8X_7 в решетке со структурой $B1$: (a) пространственная группа $Fm\bar{3}m$, (b) пространственная группа $P4_332$ (начало координат $(0\ 0\ 0)_{M_8X_7}$ этой сверхструктуры M_8X_7 имеет координаты $(-\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4})_{B1}$ базисной структуры типа $B1$). (○) атом внедрения, (●) атом металла, (□) вакансия

Рис. 17. Элементарная ячейка базисной неупорядоченной гексагональной (пр. гр. $P6_3/mmc$) фазы β - W_2C со структурой типа $L'3$ (a) и положение элементарной ячейки ромбоэдрической (пр. гр. $P\bar{3}m1$) упорядоченной фазы β'' - W_2C типа $C6$ (b) в базисной решетке со структурой $L'3$. Периоды элементарной ячейки неупорядоченной фазы β - W_2C в направлениях $[100]_{L'3}$ и $[010]_{L'3}$ равны a , в направлении $[001]_{L'3}$ период элементарной ячейки равен c . Примитивная (по неметаллической подрешетке) ячейка фазы β - W_2C выделена пунктиром, периоды a_x и a_y примитивной ячейки совпадают с соответствующими периодами элементарной ячейки фазы β - W_2C , а период a_z примитивной ячейки в направлении $[001]_{L'3}$ вдвое меньше, чем период c элементарной ячейки неупорядоченной фазы β - W_2C , т. е. $a_z = c/2$. (●) атомы вольфрама W; (○) узлы неметаллической подрешетки

неупорядоченной фазы β -W₂C, статистически (с вероятностью 1/2) занятые атомами углерода C; (○) атомы углерода C, (□) вакантные узлы неметаллической подрешетки

Рис. 18. Положение элементарной ячейки тригональной (пр. гр. $P\bar{3}1m$) упорядоченной фазы ε -W₂C типа ε -Fe₂N в базисной решетке со структурой L'3: (●) атомы вольфрама W, (○) атомы углерода C, (□) вакантные узлы неметаллической подрешетки

Рис. 19. Положение элементарной ячейки орторомбической (пр. гр. $Pbcn$) упорядоченной фазы β' -W₂C (ζ -W₂C) типа ζ -Fe₂N в базисной решетке со структурой L'3: (●) атомы вольфрама W, (○) атомы углерода C, (□) вакантные узлы неметаллической подрешетки

Рис. 20. Положение моноклинной (пр. гр. $C2/m$) элементарной ячейки сверхструктуры Ti₅■O₅□ в решетке со структурой B1: (○) атом кислорода, (●) атом титана, (□) вакансия в неметаллической подрешетке (кислородная вакансия), (■) вакансия в подрешетке металла (титановая вакансия)

Рис. 21. Положение кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) элементарной ячейки сверхструктуры Ti₅■O₅□ (Ti₉₀■₁₈O₉₀□₁₈) в базисной решетке со структурой B1. Вакантные узлы подрешетки титана находятся в позициях 6(f) и 12(j₁), вакантные узлы подрешетки кислорода - в позициях 6(e) и 12(i₁): (●) атом титана Ti, (○) атом кислорода O, (■) вакансия в подрешетке титана, (□) вакансия в подрешетке кислорода

Рис. 22. Положение орторомбической (пр. гр. $Immm$) элементарной ячейки сверхструктуры Ti₂■O₃ монооксида TiO_y ≡ Ti_xO_z ($y \equiv z/x > 1$) в решетке со структурой B1: (○) атом кислорода, (●) атом титана, (■) вакансия в подрешетке металла (титановая вакансия)

Рис. 23. Положение тетрагональной (пр. гр. $I4/m$) элементарной ячейки сверхструктуры Ti₄■O₅ монооксида TiO_y ≡ Ti_xO_z ($y \equiv z/x > 1$) в решетке со структурой B1: (○) атом кислорода, (●) атом титана, (■) вакансия в подрешетке металла (титановая вакансия)

Рис. 24. Положение тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) элементарной ячейки идеальной сверхструктуры V₅₂O₆₄ (V₅₂■₁₂O₆₄) в базисной кубической решетке со структурой D0₃: (●) атомы ванадия V в октаэдрических позициях, (▼) атомы ванадия V, занимающие тетраэдрические междоузлия базисной неупорядоченной решетки; (■) вакантные узлы металлической подрешетки. Атомы кислорода не показаны

Рис. 25. Положение моноклинной (пр. гр. $C2/m$) элементарной ячейки сверхструктуры V₁₄O₆ в объемно-центрированной тетрагональной решетке: (●) атом ванадия V, (○) атом кислорода O, (□) вакансия в подрешетке кислорода

Таблица 1

Сверхструктуры типа M_2X

Симметрия	Пространственная группа	Векторы трансляции элементарной ячейки	$*V$	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
						x/a_{tr}	y/b_{tr}	z/c_{tr}	
Тригональная	№ 166 $R\bar{3}m$ (D_{3d}^5)	$\mathbf{a}_{tr} = \frac{1}{2}\langle 1\bar{2}1 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{tr} = \frac{1}{2}\langle 2\bar{1}1 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{tr} = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$	$a_{B1}^3/2$	X1 (вакансия)	1(a)	0	0	0	$n_1 = y - \eta_9/2$
				X2	1(b)	1/2	1/2	1/2	$n_2 = y + \eta_9/2$
				M1	2(c)	1/4	1/4	1/4	
						x/a_{hex}	y/b_{hex}	z/c_{hex}	
Гексагональная	№ 166 $R\bar{3}m$ (D_{3d}^5)	$\mathbf{a}_{hex} = \frac{1}{2}\langle \bar{1}01 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{hex} = \frac{1}{2}\langle 011 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{hex} = 2\langle 1\bar{1}1 \rangle_{B1}$	$3 a_{B1}^3/2$	X1 (вакансия)	3(a)	0	0	0	$n_1 = y - \eta_9/2$
				X2	3(b)	0	0	1/2	$n_2 = y + \eta_9/2$
				M1	6(e)	0	0	1/4	
						x/a_{cub}	y/b_{cub}	z/c_{cub}	
Кубическая	№ 227 $Fd\bar{3}m$ (O_h^7)	$\mathbf{a}_{cub} = \langle 200 \rangle_{B1}$, $\mathbf{a}_{cub} = \langle 020 \rangle_{B1}$, $\mathbf{a}_{cub} = \langle 002 \rangle_{B1}$	$8 a_{B1}^3$	X1 (вакансия)	16(c)	1/8	1/8	1/8	$n_1 = y - \eta_9/2$
				X2	16(d)	5/8	5/8	5/8	$n_2 = y + \eta_9/2$
				M1	32(e)	3/8	3/8	3/8	
						x/a_t	y/b_t	z/c_t	
Тетрагональная	№ 123 $P4/mmm$ (D_{4h}^1)	$\mathbf{a}_t = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_t = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_t = \langle 001 \rangle_{B1}$	$a_{B1}^3/2$	X1 (вакансия)	1(a)	0	0	0	$n_1 = y - \eta_{10}/2$
				X2	1(d)	1/2	1/2	1/2	$n_2 = y + \eta_{10}/2$
				M1	1(b)	0	0	1/2	
				M2	1(c)	1/2	1/2	0	
						x/a_t	y/b_t	z/c_t	
Тетрагональная	№ 141 $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19})	$\mathbf{a}_t = \langle 100 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_t = \langle 010 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_t = \langle 002 \rangle_{B1}$	$2 a_{B1}^3$	X1 (вакансия)	4(a)	0	0	0	$n_1 = y - \eta_8/2$
				X2	4(b)	0	0	1/2	$n_2 = y + \eta_8/2$
				M1	8(e)	0	0	1/4	

*Объем элементарной ячейки сверхструктуры, выраженный через параметр a_{B1} элементарной ячейки базисной неупорядоченной структуры типа $B1$

Таблица 2

Каналы фазовых переходов беспорядок-порядок $MX_y - M_2X$ и параметры функций распределения $n(x_1, y_1, z_1)$, описывающих сверхструктуры M_2X

