

Последовательность превращений беспорядок-порядок и порядок-порядок при образовании сверхструктур M_2X

А. И. Гусев¹⁾

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 7 декабря 2009 г.

После переработки 22 декабря 2009 г.

Проведен симметричный анализ тригональной, кубической и тетрагональных сверхструктур типа M_2X , образующихся в сильно нестехиометрических соединениях MX_y со структурой $B1$. Найдены каналы переходов беспорядок – порядок $MX_y \rightarrow M_2X$. Показано, что при понижении температуры в нестехиометрических карбидах и нитридах MX_y переходных металлов IV группы возможны три физически допустимые последовательности превращений, связанных с образованием упорядоченных фаз M_2X и переходами порядок-порядок между ними.

Переходные d -металлы IV и V групп образуют с углеродом и азотом сильно нестехиометрические карбиды и нитриды MX_y ($X = C, N$) с кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой $B1$ [1]. В этих соединениях MX_y неметаллические атомы X размещаются в октаэдрических междуузлиях гранецентрированной кубической (ГЦК) металлической подрешетки, в свою очередь образуя ГЦК неметаллическую подрешетку. Атомы неметалла X в зависимости от их относительного содержания, y , могут заполнять все или только часть междуузлий. Незаполненные междуузлия называют структурными вакансиями \square . Узлы металлической подрешетки соответствуют кристаллографическим позициям $4(a)$, а узлы металлической подрешетки – позициям $4(b)$ пространственной группы $Fm\bar{3}m$. В нестехиометрических соединениях MX_y ($MX_y\square_{1-y}$) атомы неметалла и структурные вакансии образуют в неметаллической подрешетке раствор замещения, причем концентрация структурных вакансий на нижней границе области гомогенности этих соединений может достигать 30–50 ат.%. Наиболее широкие области гомогенности от $MX_{0.45-0.48}$ до $MX_{1.00}$ имеют карбиды и нитриды титана и циркония MX_y ($0.45 \leq y \leq 1.0$). Столь высокая концентрация структурных вакансий является предпосылкой атомно-вакансионного упорядочения соединений MX_y ($MX_y\square_{1-y}$) с образованием сверхструктур типа M_2X с разной симметрией.

Первыми в карбидах титана TiC_y и циркония ZrC_y были экспериментально обнаружены кубические (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктуры M_2C [2–4]. В работах [5, 6] высказано предположение, что при понижении температуры в нестехиометрическом карбиде титана сначала образуется кубическая (пр. гр.

$Fd\bar{3}m$), а затем тригональная (пр. гр. $\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_2C . Позднее авторы [7, 8] установили, что в результате упорядочения карбида титана TiC_y в интервале $TiC_{0.58-0.63}$ образуется тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза Ti_2C . Авторы [4] предположили, что в карбиде TiC_y в области $0.54 \leq y \leq 0.57$ при понижении температуры от 990 до 960 К возможен последовательный переход “неупорядоченный (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбид $TiC_y \leftrightarrow$ кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) упорядоченная фаза $Ti_2C \leftrightarrow$ тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза Ti_2C ”.

Некоторая противоречивость и неоднозначность сведений по кубической и тригональной сверхструктурам Ti_2C обусловлена следующим. Как показано в [1], в дифракционном эксперименте тригональная и кубическая упорядоченные фазы типа M_2X практически неразличимы, поскольку их дифракционные спектры одинаковы по положению и интенсивности сверхструктурных отражений. Тем не менее, эти сверхструктуры могут быть идентифицированы по направлению статических смещений атомов металла, так как разные направления смещений атомов M в тригональной и кубической сверхструктурах M_2X приводят к различиям в интенсивности сверхструктурных отражений. Кроме того, при образовании тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченной фазы M_2X должны возникать тригональные искажения базисной кубической решетки. В дифракционном порошковом эксперименте эти искажения приводят к тригональному расщеплению отражений $(311)_{B1}$, $(222)_{B1}$, $(331)_{B1}$, $(420)_{B1}$, $(422)_{B1}$ базисной кубической решетки со структурой $B1$. Экспериментально тригональное расщепление базисных кубических отражений в результате длительного (в течение 1 месяца) отжига карбида $TiC_{0.67}$ при температуре 1003 К наблюдали авторы работы [8].

