

БЛИЖНЕЕ АТОМНО-ВАКАНСИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В КАРБИДЕ НИОБИЯ $\text{NbC}_{0.83}$

М.Г. Костенко¹, А.А. Ремпель^{1,2}, С.В. Шарф³

¹Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990, ул. Первомайская 91, Екатеринбург, Россия;

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, ул. Мира 19, Екатеринбург, Россия;

³Институт математики и механики УрО РАН,
620990, ул. С. Ковалевской 16, Екатеринбург, Россия

E-mail: rempel@ihim.uran.ru

SHORT-RANGE ATOMIC-VACANCY ORDERING IN NIOBIUM CARBIDE $\text{NbC}_{0.83}$

M.G. Kostenko¹, A.A. Rempel^{1,2}, S.V. Sharf³

¹Institute of Solid State Chemistry UB RAS,
91 Pervomayskaya Str., Ekaterinburg, 620990 Russia;

²Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin,
19 Mira Str., Ekaterinburg, 620002 Russia;

³Institute of Mathematics and Mechanics UB RAS,
16 S. Kovalevskoy Str., Ekaterinburg, 620990 Russia

e-mail: rempel@ihim.uran.ru

Предложены и исследованы структурные модели ближнего порядка для неупорядоченного и упорядоченного карбида ниобия $\text{NbC}_{0.83}$. Методом компьютерного моделирования рассчитана зависимость между параметрами ближнего и дальнего порядка, а также нейтронограммы по формуле Дебая. Квантово-химические расчеты показали, что ближний порядок энергетически выгоден в неупорядоченной фазе, а также в частично упорядоченных модификациях упорядоченной фазы при параметре дальнего порядка $\eta \leq 0.4$.

Structural models of short-range order for ordered and disordered niobium carbide $\text{NbC}_{0.83}$ have been proposed and investigated. The dependence between short-range and long range order parameters as well as the neutron diffraction patterns have been calculated using computer simulations and Debye formula. Quantum-chemical calculations revealed energy gain of short-range order in disordered phase and in partly ordered modifications of ordered phase with long-range order parameter $\eta \leq 0.4$.

Карбид ниобия является типичным представителем группы сильно нестехиометрических соединений [1] и содержит структурные вакансии в углеродной подрешетке. Структурная вакансия представляет собой узел кристаллической решетки, не занятый атомом. В отличие от термических вакансий их концентрация не зависит от температуры. Со структурными вакансиями связаны эффекты нестехиометрии, ближнего и дальнего порядка, которые позволяют модифицировать свойства соединения в определенных пределах, не изменяя тип его базисной кристаллической структуры. Вопросы нестехиометрии и дальнего порядка [1] в настоящее время подробно изучены, чего нельзя сказать о проблеме ближнего порядка. Если в случае дальнего порядка расположение атомов и вакансий в элементарной ячейке сверхструктуры дает исчерпывающую информацию о структуре упорядоченной фазы, то в случае ближнего порядка структурные параметры [2], найденные экспериментально, не всегда позволяют воспроизвести трехмерную модель структуры.

В связи с этим в данной работе предложены трехмерные структурные модели неупорядоченной и упорядоченной фаз, учитывающие ближнее атомно-вакансионное

упорядочение, и исследованы их свойства первопринципными методами на примере карбида ниобия $\text{NbC}_{0.83}$, содержащего 1/6 вакансий в углеродной подрешетке.

Карбид ниобия $\text{NbC}_{0.83}$ обладает базисной структурой типа $B1$ и в зависимости от способа размещения вакансий по узлам углеродной подрешетки образует неупорядоченную фазу или упорядоченные фазы со сверхструктурами M_6X_5 [1]. В работах [3, 4] на примере монооксида титана показано, что ближний порядок в неупорядоченных фазах следует моделировать с учетом корреляций, реализующихся в упорядоченном состоянии и обуславливающих его энергетическую выгоду. Для сверхструктур M_6X_5 карбида ниобия характерно отсутствие смежных вакансий на расстоянии второй и четвертой координационных сфер структуры $B1$. Поэтому ближний порядок в неупорядоченной фазе можно задать условием, что минимальное расстояние между любыми двумя вакансиями равно радиусу шестой координационной сферы (первая, третья и пятая координационные сферы включают узел подрешетки ниобия, в которой вакансий нет).