Симметрия	Пространственная группа	Канал перехода беспорядок-порядок		Параметры функций распределения	
		звезда $\{\mathbf{k}_s\}$	лучи $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезды $\{\mathbf{k}_s\}$	γ_s	$\varphi_s^{(j)}$
Тригональная	№ 166 $R\bar{3}m (D_{3d}^5)$	$\{\mathbf{k}_9\}$	$\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$	$\gamma_9 = 1/2$	$\varphi_9^{(3)} = \pi$
Кубическая	№ 227 $Fd\bar{3}m (O_h^7)$	$\{\mathbf{k}_9\}$	$\mathbf{k}_9^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2,$	$\gamma_9 = 1/4$	$\varphi_9^{(1)} = 0$
		$\{\mathbf{k}_9\}$	$\mathbf{k}_9^{(2)} = \mathbf{b}_1/2,$	$\gamma_9 = 1/4$	$\varphi_9^{(2)} = \pi$
		$\{\mathbf{k}_9\}$	$\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2,$	$\gamma_9 = 1/4$	$\varphi_9^{(3)} = \pi$
		$\{\mathbf{k}_9\}$	$\mathbf{k}_9^{(4)} = \mathbf{b}_3/2$	$\gamma_9 = 1/4$	$\varphi_9^{(4)} = \pi$
Тетрагональная	№ 123 $P4/mmm (D_{4h}^1)$	$\{\mathbf{k}_{10}\}$	$\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$	$\gamma_{10} = 1/2$	$\varphi_{10}^{(1)} = \pi$
Тетрагональная	№ 141 $I4_1/amd (D_{4h}^{19})$	$\{\mathbf{k}_8\}$	$\mathbf{k}_8^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/4,$	$\gamma_8 = \sqrt{2}/4$	$\varphi_8^{(1)} = 3\pi/4$
		$\{\mathbf{k}_8\}$	$\mathbf{k}_8^{(2)} = -\mathbf{k}_8^{(1)}$	$\gamma_8 = \sqrt{2}/4$	$\varphi_8^{(2)} = -3\pi/4$

Таблица 3

Тригональная (ромбоэдрическая) (пр. гр. № 166 - $R\bar{3}m (D_{3d}^5)$) сверхструктура LiNiO_2 никелита лития $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$: $\mathbf{a}_{\text{tr}} = \frac{1}{2}\langle 1\bar{2}1 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{\text{tr}} = \frac{1}{2}\langle 2\bar{1}1 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{\text{tr}} = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения	
		x/a_{tr}	y/b_{tr}	z/c_{tr}	$n^{(\text{Li}, \blacksquare)}(x_1, y_1, z_1)$	$n^{(\text{Ni})}(x_1, y_1, z_1)$
Li	1(a)	0	0	0	$n_{\text{Li}}^{(\text{Li})} = (1-x)/2 + \eta_9^{(\text{M})}/2$	$n_{\text{Li}}^{(\text{Ni})} = (1+x)/2 - \eta_9^{(\text{M})}/2$
Ni	1(b)	1/2	1/2	1/2	$n_{\text{Ni}}^{(\text{Li})} = (1-x)/2 - \eta_9^{(\text{M})}/2$	$n_{\text{Ni}}^{(\text{Ni})} = (1+x)/2 + \eta_9^{(\text{M})}/2$
O	2(c)	1/4	1/4	1/4		

Таблица 4

Моноклинная (пр. гр. № 5 - $C2 (B112) (C_2^3)$) сверхструктура M_3X_2 :

$$Z = 6, V = 9 a_{B1}^3 / 2, \mathbf{a}_m = \frac{1}{2} \langle 112 \rangle_{B1}, \mathbf{b}_m = \langle 11\bar{1} \rangle_{B1}, \mathbf{c}_m = \frac{3}{2} \langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		x/a_m	y/b_m	z/c_m	
X1 (вакансия)	2(b)	1/2	1/2	2/3	$n_1 = y - 2\eta_4/3$
X2 (вакансия)	4(c)	1/6	1/6	0	$n_1 = y - 2\eta_4/3$
X3	2(b)	1/2	1/2	0	$n_2 = y + \eta_4/3$
X4	2(b)	1/2	1/2	1/3	$n_2 = y + \eta_4/3$
X5	4(c)	1/6	1/6	1/3	$n_2 = y + \eta_4/3$
X6	4(c)	1/6	1/6	2/3	$n_2 = y + \eta_4/3$
M1	2(a)	0	0	1/6	
M2	2(a)	0	0	1/2	
M3	2(a)	0	0	5/6	
M4	4(c)	1/6	2/3	0	
M5	4(c)	1/6	2/3	1/3	
M6	4(c)	1/6	2/3	2/3	

Таблица 5

Каналы фазовых переходов беспорядок-порядок $MX_y - M_3X_2$ и параметры функций распределения $n(x_1, y_1, z_1)$, описывающих сверхструктуры M_3X_2

Симметрия	Пространственная группа	Канал перехода беспорядок-порядок		Параметры функций распределения	
		звезда $\{\mathbf{k}_s\}$	лучи $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезды $\{\mathbf{k}_s\}$	γ_s	$\varphi_s^{(j)}$
Моноклинная	№ 5 $C2 (B112)$ (C_2^3)	$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(3)} = (\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1)/3,$	$\gamma_4 = \sqrt{3}/9$	$\varphi_4^{(3)} = \pi/3$
		$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(4)} = -\mathbf{k}_4^{(3)},$	$\gamma_4 = \sqrt{3}/9$	$\varphi_4^{(4)} = -\pi/3$
		$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(5)} = (\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/3,$	$\gamma_4 = \sqrt{3}/9$	$\varphi_4^{(5)} = \pi$
		$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(6)} = -\mathbf{k}_4^{(5)},$	$\gamma_4 = \sqrt{3}/9$	$\varphi_4^{(6)} = -\pi$
		$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(9)} = (2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/3,$	$\gamma_4 = \sqrt{3}/9$	$\varphi_4^{(9)} = 7\pi/6$
		$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(10)} = -\mathbf{k}_4^{(9)}$	$\gamma_4 = \sqrt{3}/9$	$\varphi_4^{(10)} = -7\pi/6$
Орторомбическая	№ 71 $Immm (D_{2h}^{25})$	$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3,$	$\gamma_4 = 1/3$	$\varphi_4^{(1)} = \pi$
		$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}$	$\gamma_4 = 1/3$	$\varphi_4^{(2)} = -\pi$
Орторомбическая	№ 20 $C222_1 (D_2^5)$	$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3,$	$\gamma_4 = 1/6$	$\varphi_4^{(1)} = 4\pi/3$
		$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)},$	$\gamma_4 = 1/6$	$\varphi_4^{(2)} = -4\pi/3$
		$\{\mathbf{k}_3\}$	$\mathbf{k}_3^{(3)} = -(7\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/12,$	$\gamma_3 = \sqrt{6}/12$	$\varphi_3^{(3)} = 11\pi/12$
		$\{\mathbf{k}_3\}$	$\mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)},$	$\gamma_3 = \sqrt{6}/12$	$\varphi_3^{(4)} = -11\pi/12$
		$\{\mathbf{k}_3\}$	$\mathbf{k}_3^{(5)} = (\mathbf{b}_1 - 5\mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/12,$	$\gamma_3 = \sqrt{6}/12$	$\varphi_3^{(5)} = 7\pi/12$
		$\{\mathbf{k}_3\}$	$\mathbf{k}_3^{(6)} = -\mathbf{k}_3^{(5)}$	$\gamma_3 = \sqrt{6}/12$	$\varphi_3^{(6)} = -7\pi/12$
Тригональная	№ 164 $P\bar{3}m1 (D_{3d}^3)$	$\{\mathbf{k}_5\}$	$\mathbf{k}_5^{(5)} = -\mathbf{b}_2/3,$	$\gamma_5 = 1/3$	$\varphi_5^{(5)} = \pi$
		$\{\mathbf{k}_5\}$	$\mathbf{k}_5^{(6)} = -\mathbf{k}_5^{(5)}$	$\gamma_5 = 1/3$	$\varphi_5^{(6)} = -\pi$