¹⁾ e-mail: gusev@ihim.uran.ru

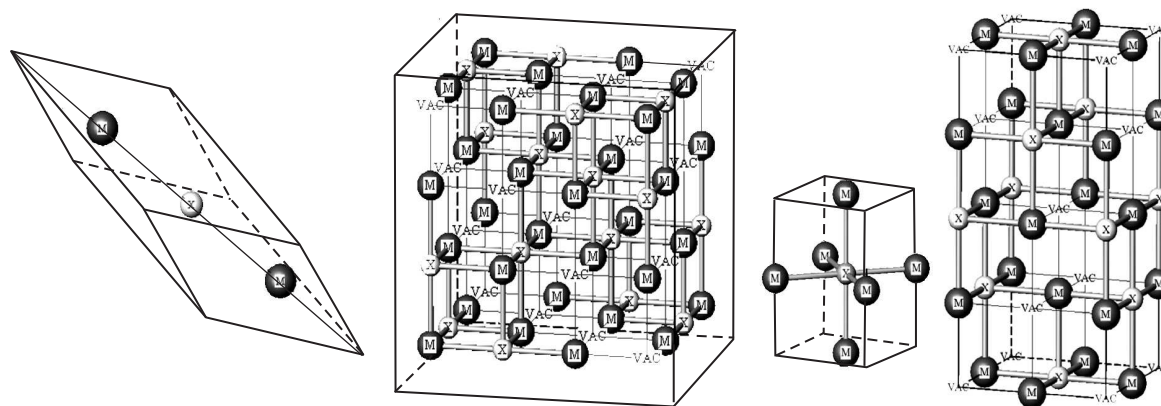


Рис.1. Элементарные ячейки тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$), кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и тетрагональных (пр. гр. $P4/mmm$ и $I4_1/amd$) сверхструктур типа M_2X , которые могут образовываться при упорядочении сильно нестехиометрических соединений MX_y со структурой $B1$. В вершинах элементарных ячеек тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) и тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктур M_2X находятся вакантные узлы неметаллической подрешетки; в элементарных ячейках кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) сверхструктур M_2X вакантные узлы отмечены надписью “vac”

Образование тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) сверхструктуры Ti_2N (δ' - Ti_2N) экспериментально установлено при упорядочении нестехиометрического нитрида титана в области $TiN_{0.45}-TiN_{0.51}$ при температуре ниже 900–1000 К [9–16]. Однако по данным [17–19] фаза δ' - Ti_2N является метастабильной и существует только в узком температурном интервале от 900 до 1180 К.

Из кристаллографических соображений нельзя исключить образование в сильно нестехиометрических соединениях MX_y тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры M_2X , подобной сверхструктуре замещения типа $CuAu$. Вместе с тем, в [1, 20] показано, что с точки зрения термодинамики образование тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры M_2X мало вероятно.

Из анализа экспериментальных данных следует возможность образования в нестехиометрических карбидах и нитридах MX_y кубической (пр. гр. № 227 $Fd\bar{3}m$), тригональной (пр. гр. № 166 $R\bar{3}m$) и двух тетрагональных (пр. гр. № 141 $I4_1/amd$ и № 123 $P4/mmm$) сверхструктур типа M_2X (рис.1). Термодинамические расчеты фазовых равновесий в системах $Ti-C$, $Zr-C$ и $Ti-N$, выполненные в работах [1, 20, 21] 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 могут

возникать две или три сверхструктуры одна за другой – не известно.

В связи с этим в настоящей работе 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 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. В тех случаях, когда переходы между упорядоченными фазами происходят без понижения симметрии, речь идет о полиморфных превращениях. Симметричный анализ позволяет установить величину понижения симметрии при образовании той или иной сверхструктуры и определить, в какой физически допустимой последовательности эти сверхструктуры могут возникать.