Компьютерное моделирование ближнего порядка выполнено следующим образом. В модельном кристалле размером $200 \times 200 \times 200$ узлов базисной структуры $B1$ случайным образом выбирался узел подрешетки углерода, в который помещалась вакансия. Узлы, удаленные на расстояние второй и четвертой координационных сфер от вакансии, помечались как «запрещенные». Следующая вакансия могла быть помещена только в один из «разрешенных» узлов. Запреты на вторую и четвертую координационную сферу не позволяют разместить все вакансии для достижения состава $\text{NbC}_{0.83}$. Поэтому часть вакансий оказалась на «запрещенных» позициях. Ближний порядок, таким образом, реализован путем минимизации энергетически невыгодных атомно-вакансионных группировок, а не строгого запрета на их присутствие в структуре, как в случае монооксида титана [3, 4]. На нейтронограмме, рассчитанной по формуле Дебая, ближний порядок обнаружен по изменению формы диффузного фона (аморфное гало). Наиболее вероятные кластерные конфигурации, рассчитанные для предложенной структурной модели, соответствуют наиболее вероятным конфигурациям, найденным из эксперимента по ядерному магнитному резонансу [5].

Количество «неправильных» атомно-вакансионных группировок можно минимизировать не только в неупорядоченной фазе, но и в частично упорядоченных модификациях упорядоченной фазы. В этом случае образуются особые упорядоченные структуры, которые характеризуются одновременно дальним порядком и корреляционным ближним порядком. Термин «корреляционный ближний порядок» предложен в работе [6] в качестве альтернативы сверхструктурному ближнему порядку, который всегда присутствует в упорядоченных фазах и обусловлен исключительно дальним порядком. Алгоритм моделирования структурных модификаций с корреляционным ближним порядком подробно изложен в работе [4]. Сначала в подрешетке вакансий идеально упорядоченной сверхструктуры необходимо случайным образом выбирать вакансии, которые следует поместить в подрешетку атомов. Количество перемещаемых вакансий определяется в зависимости от желаемого значения параметра дальнего порядка $0 \leq \eta < 1$ в соответствии с функцией распределения [1]. Вакансии перемещаются сначала только в разрешенные узлы подрешеток атомов, затем, когда таковых не остается, вакансия попадает в «запрещенные» позиции. На рис. 1 представлены рассчитанные зависимости параметров ближнего порядка [1, 2] от параметра дальнего порядка для модификаций с корреляционным ближним порядком и без корреляционного ближнего порядка в случае упорядочения по типу моноклинной сверхструктуры M_6X_5 (мон.) (пространственная группа $C2/m$) [7]. Разница в значениях параметров двух структурных моделей возрастает с уменьшением параметра дальнего порядка и достигает максимума при полном отсутствии дальнего порядка ($\eta = 0$). Наибольшее отклонение наблюдается для параметра $\alpha_{XV-XV}^{\parallel}$, характеризующего корреляции между вакансиями во второй координационной сфере. С возрастанием номера координационной сферы отклонения затухают.

Учет корреляционного ближнего порядка привел к изменению формы диффузного фона на нейтронограмме упорядоченной фазы, которое наблюдается одновременно со сверхструктурными рефлексами, свидетельствующими о дальнем порядке. Кроме того, обнаружено изменение соотношения между интенсивностями сверхструктурных рефлексов, объясняемое тем, что количество вакансий в различных кристаллографических позициях частично упорядоченной модификации при введении корреляционного ближнего порядка становится не пропорционально вероятности этих позиций в сверхструктуре.