Таблица 6

Орторомбические сверхструктуры типа M_3X_2

Пространственная группа	Векторы трансляции элементарной ячейки	*V	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_i, y_i, z_i)$
					x/a_{rh}	y/b_{rh}	z/c_{rh}	
№ 71 <i>Immm</i> (D_{2h}^{25})	$\mathbf{a}_{rh} = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{rh} = \frac{3}{2}\langle 110 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{rh} = \langle 001 \rangle_{B1}$	$3 a_{B1}^3/2$	X1 (вакансия)	2(a)	0	0	0	$n_1 = y - 2\eta_4/3$
			X2	4(g)	0	1/3	0	$n_2 = y + \eta_4/3$
			M1	2(c)	1/2	1/2	0	
			M2	4(h)	0	2/3	1/2	
					x/a_{rh}	y/b_{rh}	z/c_{rh}	
№ 20 <i>C222₁</i> (D_2^5)	$\mathbf{a}_{rh} = \langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{rh} = \langle 330 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{rh} = \langle 002 \rangle_{B1}$	$12 a_{B1}^3$	X1 (вакансия)	4(b)	0	1/6	1/4	$n_1 = y - \eta_4/6 - \eta_3/2$
			X2 (вакансия)	4(b)	0	1/3	1/4	$n_1 = y - \eta_4/6 - \eta_3/2$
			X3 (вакансия)	8(c)	1/4	5/12	0	$n_1 = y - \eta_4/6 - \eta_3/2$
			X4	4(b)	0	0	1/4	$n_2 = y + \eta_4/3$
			X5	4(b)	0	1/2	1/4	$n_2 = y + \eta_4/3$
			X6	4(b)	0	2/3	1/4	$n_3 = y - \eta_4/6 + \eta_3/2$
			X7	4(b)	0	5/6	1/4	$n_3 = y - \eta_4/6 + \eta_3/2$
			X8	8(c)	1/4	1/12	0	$n_3 = y - \eta_4/6 + \eta_3/2$
			X9	8(c)	1/4	1/4	0	$n_2 = y + \eta_4/3$
			M1	4(a)	0	0	0	
			M2	4(a)	1/2	0	0	
			M3	8(c)	1/4	1/12	1/4	
			M4	8(c)	1/4	1/4	1/4	
			M5	8(c)	1/4	5/12	1/4	
M6	8(c)	0	1/6	1/4				
M7	8(c)	0	1/3	1/2				

*Объем элементарной ячейки сверхструктуры, выраженный через параметр a_{B1} элементарной ячейки базисной неупорядоченной структуры типа $B1$

Таблица 7

Тригональная (пр. гр. № 164 - $P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3)) сверхструктура M_3X_2 :

$$Z = 1, V = 3 a_{B1}^3 / 4, \mathbf{a}_{tr} = \frac{1}{2} \langle 10\bar{1} \rangle_{B1}, \mathbf{b}_{tr} = \frac{1}{2} \langle 011 \rangle_{B1}, \mathbf{c}_{tr} = \langle 1\bar{1}1 \rangle_{B1}$$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		x/a_{tr}	y/b_{tr}	z/c_{tr}	
X1 (вакансия)	1(a)	0	0	0	$n_1 = y - 2\eta_5/3$
X2	2(d)	1/3	2/3	1/3	$n_2 = y + \eta_5/3$
M1	1(b)	0	0	1/2	
M2	2(d)	1/3	2/3	5/6	

Таблица 8

Сверхструктуры типа M_4X_3

Сим- метрия	Про- странст- венная группа	Векторы трансляции элементар- ной ячейки	*V	Атом	Пози- ция и крат- ность	Атомные коорди- наты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
						x/a_{cub}	y/b_{cub}	z/c_{cub}	
Куби- ческая	№ 221 $Pm\bar{3}m$ (O_h^1)	$\mathbf{a}_{cub} = \langle 100 \rangle_{B1},$ $\mathbf{b}_{cub} = \langle 010 \rangle_{B1},$ $\mathbf{c}_{cub} = \langle 001 \rangle_{B1}$	a_{B1}^3	X1 (вакансия)	1(a)	0	0	0	$n_1 = y - 3\eta_{10}/4$
				X2	3(c)	1/2	0	1/2	$n_2 = y + \eta_{10}/4$
				M1	1(b)	1/2	1/2	1/2	
				M2	3(d)	0	1/2	0	
						x/a_t	y/b_t	z/c_t	
Тетраго- нальная	№ 139 $I4/mmm$ (D_{4h}^{17})	$\mathbf{a}_t = \langle 100 \rangle_{B1},$ $\mathbf{b}_t = \langle 010 \rangle_{B1},$ $\mathbf{c}_t = \langle 002 \rangle_{B1}$	$2 a_{B1}^3$	X1 (вакансия)	2(a)	0	0	0	$n_1 = y - \eta_{10}/4 - \eta_8/2$
				X2	2(b)	0	0	1/2	$n_2 = y - \eta_{10}/4 + \eta_8/2$
				X3	4(d)	0	1/2	1/4	$n_3 = y + \eta_{10}/4$
				M1	4(c)	0	1/2	0	
				M2	4(c)	0	0	1/4	

*Объем элементарной ячейки сверхструктуры, выраженный через параметр a_{B1} элементарной ячейки базисной неупорядоченной структуры типа B1

Таблица 9

Каналы фазовых переходов беспорядок-порядок $\text{MX}_y - \text{M}_4\text{X}_3$ и параметры функций распределения $n(x_1, y_1, z_1)$, описывающих сверхструктуры M_4X_3

Симметрия	Пространственная группа	Канал перехода беспорядок-порядок		Параметры функций распределения	
		звезда $\{\mathbf{k}_s\}$	лучи $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезды $\{\mathbf{k}_s\}$	γ_s	$\varphi_s^{(j)}$
Кубическая	№ 221 $Pm\bar{3}m (O_h^1)$	$\{\mathbf{k}_{10}\}$	$\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2,$	$\gamma_{10} = 1/4$	$\varphi_{10}^{(1)} = \pi$
		$\{\mathbf{k}_{10}\}$	$\mathbf{k}_{10}^{(2)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2,$	$\gamma_{10} = 1/4$	$\varphi_{10}^{(2)} = \pi$
		$\{\mathbf{k}_{10}\}$	$\mathbf{k}_{10}^{(3)} = (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$	$\gamma_{10} = 1/4$	$\varphi_{10}^{(3)} = \pi$
Тетрагональная	№ 139 $I4/mmm (D_{4h}^{17})$	$\{\mathbf{k}_{10}\}$	$\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2,$	$\gamma_{10} = 1/4$	$\varphi_{10}^{(1)} = \pi$
		$\{\mathbf{k}_8\}$	$\mathbf{k}_8^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/4,$	$\gamma_8 = 1/4$	$\varphi_8^{(1)} = \pi$
		$\{\mathbf{k}_8\}$	$\mathbf{k}_8^{(2)} = -\mathbf{k}_8^{(1)}$	$\gamma_8 = 1/4$	$\varphi_8^{(2)} = -\pi$

Таблица 10

Тригональный (пр. гр. № 166 - $R\bar{3}m (D_{3d}^5)$) карбид $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_{3-x} \equiv \text{Ta}_4\text{C}_2\text{C}_{1-x}\square_{1+x}$:
 $Z = 3, a_h = b_h = 0.3123$ и $c_h = 3.0053$ нм

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в гексагональных осях			Значения функции распределения $n(x_h, y_h, z_h)$
		x/a_h	y/b_h	z/c_h	
C1*	3(a)*	0	0	0	$n_2 = (1 - x)/2 + \eta/2$
C2 (вакансия)	3(b)	0	0	0.5	$n_1 = (1 - x)/2 - \eta/2$
C3	6(c)	0	0	0.4170	
Ta1	6(c)	0	0	0.1274	
Ta2	6(c)	0	0	0.2910	

*В карбиде $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_{3-x}$ при $x = 0$ и максимальной степени дальнего порядка атомы углерода С занимают все позиции 3(a); при $x > 0$ и максимальном дальнем порядке атомы С занимают только часть позиций 3(a), другая часть позиций 3(a) вакантна; позиции 3(b) независимо от состава и степени порядка всегда вакантны, а позиции 6(c) неметаллической подрешетки всегда заполнены атомами углерода

Таблица 11

Тригональные сверхструктуры типа M_6X_5 (M_6C_5) (пр. гр. № 151 - $P3_112$ (D_3^3) и пр.гр. № 144 - $P3_1$ (C_3^2)): $Z = 3$, $V = 9 a_{B1}^3 / 2$, $\mathbf{a}_{tr} = \frac{1}{2} \langle 21\bar{1} \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{tr} = \frac{1}{2} \langle \bar{1}12 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{tr} = 2 \langle 1\bar{1}1 \rangle_{B1}$