Определим изменение симметрии при переходе от неупорядоченной фазы MX_y к сверхструктурам M_2X

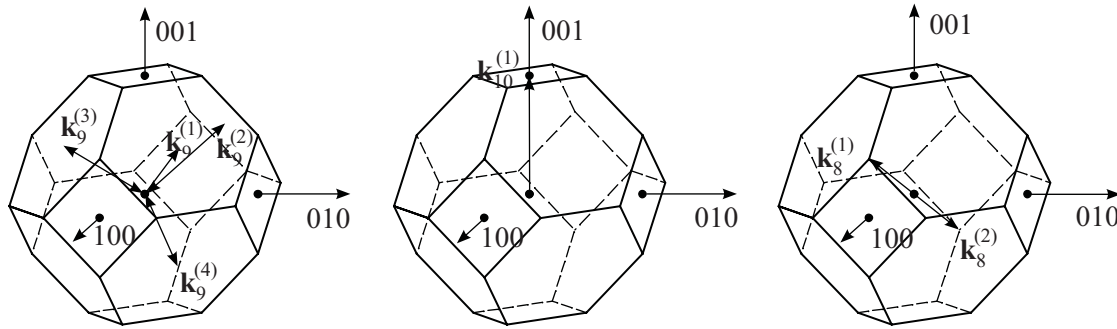


Рис.2. Сверхструктурные векторы обратной решетки упорядоченных фаз типа M_2X , входящие в канал фазового перехода беспорядок – порядок MX_y-M_2X , и их положение в первой зоне Бриллюэна базисной ГЦК решетки: слева направо – M_2X (пр. гр. $R\bar{3}m$ и $Fd\bar{3}m$), M_2X (пр. гр. $P4/mmm$), M_2X (пр. гр. $I4_1/amd$). Канал перехода, связанный с образованием тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуры, включает один луч $\mathbf{k}_9^{(3)}$, а канал перехода беспорядок – порядок MX_y (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) $\rightarrow M_2X$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$), связанный с образованием кубической сверхструктуры, включает все четыре луча звезды $\{\mathbf{k}_9\}$

и при переходах между сверхструктурами типа M_2X . 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, 20, 22]. Точечные группы симметрии четырех обсуждаемых сверхструктур M_2X являются подгруппами точечной группы $m\bar{3}m$ (O_h).

Тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) элементарная ячейка сверхструктуры M_2X показана на рис.1; большая ось показанной элементарной ячейки имеет направление $[1\bar{1}\bar{1}]_{B1}$. Согласно расчету, базисные векторы обратной решетки этой сверхструктуры M_2X равны $\mathbf{a}_{tr}^* = \frac{1}{2}\langle -1 -3 -1 \rangle$, $\mathbf{b}_{tr}^* = \frac{1}{2}\langle 3 1 -1 \rangle$, и $\mathbf{c}_{tr}^* = \frac{1}{2}\langle -1 1 3 \rangle$. Трансляция сверхструктурных узлов обратной решетки тригональной сверхструктуры M_2X показывает, что при такой ориентировке элементарной ячейки первая зона Бриллюэна неупорядоченной ГЦК решетки содержит один луч $\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$ (рис.2) лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_9\}$ (здесь и далее нумерация и описание звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов и их лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ даны в соответствии с [1, 20, 22]; $\mathbf{b}_1 = (-1, 1, 1)$, $\mathbf{b}_2 = (1, -1, 1)$ и $\mathbf{b}_3 = (1, 1, -1)$ – структурные векторы обратной решетки базисной ГЦК решетки в единицах $2\pi/a$; методика определения сверхструктурных векторов, образующих канал перехода, подробно описана в [20, раздел 5.2]). Таким образом, этот сверхструктурный вектор $\mathbf{k}_9^{(3)}$ является каналом фазового перехода, по которому образуется тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктура M_2X (при других

ориентировках $[111]_{B1}$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{B1}$, 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).

Базисные векторы обратной решетки кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктуры M_2X равны $\mathbf{a}_{cub}^* = \frac{1}{2}\langle 1 0 0 \rangle$, $\mathbf{b}_{cub}^* = \frac{1}{2}\langle 0 1 0 \rangle$ и $\mathbf{c}_{cub}^* = \frac{1}{2}\langle 0 0 1 \rangle$. В этом случае первая зона Бриллюэна неупорядоченной ГЦК решетки содержит все четыре луча $\mathbf{k}_9^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$, $\mathbf{k}_9^{(2)} = \mathbf{b}_1/2$, $\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$ и $\mathbf{k}_9^{(4)} = \mathbf{b}_3/2$ звезды $\{\mathbf{k}_9\}$ (см. рис.2, слева).