Атом	Пространственная группа $P3_112$			Пространственная группа $P3_1$			Значения функции распределения $n(x_I, y_I, z_I)$		
	позиция и кратность	атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			позиция и кратность	атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			
		x/a_{tr}	y/b_{tr}	z/c_{tr}		x/a_{tr}		y/b_{tr}	z/c_{tr}
X1 (вакансия)	3(b)	1/9	2/9	1/6	3(a)	1/9	2/9	1/2	$n_1 = y - \eta_9/6 - \eta_4/3 - \eta_3/3$
X2	3(b)	4/9	8/9	1/6	3(a)	4/9	8/9	1/2	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
X3	3(b)	7/9	5/9	1/6	3(a)	7/9	5/9	1/2	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
X4	3(a)	1/9	8/9	1/3	3(a)	1/9	8/9	2/3	$n_2 = y + \eta_9/6 - \eta_4/3 + \eta_3/3$
X5	3(a)	4/9	5/9	1/3	3(a)	4/9	5/9	2/3	$n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$
X6	3(a)	7/9	2/9	1/3	3(a)	7/9	2/9	2/3	$n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$
M1	6(c)	4/9	5/9	1/12	3(a)	4/9	5/9	5/12	
		4/9	5/9	7/12	3(a)	4/9	5/9	11/12	
M2	6(c)	1/9	8/9	1/12	3(a)	1/9	8/9	5/12	
		1/9	8/9	7/12	3(a)	1/9	8/9	11/12	
M3	6(c)	7/9	2/9	1/12	3(a)	7/9	2/9	5/12	
		7/9	2/9	7/12	3(a)	7/9	2/9	11/12	

Каналы фазовых переходов беспорядок-порядок $MX_y - M_6X_5$ и параметры функций распределения $n(x_1, y_1, z_1)$, описывающих сверхструктуры M_6X_5 (M_6C_5)

Симметрия	Пространственная группа	Канал перехода беспорядок-порядок		Параметры функций распределения	
		звезда $\{\mathbf{k}_s\}$	лучи $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезды $\{\mathbf{k}_s\}$	γ_s	$\varphi_s^{(j)}$
Тригональная	№ 151	$\{\mathbf{k}_9\}$	$\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2,$	$\gamma_9 = 1/6$	$\varphi_9^{(3)} = \pi$
	$P3_112$	$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3,$	$\gamma_4 = \sqrt{3}/18$	$\varphi_4^{(1)} = 7\pi/6$
	(D_3^3)	$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)},$	$\gamma_4 = \sqrt{3}/18$	$\varphi_4^{(2)} = -7\pi/6$
	или	$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(7)} = (\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/3,$	$\gamma_4 = \sqrt{3}/18$	$\varphi_4^{(7)} = 3\pi/2$
	№ 144	$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(8)} = -\mathbf{k}_4^{(7)},$	$\gamma_4 = \sqrt{3}/18$	$\varphi_4^{(8)} = -3\pi/2$
	$P3_1(C_3^2)$	$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(9)} = (2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/3,$	$\gamma_4 = \sqrt{3}/18$	$\varphi_4^{(9)} = 5\pi/6$
		$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(10)} = -\mathbf{k}_4^{(9)}$	$\gamma_4 = \sqrt{3}/18$	$\varphi_4^{(10)} = -5\pi/6$
		$\{\mathbf{k}_3\}$	$\mathbf{k}_3^{(3)} = -(4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3,$	$\gamma_3 = \sqrt{3}/18$	$\varphi_3^{(3)} = 7\pi/6$
		$\{\mathbf{k}_3\}$	$\mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)},$	$\gamma_3 = \sqrt{3}/18$	$\varphi_3^{(4)} = -7\pi/6$
		$\{\mathbf{k}_3\}$	$\mathbf{k}_3^{(9)} = (2\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2 + 4\mathbf{b}_3)/6,$	$\gamma_3 = \sqrt{3}/18$	$\varphi_3^{(9)} = \pi/2$
		$\{\mathbf{k}_3\}$	$\mathbf{k}_3^{(10)} = -\mathbf{k}_3^{(9)},$	$\gamma_3 = \sqrt{3}/18$	$\varphi_3^{(10)} = -\pi/2$
		$\{\mathbf{k}_3\}$	$\mathbf{k}_3^{(23)} = (2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - 2\mathbf{b}_3)/6,$	$\gamma_3 = \sqrt{3}/18$	$\varphi_3^{(23)} = -5\pi/6$
	$\{\mathbf{k}_3\}$	$\mathbf{k}_3^{(24)} = -\mathbf{k}_3^{(23)}$	$\gamma_3 = \sqrt{3}/18$	$\varphi_3^{(24)} = 5\pi/6$	
Моноклинная	№ 15	$\{\mathbf{k}_9\}$	$\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2,$	$\gamma_9 = 1/6$	$\varphi_9^{(3)} = \pi$
	$C2/c$	$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3,$	$\gamma_4 = 1/12$	$\varphi_4^{(1)} = 4\pi/3$
	$(C12/c1)$	$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)},$	$\gamma_4 = 1/12$	$\varphi_4^{(2)} = -4\pi/3$
	$(C_{2h}^6),$	$\{\mathbf{k}_3\}$	$\mathbf{k}_3^{(3)} = -(4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3,$	$\gamma_3 = 1/12$	$\varphi_3^{(3)} = 4\pi/3$
	или	$\{\mathbf{k}_3\}$	$\mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)},$	$\gamma_3 = 1/12$	$\varphi_3^{(4)} = -4\pi/3$
	№ 5	$\{\mathbf{k}_0\}$	$\mathbf{k}_0^{(4)} = (4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - 4\mathbf{b}_3)/12,$	$\gamma_0 = \sqrt{3}/12$	$\varphi_0^{(4)} = -7\pi/6$
	$C2(C121)$	$\{\mathbf{k}_0\}$	$\mathbf{k}_0^{(28)} = -\mathbf{k}_0^{(4)},$	$\gamma_0 = \sqrt{3}/12$	$\varphi_0^{(28)} = 7\pi/6$
	(C_2^3)	$\{\mathbf{k}_0\}$	$\mathbf{k}_0^{(13)} = -(8\mathbf{b}_1 + 5\mathbf{b}_2 + 4\mathbf{b}_3)/12$	$\gamma_0 = \sqrt{3}/12$	$\varphi_0^{(13)} = -7\pi/6$
	$\{\mathbf{k}_0\}$	$\mathbf{k}_0^{(37)} = -\mathbf{k}_0^{(13)}$	$\gamma_0 = \sqrt{3}/12$	$\varphi_0^{(37)} = 7\pi/6$	
Моноклинная	№ 12	$\{\mathbf{k}_9\}$	$\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2,$	$\gamma_9 = 1/6$	$\varphi_9^{(3)} = \pi$
	$C2/m$	$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3,$	$\gamma_4 = 1/6$	$\varphi_4^{(1)} = \pi$
	$(C12/m1)$	$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)},$	$\gamma_4 = 1/6$	$\varphi_4^{(2)} = -\pi$
	(C_{2h}^3)	$\{\mathbf{k}_3\}$	$\mathbf{k}_3^{(3)} = -(4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3,$	$\gamma_3 = 1/6$	$\varphi_3^{(3)} = \pi$
	$\{\mathbf{k}_3\}$	$\mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)}$	$\gamma_3 = 1/6$	$\varphi_3^{(4)} = -\pi$	

Таблица 13

Моноклинные сверхструктуры типа M_6X_5 (M_6C_5) (пр. гр. № 15 - $C2/c$ ($C12/c1$) (C_{2h}^6) и

пр. гр. № 5 - $C2$ ($C121$) (C_2^3): $Z = 4$, $V = 6 a_{B1}^3$; $\mathbf{a}_{C2/c} = \frac{1}{2}\langle 1 \bar{1} \bar{2} \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{C2/c} = \frac{1}{2}\langle 330 \rangle_{B1}$,

$\mathbf{c}_{C2/c} = \frac{1}{2}\langle 3\bar{3}2 \rangle_{B1}$; $\mathbf{a}_{C2} = \frac{1}{2}\langle 1 \bar{1} \bar{2} \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{C2} = \frac{1}{2}\langle 330 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{C2} = \langle 1 \bar{1} 2 \rangle_{B1}$