Группа любого волнового вектора звезды $\{\mathbf{k}_9\}$ включает 12 элементов симметрии: $h_1, h_5, h_9, h_{13}, h_{17}, h_{21}, h_{25}, h_{29}, h_{33}, h_{37}, h_{41}$ и h_{45} для вектора $\mathbf{k}_9^{(1)}$ или $h_1, h_8, h_{10}, h_{16}, h_{18}, h_{21}, h_{25}, h_{32}, h_{34}, h_{40}, h_{42}$ и h_{45} для вектора $\mathbf{k}_9^{(3)}$ и т.д. [1, 20, 22]. Таким образом, порядки точечных групп симметрии тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) и кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктур M_2X одинаковы и равны 12. Действительно, при образовании тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) или кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктур типа M_2X позиции $4(b)$ неупорядоченной фазы MX_y расщепляются на позиции $1(a)$ и $1(b)$ в первом случае и на позиции $16(c)$ и $16(d)$ во втором случае. Позиции $1(a)$ и $1(b)$, как и позиции $16(c)$ и $16(d)$, по симметрии относятся к точечной группе $\bar{3}m$ (D_{3d}), включающей 12 элементов симметрии. Понижение поворотной симметрии равно отношению числа элементов симметрии высокосимметричной фазы к числу элементов симметрии низкосимметричной фазы, то есть отношению порядков групп. В соответствии с этим при образовании как тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$), так и кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктур M_2X поворотное понижение симметрии равно 4. Поскольку элементы симметрии волновых векторов, входящих

в каналы переходов от неупорядоченной фазы MX_y к тригональной или кубической сверхструктурам M_2X , совпадают, то образование их одинаково вероятно. Судя по литературным данным [4], эти сверхструктуры образуются в разных концентрационных областях. Поэтому можно полагать, что в отличающихся по содержанию неметалла y нестехиометрических соединениях MX_y могут параллельно существовать переходы беспорядок – порядок “кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $\text{MX}_y \rightarrow$ кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) упорядоченная фаза M_2X ” и “кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $\text{MX}_y \rightarrow$ тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза M_2X ”. Переходы между кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченными фазами M_2X могут происходить как полиморфное превращение.

Элементарная ячейка тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры типа M_2X показана на рис.1. Базисные векторы обратной решетки этой сверхструктуры равны $\mathbf{a}_{P4/mmm}^* = \langle 1 - 1 0 \rangle$, $\mathbf{b}_{P4/mmm}^* = \langle 1 1 0 \rangle$, и $\mathbf{c}_{P4/mmm}^* = \langle 0 0 1 \rangle$, в соответствии с чем она образуется по каналу перехода беспорядок – порядок, включающему один луч $\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ (см. рис.2, в центре).

Группа волнового вектора $\mathbf{k}_{10}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ включает 16 элементов симметрии $h_1-h_4, h_{13}-h_{16}, h_{25}-h_{28}$ и $h_{37}-h_{40}$ [1, 20, 22]. Действительно, при образовании тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры типа M_2X позиции 4(b) неупорядоченной фазы MX_y расщепляются на позиции 1(a) и 1(d), которые по симметрии относятся к точечной группе $4/mmm$ (D_{4h}), включающей эти 16 симметричных преобразований. Таким образом, поворотное понижение симметрии при образовании тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуры M_2X равно 3.

Элементарная ячейка тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) сверхструктуры M_2X (рис.1) имеет обратную решетку с векторами $\mathbf{a}_{I4_1/amd}^* = \langle 1 0 0 \rangle$, $\mathbf{b}_{I4_1/amd}^* = \langle 0 1 0 \rangle$ и $\mathbf{c}_{I4_1/amd}^* = \frac{1}{2}\langle 0 0 1 \rangle$. Трансляция сверхструктурных узлов обратной решетки тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) сверхструктуры M_2X показывает, что первая зона Бриллюэна неупорядоченной ГЦК решетки содержит два луча $\mathbf{k}_8^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/4$ и $\mathbf{k}_8^{(2)} = -\mathbf{k}_8^{(-1)}$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_8\}$ (рис.2, справа). Эти лучи входят в канал фазового перехода, связанный с образованием обсуждаемой тетрагональной сверхструктуры. Группой волновых векторов $\mathbf{k}_8^{(1)}$ и $\mathbf{k}_8^{(2)}$ звезды $\{\mathbf{k}_8\}$ являются 8 элементов симметрии h_1, h_4, h_{13}, h_{16} ,