Атом	Пространственная группа $C2/c$			Пространственная группа $C2$			Значения функции распределения $n(x_I, y_I, z_I)$		
	пози- ция и крат- ность	атомные координаты в идеальной упорядо- ченной структуре			пози- ция и крат- ность	атомные координаты в идеальной упорядо- ченной структуре			
		x/a_{tr}	y/b_{tr}	z/c_{tr}		x/a_{tr}		y/b_{tr}	z/c_{tr}
X1 (вакансия)	4(e)	0	1/12	1/4	2(a)	0	0	0	$n_1 = y - \eta_9/6 - \eta_4/12 - \eta_3/12 - \eta_0/2$
		1/2	5/12	3/4	2(b)	1	1/3	1/2	$n_1 = y - \eta_9/6 - \eta_4/12 - \eta_3/12 - \eta_0/2$
X2	4(e)	0	5/12	1/4	2(a)	0	1/3	0	$n_5 = y - \eta_9/6 - \eta_4/12 - \eta_3/12 + \eta_0/2$
		0	7/12	3/4	2(b)	1/2	1/2	1/2	$n_5 = y - \eta_9/6 - \eta_4/12 - \eta_3/12 + \eta_0/2$
X3	4(e)	0	3/4	1/4	2(a)	0	2/3	0	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
		0	1/4	3/4	2(b)	1/2	1/6	1/2	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
X4	4(c)	1/4	3/4	1/2	4(c)	1/2	2/3	1/4	$n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$
X5	8(f)	1/4	5/12	1/2	4(c)	1/2	1/3	1/4	$n_2 = y + \eta_9/6 - \eta_4/12 + \eta_3/12$
		1/4	1/12	1/2	4(c)	1/2	0	1/4	$n_2 = y + \eta_9/6 - \eta_4/12 + \eta_3/12$
M1	8(f)	1/8	1/4	3/8	4(c)	1/4	1/6	1/8	
		1/8	3/4	7/8	4(c)	3/4	2/3	5/8	
M2	8(f)	5/8	5/12	3/8	4(c)	3/4	1/3	1/8	
		3/8	7/12	5/8	4(c)	3/4	1/2	3/8	
M3	8(f)	1/8	7/12	3/8	4(c)	1/4	1/2	1/8	
		5/8	1/12	3/8	4(c)	3/4	0	1/8	

Таблица 14

Моноклинная (пр. гр. № 12 - $C2/m$ ($C12/m1$) (C_{2h}^3)) сверхструктура M_6X_5 :

$$Z = 2, V = 3 a_{B1}^3, \mathbf{a}_{C2/m} = \frac{1}{2} \langle 1 \bar{1} \bar{2} \rangle_{B1}, \mathbf{b}_{C2/m} = \frac{1}{2} \langle 3 3 0 \rangle_{B1}, \mathbf{c}_{C2/m} = \frac{1}{2} \langle 1 \bar{1} 2 \rangle_{B1}$$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_{C2/m}$	$y/a_{C2/m}$	$z/a_{C2/m}$	
X1 (вакансия)	2(a)	0	0	0	$n_1 = y - \eta_9/6 - \eta_4/3 - \eta_3/3$
X2	2(d)	0	1/2	1/2	$n_2 = y + \eta_9/6 - \eta_4/3 + \eta_3/3$
X3	4(g)	0	1/3	0	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
X4	4(h)	0	1/6	1/2	$n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$
M1	4(i)	1/4	0	3/4	
M2	8(j)	1/4	2/3	3/4	

Таблица 15

Сверхструктуры типа M_8X_7

Симметрия	Пространственная группа	Векторы трансляции элементарной ячейки	*V	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
						x/a_{cub}	y/b_{cub}	z/c_{cub}	
Кубическая	№ 225 $Fm\bar{3}m$ (O_h^5)	$\mathbf{a}_{cub} = \langle 200 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{cub} = \langle 020 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{cub} = \langle 002 \rangle_{B1}$	$8 a_{B1}^3$	X1 (вакансия)	4(a)	0	0	0	$n_1 = y - 3\eta_{10}/8 - \eta_9/2$
				X2	4(b)	1/2	1/2	1/2	$n_2 = y - 3\eta_{10}/8 + \eta_9/2$
				X3	24(d)	0	1/4	1/4	$n_3 = y + \eta_{10}/8$
				M1	8(c)	1/2	1/4	1/4	
				M2	24(e)	1/4	0	0	
Кубическая	№ 212 $P4_332$ (O^6)	$\mathbf{a}_{cub} = \langle 200 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{cub} = \langle 020 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{cub} = \langle 002 \rangle_{B1}$	$8 a_{B1}^3$	X1 (вакансия)	4(b)	5/8	5/8	5/8	$n_1 = y - \eta_9/8 - 3\eta_8/8 - 3\eta_4/8$
				X2	4(a)	1/8	1/8	1/8	$n_2 = y + \eta_9/8 + 3\eta_8/8 - 3\eta_4/8$
				X3	12(d)	1/8	5/8	5/8	$n_3 = y + \eta_9/8 - \eta_8/8 + \eta_4/8$
				X4	12(d)	1/8	3/8	7/8	$n_4 = y - \eta_9/8 + \eta_8/8 + \eta_4/8$
				M1	8(c)	3/8	3/8	3/8	
				M2	24(e)	1/8	3/8	1/8	

*Объем элементарной ячейки сверхструктуры, выраженный через параметр a_{B1} элементарной ячейки базисной неупорядоченной структуры типа $B1$

Таблица 16

Каналы фазовых переходов беспорядок-порядок $MX_y - M_8X_7$ и параметры функций распределения, описывающих сверхструктуры типа M_8X_7

Симметрия	Пространственная группа	Канал перехода беспорядок-порядок		Параметры функций распределения	
		звезда $\{\mathbf{k}_s\}$	лучи $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезды $\{\mathbf{k}_s\}$	γ_s	$\varphi_s^{(j)}$
Кубическая	№ 225 $Fm\bar{3}m$ (O_h^5)	$\{\mathbf{k}_{10}\}$	$\mathbf{k}_{10}^{(1)}, \mathbf{k}_{10}^{(2)}, \mathbf{k}_{10}^{(3)}$	$\gamma_{10} = 1/8$	$\varphi_{10}^{(1)} = \varphi_{10}^{(2)} = \varphi_{10}^{(3)} = \pi$
		$\{\mathbf{k}_9\}$	$\mathbf{k}_9^{(1)}, \mathbf{k}_9^{(2)}, \mathbf{k}_9^{(3)}, \mathbf{k}_9^{(4)}$	$\gamma_9 = 1/8$	$\varphi_9^{(1)} = \varphi_9^{(2)} = \varphi_9^{(3)} = \varphi_9^{(4)} = \pi$
Кубическая	№ 212 $P4_332$ (O^6)	$\{\mathbf{k}_9\}$	$\mathbf{k}_9^{(1)}, \mathbf{k}_9^{(2)}, \mathbf{k}_9^{(3)}, \mathbf{k}_9^{(4)}$	$\gamma_9 = 1/16$	$\varphi_9^{(1)} = \pi, \varphi_9^{(2)} = \varphi_9^{(3)} = \varphi_9^{(4)} = 0$
		$\{\mathbf{k}_8\}$	$\mathbf{k}_8^{(1)}, \mathbf{k}_8^{(3)}, \mathbf{k}_8^{(5)}$,	$\gamma_8 = \sqrt{2}/16$	$\varphi_8^{(1)} = \varphi_8^{(3)} = \varphi_8^{(5)} = 5\pi/4$
		$\{\mathbf{k}_8\}$	$\mathbf{k}_8^{(2)}, \mathbf{k}_8^{(4)}, \mathbf{k}_8^{(6)}$	$\gamma_8 = \sqrt{2}/16$	$\varphi_8^{(2)} = \varphi_8^{(4)} = \varphi_8^{(6)} = -5\pi/4$
		$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(1)}, \mathbf{k}_4^{(5)}, \mathbf{k}_4^{(9)}$,	$\gamma_4 = 1/16$	$\varphi_4^{(1)} = \varphi_4^{(5)} = \varphi_4^{(9)} = \pi$
		$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(2)}, \mathbf{k}_4^{(6)}, \mathbf{k}_4^{(10)}$,	$\gamma_4 = 1/16$	$\varphi_4^{(2)} = \varphi_4^{(6)} = \varphi_4^{(10)} = -\pi$
		$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(3)}, \mathbf{k}_4^{(11)}$,	$\gamma_4 = 1/16$	$\varphi_4^{(3)} = \varphi_4^{(11)} = \pi/2$
		$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(4)}, \mathbf{k}_4^{(12)}$,	$\gamma_4 = 1/16$	$\varphi_4^{(4)} = \varphi_4^{(12)} = -\pi/2$
$\{\mathbf{k}_4\}$	$\mathbf{k}_4^{(7)}, \mathbf{k}_4^{(8)}$	$\gamma_4 = 1/16$	$\varphi_4^{(7)} = 3\pi/2, \varphi_4^{(8)} = -3\pi/2$		