h_{26}, h_{27}, h_{38} и h_{39} . Образование тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) упорядоченной фазы M_2X связано с расщеплением позиций 4(b) неупорядоченной фазы MX_y на позиции 4(a) и 4(b) обсуждаемой сверхструктуры, которые по симметрии принадлежат точечной группе $4\bar{2}m$ (D_{2d}), включающей эти восемь элементов симметрии. В рассматриваемом случае поворотное понижение симметрии равно 6.

Таким образом, группа $4\bar{2}m$ сверхструктурных волновых векторов тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) упорядоченной фазы M_2X является подгруппой группы $4/mmm$ сверхструктурных волновых векторов тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) упорядоченной фазы M_2X . Это означает, что возможен переход порядок – порядок “ M_2X (пр. гр. $P4/mmm$) \rightarrow M_2X (пр. гр. $I4_1/amd$)”, происходящий с понижением симметрии.

Изменение трансляционной симметрии равно отношению объемов элементарных ячеек или отношению числа узлов в элементарных ячейках низкосимметричной и высокосимметричной фаз. При переходе порядок – порядок “ M_2X (пр. гр. $P4/mmm$) \rightarrow M_2X (пр. гр. $I4_1/amd$)” понижение трансляционной симметрии равно 4. Поворотное понижение симметрии в этом же переходе равно 2. Общее понижение симметрии $N = n(G)/n(G_D)$ есть отношение порядков $n(G)$ и $n(G_D)$ пространственных групп G и G_D высокосимметричной и низкосимметричной фаз и численно равно произведению поворотного и трансляционного понижений симметрии. Поэтому в переходе “ M_2X (пр. гр. $P4/mmm$) \rightarrow M_2X (пр. гр. $I4_1/amd$)” общее понижение симметрии равно 8.

Из соотношения элементов симметрии h_i ясно, что группы $4/mmm$ и $4\bar{2}m$ сверхструктурных волновых векторов тетрагональных сверхструктур M_2X не являются погруппами группы $\bar{3}m$ кубической и тригональной сверхструктур. Поэтому переходы порядок – порядок от кубической или тригональной сверхструктур к любой из двух тетрагональных сверхструктур M_2X невозможны.

Отсюда следует, что при понижении температуры возможны три последовательности превращений, связанных с упорядоченными фазами M_2X . Первая и вторая последовательности “кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $\text{MX}_y \rightarrow$ кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) упорядоченная фаза M_2X ” и “кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченная фаза $\text{MX}_y \rightarrow$ 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 третья последователь-

ность “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. Следует заметить, что указанные последовательности превращений найдены из симметричных соображений. В [1, 20, 21] методом функционала параметров порядка показано, что с точки зрения термодинамики образование кубической и тригональной 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 со второй тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) фазой и потому ее образование маловероятно. С учетом этого 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, в особенности в карбиде титана, параллельно при разных составах карбида осуществляются первая и вторая последовательности превращений беспорядок – порядок с образованием кубической и тригональной фаз M_2X , между которыми возможно полиморфное превращение. Действительно, по данным [4] 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 от $TiC_{0.55}$ до $TiC_{0.59}$. Температуры перехода беспорядок-порядок для обеих сверхструктур близки и составляют 990–1020 К. Третья последовательность превращений 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.