Таблица 17

Сверхструктуры типа M_2X низшего гексагонального карбида вольфрама W_2C

Симметрия	Пространственная группа	Векторы трансляции элементарной ячейки	*V	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
						x/a_{C6}	y/b_{C6}	z/c_{C6}	
Ромбоэдрическая	№ 164 $P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3)	$\mathbf{a}_{C6} = \langle 100 \rangle_{L3}$, $\mathbf{b}_{C6} = \langle 010 \rangle_{L3}$, $\mathbf{c}_{C6} = \langle 001 \rangle_{L3}$	V_{L3}	C1 (вакансия)	1(b)	0	0	1/2	$n_1 = y - \eta_{17}/2$
				C2	1(a)	0	0	0	$n_2 = y + \eta_{17}/2$
				M1 (W1)	2(d)	1/3	2/3	1/4	
						x/a_ε	y/b_ε	z/c_ε	
Тригональная	№ 162 $P\bar{3}1m$ (D_{3d}^1)	$\mathbf{a}_\varepsilon = \langle 1\bar{1}0 \rangle_{L3}$, $\mathbf{b}_\varepsilon = \langle 120 \rangle_{L3}$, $\mathbf{c}_\varepsilon = \langle 001 \rangle_{L3}$	$3V_{L3}$	C1 (вакансия)	1(b)	0	0	1/2	$n_1 = y + \eta_{17}/6 - 2\eta_{15}/3$
				C2 (вакансия)	2(c)	1/3	2/3	0	$n_2 = y - \eta_{17}/6 - \eta_{15}/3$
				C3	1(a)	0	0	0	$n_3 = y - \eta_{17}/6 + 2\eta_{15}/3$
				C4	2(d)	1/3	2/3	1/2	$n_4 = y + \eta_{17}/6 + \eta_{15}/3$
				M1 (W1)	6(k)	1/3	0	1/4	
						x/a_{orth}	y/b_{orth}	z/c_{orth}	
Орторомбическая	№ 60 $Pb\bar{c}n$ (D_{2h}^{14})	$\mathbf{a}_{orth} = \langle 001 \rangle_{L3}$, $\mathbf{b}_{orth} = 2\langle 100 \rangle_{L3}$, $\mathbf{c}_{orth} = \langle 120 \rangle_{L3}$	$4V_{L3}$	C1 (вакансия)	4(c)	0	7/8	1/4	$n_1 = y - \eta_{14}/2$
				C2	4(c)	0	3/8	1/4	$n_2 = y + \eta_{14}/2$
				M1 (W1)	8(d)	1/4	1/8	1/12	

*Объем элементарной ячейки сверхструктуры, выраженный через объем $V_{L3} = (\sqrt{3}/2)a^2c$ элементарной ячейки базисной неупорядоченной структуры типа $L3$

Таблица 18

Моноклинная (пр. гр. № 12 – $C2/m$ ($A12/m1$) (C_{2h}^3)) сверхструктура Ti_5O_5 ($Ti_5 \blacksquare_1 O_5 \square_1$)
 монооксида Ti_xO_z : $Z = 2$, $V = 3 a_{B1}^3$, $\mathbf{a}_m = \langle 1\ 0\ \bar{1} \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_m = \langle 010 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_m = \langle 102 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения $n_{Ti}(x_i, y_i, z_i)$ и $n_O(x_i, y_i, z_i)$
		x/a_m	y/b_m	z/c_m	
Ti1 (вакансия \blacksquare)	2(a)	0	0	0	$n_{1(Ti)} = x - \eta_{10}/6 - \eta_4/3 - \eta_1/3$
Ti2	2(d)	1/2	1/2	1/2	$n_{2(Ti)} = x + \eta_{10}/6 - \eta_4/3 + \eta_1/3$
Ti3	4(i)	1/6	0	1/3	$n_{4(Ti)} = x + \eta_{10}/6 + \eta_4/6 - \eta_1/6$
Ti4	4(i)	1/3	0	2/3	$n_{3(Ti)} = x - \eta_{10}/6 + \eta_4/6 + \eta_1/6$
O1 (вакансия \square)	2(c)	1/2	0	1/2	$n_{1(O)} = z - \eta_{10}/6 - \eta_4/3 - \eta_1/3$
O2	2(b)	0	1/2	0	$n_{2(O)} = z + \eta_{10}/6 - \eta_4/3 + \eta_1/3$
O3	4(i)	1/3	0	1/6	$n_{4(O)} = z + \eta_{10}/6 + \eta_4/6 - \eta_1/6$
O4	4(i)	1/6	0	5/6	$n_{3(O)} = z - \eta_{10}/6 + \eta_4/6 + \eta_1/6$

Таблица 19

Идеальная кубическая (пр. гр. № 221 – $Pm\bar{3}m$ ($P4/m\bar{3}2/m$) (O_h^1)) упорядоченная фаза $Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$
 монооксида титана Ti_xO_z : $Z = 18$, $V = 27 a_{B1}^3$, $\mathbf{a}_{cub} = \langle 300 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{cub} = \langle 030 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{cub} = \langle 003 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения $n_{Ti}(x_i, y_i, z_i)$ и $n_O(x_i, y_i, z_i)$
		x/a_{cub}	y/b_{cub}	z/c_{cub}	
Ti1	1(b)	1/2	1/2	1/2	$n_{1(Ti)} = x - \eta_{10}/2 - \eta_7/3 - \eta_{6(1)}/6 - \eta_{6(2)}/6 + \eta_{4(1)}/3 + \eta_{4(2)}/3 + 2\eta_1/3$
Ti2	3(d)	1/2	0	0	$n_{2(Ti)} = x + \eta_{10}/6 + \eta_7/9 + \eta_{6(1)}/18 - \eta_{6(2)}/6 - \eta_{4(1)}/9 + \eta_{4(2)}/3 - 2\eta_1/9$
Ti3	6(e)	1/6	0	0	$n_{3(Ti)} = x + \eta_{10}/6 - \eta_7/18 + 5\eta_{6(1)}/36 - \eta_{6(2)}/12 + 2\eta_{4(1)}/9 - 2\eta_1/9$
Ti4 (вакансия \blacksquare)	6(f)	1/6	1/2	1/2	$n_{4(Ti)} = x - \eta_{10}/2 - \eta_7/6 - \eta_{6(1)}/12 - \eta_{6(2)}/12$
Ti5	8(g)	1/6	1/6	1/6	$n_{5(Ti)} = x - \eta_{10}/2 + \eta_7/6 + \eta_{6(1)}/12 + \eta_{6(2)}/12 + \eta_{4(1)}/12 + \eta_{4(2)}/12 + \eta_1/6$
Ti6	12(h)	1/3	1/2	0	$n_{6(Ti)} = x + \eta_{10}/6 + \eta_7/9 - \eta_{6(1)}/36 - \eta_{6(2)}/12 - \eta_{4(1)}/9 + \eta_1/9$
Ti7 (вакансия \blacksquare)	12(j ₁)	1/2	1/6	1/6	$n_{7(Ti)} = x - \eta_{10}/2 - \eta_{4(1)}/12 - \eta_{4(2)}/12 - \eta_1/6$
Ti8	12(j ₂)	1/2	1/3	1/3	$n_{8(Ti)} = x + \eta_{10}/6 + \eta_7/9 - \eta_{6(1)}/9 + 5\eta_{4(1)}/36 - \eta_{4(2)}/12 - \eta_1/18$
Ti9	24(k)	0	1/6	1/3	$n_{9(Ti)} = x + \eta_{10}/6 - \eta_7/18 + \eta_{6(1)}/18 - \eta_{4(1)}/36 - \eta_{4(2)}/12 + \eta_1/9$
Ti10	24(m)	1/3	1/3	1/6	$n_{10(Ti)} = x + \eta_{10}/6 - \eta_7/18 - \eta_{6(1)}/36 + \eta_{6(2)}/12 - \eta_{4(1)}/36 + \eta_{4(2)}/12 - \eta_1/18$
O1	1(a)	0	0	0	$n_{1(O)} = z - \eta_{10}/2 - \eta_7/3 - \eta_{6(1)}/6 - \eta_{6(2)}/6 + \eta_{4(1)}/3 + \eta_{4(2)}/3 + 2\eta_1/3$
O2	3(c)	0	1/2	1/2	$n_{2(O)} = z + \eta_{10}/6 + \eta_7/9 + \eta_{6(1)}/18 - \eta_{6(2)}/6 - \eta_{4(1)}/9 + \eta_{4(2)}/3 - 2\eta_1/9$
O3 (вакансия \blacksquare)	6(e)	1/3	0	0	$n_{3(O)} = z - \eta_{10}/2 - \eta_7/6 - \eta_{6(1)}/12 - \eta_{6(2)}/12$
O4	6(f)	1/3	1/2	1/2	$n_{4(O)} = z + \eta_{10}/6 - \eta_7/18 + 5\eta_{6(1)}/36 - \eta_{6(2)}/12 + \eta_{4(1)}/9 - \eta_1/9$
O5	8(g)	1/3	1/3	1/3	$n_{5(O)} = z - \eta_{10}/2 + \eta_7/6 + \eta_{6(1)}/12 + \eta_{6(2)}/12 + \eta_{4(1)}/12 + \eta_{4(2)}/12 + \eta_1/6$
O6	12(h)	1/6	1/2	0	$n_{6(O)} = z + \eta_{10}/6 + \eta_7/9 - \eta_{6(1)}/36 - \eta_{6(2)}/12 - \eta_{4(1)}/9 + \eta_1/9$
O7 (вакансия \blacksquare)	12(i ₁)	0	1/3	1/3	$n_{7(O)} = z - \eta_{10}/2 - \eta_{4(1)}/12 - \eta_{4(2)}/12 - \eta_1/6$
O8	12(i ₂)	0	1/6	1/6	$n_{8(O)} = z + \eta_{10}/6 + \eta_7/9 - \eta_{6(1)}/9 + 5\eta_{4(1)}/36 - \eta_{4(2)}/12 - \eta_1/18$
O9	24(l)	1/2	1/3	1/6	$n_{9(O)} = z + \eta_{10}/6 - \eta_7/18 + \eta_{6(1)}/18 - \eta_{4(1)}/36 - \eta_{4(2)}/12 + \eta_1/9$
O10	24(m)	1/6	1/6	1/3	$n_{10(O)} = z + \eta_{10}/6 - \eta_7/18 - \eta_{6(1)}/36 + \eta_{6(1)}/12 - \eta_{4(1)}/36 + \eta_{4(2)}/12 - \eta_1/18$

Таблица 20

Канал фазового перехода беспорядок-порядок $\text{Ti}_x\text{O}_z - \text{Ti}_5\text{O}_5$
с образованием кубической (пр. гр. $R\bar{m}\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5 ($\text{Ti}_{90}\blacksquare_{18}\text{O}_{90}\square_{18}$)

Звезда $\{\mathbf{k}_s\}$	Лучи $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезд $\{\mathbf{k}_s\}$, входящие в канал перехода	$\mu^{(s)}$	γ_s	$\varphi_s^{(j)}$ для подрешетки	
				Ti	O
$\{\mathbf{k}_{10}\}$	$\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2 = 3\mathbf{a}_1^* = [0\ 0\ 1]$, $\mathbf{k}_{10}^{(2)}$, $\mathbf{k}_{10}^{(3)}$		$\gamma_{10} = 1/6$	$\varphi_{10}^{(j)} = 0$	$\varphi_{10}^{(j)} = \pi$
$\{\mathbf{k}_7\}$	$\mathbf{k}_7^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2 + \mu_7(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = 3\mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_1^* = [0\ 1\ 1/3]$, $\mathbf{k}_7^{(2)} = -\mathbf{k}_7^{(1)}$, $\mathbf{k}_7^{(3)}$, $\mathbf{k}_7^{(4)} = -\mathbf{k}_7^{(3)}$, $\mathbf{k}_7^{(5)}$, $\mathbf{k}_7^{(6)} = -\mathbf{k}_7^{(5)}$, $\mathbf{k}_7^{(7)}$, $\mathbf{k}_7^{(8)} = -\mathbf{k}_7^{(7)}$, $\mathbf{k}_7^{(9)}$, $\mathbf{k}_7^{(10)} = -\mathbf{k}_7^{(9)}$, $\mathbf{k}_7^{(11)}$, $\mathbf{k}_7^{(12)} = -\mathbf{k}_7^{(11)}$	$\mu_7 = 1/6$	$\gamma_7 = 1/36$	$\varphi_7^{(j)} = \pi$	$\varphi_7^{(j)} = \pi$
$\{\mathbf{k}_{6(1)}\}$	$\mathbf{k}_{6(1)}^{(1)} = \mu_{6(1)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = \mathbf{a}_1^* = [0\ 0\ 1/3]$, $\mathbf{k}_{6(1)}^{(2)} = -\mathbf{k}_{6(1)}^{(1)}$, $\mathbf{k}_{6(1)}^{(3)}$, $\mathbf{k}_{6(1)}^{(4)} = -\mathbf{k}_{6(1)}^{(3)}$, $\mathbf{k}_{6(1)}^{(5)}$, $\mathbf{k}_{6(1)}^{(6)} = -\mathbf{k}_{6(1)}^{(5)}$	$\mu_{6(1)} = 1/6$	$\gamma_{6(1)} = 1/36$	$\varphi_{6(1)}^{(j)} = 0$	$\varphi_{6(1)}^{(j)} = \pi$
$\{\mathbf{k}_{6(2)}\}$	$\mathbf{k}_{6(2)}^{(1)} = \mu_{6(2)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = 2\mathbf{a}_1^* = [0\ 0\ 2/3]$, $\mathbf{k}_{6(2)}^{(2)} = -\mathbf{k}_{6(2)}^{(1)}$, $\mathbf{k}_{6(2)}^{(3)}$, $\mathbf{k}_{6(2)}^{(4)} = -\mathbf{k}_{6(2)}^{(3)}$, $\mathbf{k}_{6(2)}^{(5)}$, $\mathbf{k}_{6(2)}^{(6)} = -\mathbf{k}_{6(2)}^{(5)}$	$\mu_{6(2)} = 1/3$	$\gamma_{6(2)} = 1/36$	$\varphi_{6(2)}^{(j)} = \pi$	$\varphi_{6(2)}^{(j)} = \pi$
$\{\mathbf{k}_{4(1)}\}$	$\mathbf{k}_{4(1)}^{(1)} = \mu_{4(1)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3) = \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^* = [1/3\ 1/3\ 0]$, $\mathbf{k}_{4(1)}^{(2)} = -\mathbf{k}_{4(1)}^{(1)}$, $\mathbf{k}_{4(1)}^{(3)}$, $\mathbf{k}_{4(1)}^{(4)} = -\mathbf{k}_{4(1)}^{(3)}$, $\mathbf{k}_{4(1)}^{(5)}$, $\mathbf{k}_{4(1)}^{(6)} = -\mathbf{k}_{4(1)}^{(5)}$, $\mathbf{k}_{4(1)}^{(7)}$, $\mathbf{k}_{4(1)}^{(8)} = -\mathbf{k}_{4(1)}^{(7)}$, $\mathbf{k}_{4(1)}^{(9)}$, $\mathbf{k}_{4(1)}^{(10)} = -\mathbf{k}_{4(1)}^{(9)}$, $\mathbf{k}_{4(1)}^{(11)}$, $\mathbf{k}_{4(1)}^{(12)} = -\mathbf{k}_{4(1)}^{(11)}$	$\mu_{4(1)} = 1/6$	$\gamma_{4(1)} = 1/36$	$\varphi_{4(1)}^{(j)} = 0$	$\varphi_{4(1)}^{(j)} = 0$
$\{\mathbf{k}_{4(2)}\}$	$\mathbf{k}_{4(2)}^{(1)} = \mu_{4(2)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3) = 2\mathbf{a}_2^* + 2\mathbf{a}_3^* = [2/3\ 2/3\ 0]$, $\mathbf{k}_{4(2)}^{(2)} = -\mathbf{k}_{4(2)}^{(1)}$, $\mathbf{k}_{4(2)}^{(3)}$, $\mathbf{k}_{4(2)}^{(4)} = -\mathbf{k}_{4(2)}^{(3)}$, $\mathbf{k}_{4(2)}^{(5)}$, $\mathbf{k}_{4(2)}^{(6)} = -\mathbf{k}_{4(2)}^{(5)}$, $\mathbf{k}_{4(2)}^{(7)}$, $\mathbf{k}_{4(2)}^{(8)} = -\mathbf{k}_{4(2)}^{(7)}$, $\mathbf{k}_{4(2)}^{(9)}$, $\mathbf{k}_{4(2)}^{(10)} = -\mathbf{k}_{4(2)}^{(9)}$, $\mathbf{k}_{4(2)}^{(11)}$, $\mathbf{k}_{4(2)}^{(12)} = -\mathbf{k}_{4(2)}^{(11)}$	$\mu_{4(2)} = 1/3$	$\gamma_{4(2)} = 1/36$	$\varphi_{4(2)}^{(j)} = 0$	$\varphi_{4(2)}^{(j)} = 0$
$\{\mathbf{k}_1\}$	$\mathbf{k}_1^{(1)} = \mu_1^{(1)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mu_2^{(1)}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) =$ $= [2\mu_1^{(2)}\ 2\mu_1^{(1)}\ 0] = [2/3\ 1/3\ 0]$, $\mathbf{k}_1^{(2)} = -\mathbf{k}_1^{(1)}$, $\mathbf{k}_1^{(3)}$, $\mathbf{k}_1^{(4)} = -\mathbf{k}_1^{(3)}$, $\mathbf{k}_1^{(5)}$, $\mathbf{k}_1^{(6)} = -\mathbf{k}_1^{(5)}$, $\mathbf{k}_1^{(7)}$, $\mathbf{k}_1^{(8)} = -\mathbf{k}_1^{(7)}$, $\mathbf{k}_1^{(9)}$, $\mathbf{k}_1^{(10)} = -\mathbf{k}_1^{(9)}$, $\mathbf{k}_1^{(11)}$, $\mathbf{k}_1^{(12)} = -\mathbf{k}_1^{(11)}$, $\mathbf{k}_1^{(13)}$, $\mathbf{k}_1^{(14)} = -\mathbf{k}_1^{(13)}$, $\mathbf{k}_1^{(15)}$, $\mathbf{k}_1^{(16)} = -\mathbf{k}_1^{(15)}$, $\mathbf{k}_1^{(17)}$, $\mathbf{k}_1^{(18)} = -\mathbf{k}_1^{(17)}$, $\mathbf{k}_1^{(19)}$, $\mathbf{k}_1^{(20)} = -\mathbf{k}_1^{(19)}$, $\mathbf{k}_1^{(21)}$, $\mathbf{k}_1^{(22)} = -\mathbf{k}_1^{(21)}$, $\mathbf{k}_1^{(23)}$, $\mathbf{k}_1^{(24)} = -\mathbf{k}_1^{(23)}$	$\mu_1^{(1)} = 1/6$, $\mu_1^{(2)} = 1/3$	$\gamma_1 = 1/36$	$\varphi_1^{(j)} = \pi$	$\varphi_1^{(j)} = 0$