Наилучшим решением вопроса о последовательности превращений было бы сравнение свободных

энергий разных фаз. Для этой цели наиболее приемлемы метод вариации кластеров (CV) [23–25] и метод функционала параметров порядка (OPF) [21, 26]. Но даже OPF-метод, специально разработанный для описания упорядочения в сильно нестехиометрических соединениях, не позволяет выявить какой-либо разницы в свободных энергиях обсуждаемых сверхструктур M_2X (см., например, [21]). Это связано с тем, существующий вариант OPF-метода обеспечивает одновременный учет только параметров дальнего порядка и обусловленных ими корреляций (или сверхструктурного ближнего порядка), а сверхструктурный ближний порядок в фазах M_2X совершенно одинаков. Однако в упорядоченных фазах помимо корреляций, обусловленных дальним порядком, существуют близкодействующие корреляции, которые не исчезают при температурах T_{trans} переходов порядок – беспорядок или порядок – порядок, а сохраняются в некотором температурном интервале вблизи T_{trans} , меняясь с температурой. По-видимому, разницу в свободных энергиях фаз M_2X с разной симметрией можно будет выявить, если полностью учесть ближний порядок как в упорядоченных, так и в неупорядоченных фазах. Но в настоящее время ни CV-, ни OPF-методы не позволяют учесть близкодействующие корреляции.

Работа поддержана проектом Российского фонда фундаментальных исследований # 10-03-00023а, грантом Президента Российской Федерации # НШ-4581.2010.3 и междисциплинарным проектом # 09-М-23-2001 “Ближний и дальний порядок в нестехиометрических карбидах, карбогидридах и оксидах переходных металлов” Уральского отделения РАН.

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer, Berlin – Heidelberg – New York – London, 2001.
2. H. Goretzki, *Phys. Stat. Sol.* **20**, K141 (1967).
3. И. Каримов, В. Т. Эм, И. Хидиров, И. С. Латергаус, *Изв. АН Узб. ССР, Сер. физ.-мат. наук* № 4, 81 (1979).
4. В. Н. Липатников, А. Коттар, Л. В. Зуева, А. И. Гусев, *ФТТ* **40**, 1332 (1998).
5. V. Moisy-Maurice, *Structure atomique des carbures non-stoechiometriques de metaux de transition*, Rapport CEA-R-5127. Commissariat a l’Energie Atomique, Gif-sur-Yvette (France), 1981.
6. V. Moisy-Maurice, N. Lorenzelli, C. H. de Novion, and P. Convert, *Acta Metal.* **30**, 1769 (1982).
7. N. Lorenzelli, R. Caudron, J. P. Landesman, and C. H. de Novion, *Solid State Commun.* **59**, 765 (1986).

8. C. H. de Novion, B. Beuneu, T. Priem et al., In.: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, Ed. R. Freer, Kluwer Acad. Publ., Netherlands, 1990, p.329–355.
9. B. Holmberg, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1255 (1962).
10. C. Lobier and J. P. Marcon, *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris. C* **268**, 1132 (1969).
11. S. Nagakura and T. Kusunoki, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 52 (1977).
12. М. П. Арбузов, С. Я. Голуб, Б. В. Хаенко, *Изв. АН СССР, Неорган. материалы* **13**, 1779 (1977).
13. A. N. Christensen, A. Alamo, and J. P. Landesman, *Acta Crystallogr. C* **41**, 1009 (1985).
14. И. Хидиров, И. Каримов, В. Т. Эм, *Доклады АН Узб. ССР № 10*, 21 (1980).
15. D. Sundararaman, A. L. E. Terrance, V. Seetharaman, and V. S. Raghunathan, *Trans. Japan. Inst. Metals* **24**, 510 (1983).
16. W. Lengauer, *Acta Metall. Mater.* **39**, 2985 (1991).
17. W. Lengauer and P. Ettmayer, *High Temp. – High Pressure* **19**, 673 (1987).
18. W. Lengauer and P. Ettmayer, *High Temp. – High Pressure* **22**, 13 (1990).
19. E. Etchessahar, Yong-Un Sohn, M. Harmelin, and J. Debuigne, *J. Less-Common Metals* **167**, 261 (1991).
20. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, М.: Физматлит, 2007.
21. А. И. Гусев, *УФН* **170**, 3 (2000).
22. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, М.: Наука, 1986.
23. R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81**, 988 (1951).
24. J. Hijmans and J. de Boer, *Physica* **21**, 471 (1955).
25. В. Г. Вакс, В. И. Зиненко, В. Е. Шнейдер, *УФН* **141**, 629 (1983).
26. A. I. Gusev, *Philosoph. Mag. B* **60**, 307 (1989).