Таблица 21

Орторомбическая сверхструктура $Ti_2 \blacksquare O_3$ и тетрагональная сверхструктура $Ti_4 \blacksquare O_5$
неупорядоченного монооксида $Ti_x O_z$ ($y \equiv z/x > 1$) со структурой $B1$

Симметрия	Пространственная группа	Векторы трансляции элементарной ячейки	*V	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения $n_{Ti}(x_i, y_i, z_i)$ и $n_O(x_i, y_i, z_i)$
						x/a_{rh}	y/b_{rh}	z/c_{rh}	
Орторомбическая	№ 71 <i>Immm</i> (D_{2h}^{25})	$\mathbf{a}_{rh} = \frac{1}{2} \langle 1 \bar{1} 0 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{rh} = \frac{3}{2} \langle 110 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{rh} = \langle 001 \rangle_{B1}$	$3 a_{B1}^3 / 2$	Ti1 (вакансия)	2(c)	1/2	1/2	0	$n_{1(Ti)} = x - 2 \eta_4^{(Ti)} / 3$
				Ti2	4(h)	0	2/3	1/2	$n_{2(Ti)} = x + \eta_4^{(Ti)} / 3$
				O1	2(a)	0	0	0	$n_O = z$
				O2	4(g)	0	1/3	0	$n_O = z$
						x/a_t	y/b_t	z/c_t	
Тетрагональная	№ 87 <i>I4/m</i> (C_{4h}^5)	$\mathbf{a}_t = \frac{1}{2} \langle 310 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_t = \frac{1}{2} \langle \bar{1} 3 0 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_t = \langle 001 \rangle_{B1}$	$5 a_{B1}^3 / 2$	Ti1 (вакансия)	2(a)	0	0	0	$n_{1(Ti)} = x - 4 \eta_1^{(Ti)} / 5$
				Ti2	8(h)	2/5	1/5	0	$n_{2(Ti)} = x + \eta_1^{(Ti)} / 5$
				O1	2(b)	0	0	1/2	$n_O = z$
				O2	8(h)	1/10	3/10	0	$n_O = z$

*Объем элементарной ячейки сверхструктуры, выраженный через параметр a_{B1} элементарной ячейки базисной неупорядоченной структуры типа $B1$

Таблица 22

Идеальная тетрагональная (пр. гр. № 141 – $I4_1/amd (D_{4h}^{19})$) сверхструктура $V_{52}O_{64} (V_{52}\blacksquare_{12}O_{64})$:

$$Z=1, V=16 a_{B1}^3, \mathbf{a}_t = \langle 2\bar{2}0 \rangle_{B1}, \mathbf{b}_t = \langle 220 \rangle_{B1}, \mathbf{c}_t = \langle 002 \rangle_{B1}$$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения атомов ванадия $n_{V(1)}(x_i, y_i, z_i)$ и $n_{V(2)}(x_i, y_i, z_i)$
		x/a_t	y/b_t	z/c_t	
V1 (вакансия)	16(h)	0	5/8	1/4	$n_{1(V(2))} = x - \eta_{10}/16 - \eta_4/4 - \eta_3/4 - \eta_2/4$
V2	16(h)	0	1/8	1/4	$n_{2(V(2))} = x - \eta_{10}/16 - \eta_4/4 + \eta_3/4 + \eta_2/4$
V3	16(f)	1/8	0	0	$n_{3(V(2))} = x - \eta_{10}/16 + \eta_4/4 + \eta_3/4 - \eta_2/4$
V4	16(f)	5/8	0	0	$n_{4(V(2))} = x - \eta_{10}/16 + \eta_4/4 - \eta_3/4 + \eta_2/4$
V5	*4(a)	0	3/4	1/8	$n_{1(V(1))} = \eta_{10}$
O1	16(h)	0	1/8	1/2	
O2	16(h)	0	7/8	0	
O3	32(i)	1/8	0	1/4	

* тетраэдрическое междоузлие – позиция 8(c) базисной неупорядоченной структуры DO_3

Таблица 23

Моноклиная (пр. гр. № 12 – $C2/m (C_{2h}^3)$) сверхструктура $V_{14}O_6$:

$$Z=1, \mathbf{a}_m = \langle 30\bar{1} \rangle_{bct}, \mathbf{b}_m = \langle 010 \rangle_{bct}, \mathbf{c}_m = \langle 102 \rangle_{bct}$$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения атомов кислорода $n_O(x_i, y_i, z_i)^*$
		x/a_m	y/b_m	z/c_m	
O1	2(a)	0	0	0	$n_{1(O)} = y + \gamma_{1-1}^{(1)} \eta_{1-1} + \gamma_{1-2}^{(1)} \eta_{1-2} + \gamma_{1-3}^{(1)} \eta_{1-3}$
O2	4(i)	2/7	0	1/7	$n_{2(O)} = y + \cos(2\pi/7) \gamma_{1-1}^{(1)} \eta_{1-1} - \cos(\pi/7) \gamma_{1-2}^{(1)} \eta_{1-2} - \cos(3\pi/7) \gamma_{1-3}^{(1)} \eta_{1-3}$
O3 (вакансия)	4(i)	6/7	0	3/7	$n_{3(O)} = y - \cos(\pi/7) \gamma_{1-1}^{(1)} \eta_{1-1} - \cos(3\pi/7) \gamma_{1-2}^{(1)} \eta_{1-2} + \cos(2\pi/7) \gamma_{1-3}^{(1)} \eta_{1-3}$
O4 (вакансия)	4(i)	4/7	0	2/7	$n_{4(O)} = y - \eta_{1-1}/7 - \eta_{1-2}/7 - \eta_{1-3}/7$
V1	2(d)	0	1/2	1/2	
V2	4(i)	9/14	0	1/14	
V3	4(i)	11/14	0	9/14	
V4	4(i)	13/14	0	3/14	

* $\gamma_{1-1}^{(1)} = 1/[7\cos(3\pi/7)]$, $\gamma_{1-2}^{(1)} = -1/[7\cos(2\pi/7)]$, $\gamma_{1-3}^{(1)} = 1/[7\cos(\pi/7)]$

A. I. Gusev

Nonstoichiometry and Superstructures

Institute of Solid State Chemistry, Ural Division of the Russian Academy of Sciences,
620990 Ekaterinburg, Pervomayskaya str. 91,
Phone (343) 374-73-05, Fax (343) 374-44-95
E-mail: gusev@ihim.uran.ru

Annotation. The interrelation between the nonstoichiometry, the disorder and order in solid-phase compounds is discussed. Nonstoichiometry which is caused by the presence of structural vacancies is widespread in such compounds as transition metal carbides, nitrides and oxides, and in related ternary interstitial compounds. It is shown that nonstoichiometry is the prerequisite for the disordered or ordered distribution of atoms and vacancies. The modern state of investigations of disorder-order structural phase transitions in strongly nonstoichiometric compounds with basic cubic and hexagonal crystal structures is discussed. Results of symmetrical analysis of the disorder-order and order-order phase transformations are considered in detail. The main types of the superstructures formed in nonstoichiometric compounds with vacancies in one or two sublattices are described.