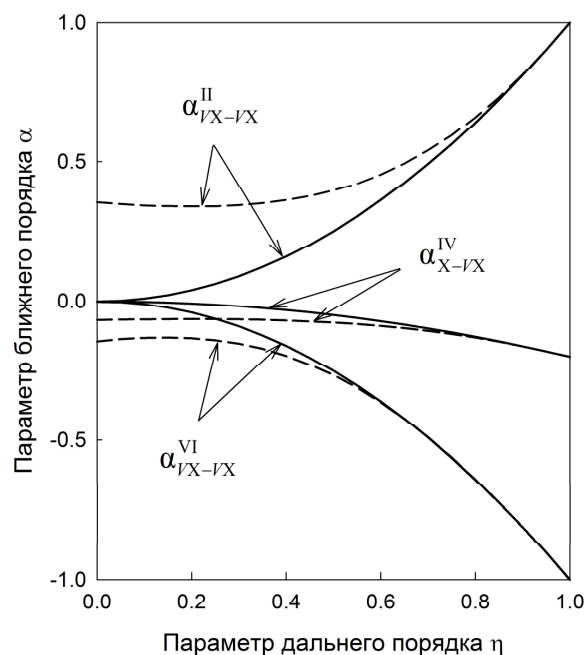


Рис. 1 - Зависимости параметров ближнего порядка α_{X-VX}^{IV} , α_{VX-VX}^{IV} и α_{VX-VX}^{VI} от параметра дальнего порядка, рассчитанные для сверхструктуры M_6X_5 (мон.) без учета корреляционного ближнего порядка (сплошная линия) и с учетом корреляционного ближнего порядка (пунктирная линия). В обозначении α_{A-V}^{cs} A и V – типы узлов, cs – номер координационной сферы, для которой произведен расчет параметра, X–VX (или VX–VX) – пара вакансии–атом (или вакансия–вакансия), вероятность которой рассчитывается

Влияние ближнего порядка на энергию основного состояния карбида ниобия исследовано методами квантовой химии (табл. 1) [8]. Беспорядок и ближний порядок моделировались методом сверхъядчейки [9]. Детали моделирования и расчетов описаны в [4]. Обнаружено, что ближний порядок в неупорядоченной фазе дает энергетический выигрыш по сравнению со статистическим распределением вакансий. В частично упорядоченных модификациях упорядоченной фазы понижение энергии обнаружено только при малой степени дальнего порядка ($\eta \leq 0.4$). Отметим также, что предложенная модель ближнего порядка для карбида ниобия оказывает меньшее влияние на энергию основного состояния соединения по сравнению с эффектом ближнего порядка, обнаруженным в монооксиде титана [3, 4], содержащим структурные вакансии не только в неметаллической, но и в металлической подрешетке.

Таблица 1:

Энергия основного состояния различных структурных модификаций карбида ниобия $NbC_{0.83}$.

Параметр дальнего порядка η	Энергия основного состояния в расчете на формульную единицу $NbC_{0.83}$, эВ	
	Модификации без корреляционного ближнего порядка	Модификации с корреляционным ближним порядком
0.00	-1740.42	-1740.45
0.10	-1740.43	-1740.44
0.25	-1740.44	-1740.45
0.40	-1740.43	-1740.44
0.55	-1740.45	-1740.45
0.70	-1740.46	-1740.46

Учет ближнего порядка необходим для корректного расчета электронной структуры и свойств соединений со структурными вакансиями, в термодинамических расчетах, при интерпретации экспериментальных данных по рентгеновской, нейтронной и электронной дифракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 14-02-00636. Вычисления проведены на суперкомпьютере «Уран» ИММ УрО РАН.

Список использованных источников:

- 1 *Gusev A. I. , Rempel A. A. , Magerl A. J.* Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo. 2001.
- 2 *Гусев А. И.* // УФН. 2006. Т. 176 (7). С. 717.
- 3 *Костенко М. Г., Ремпель А. А., Шарф С. В., Лукоянов А. В.* // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97 (11). С. 712.
- 4 *Костенко М. Г., Ремпель А. А., Шарф С. В., Лукоянов А. В.* // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102 (2). С. 94.
- 5 *Rempel A. A. , Gusev A. I. , Belyaev M. Yu.* // J. Phys. C: Sol. State Phys. 1997. V. 20. P. 5655.
- 6 *Rempel A. A. , Gusev A. I.*// Phys. Stat. Solidi (b). 1990. V. 160. P. 389.
- 7 *Gusev A. I., Rempel A. A. ,* // Phys. Stat. Sol. (a). 1986 V. 93. P. 71.
- 8 *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502.
- 9 *Payne M. C., Teter M. P., Allan D. C. , Arias T. A. , Joannopoulos J. D.* // Rev. Mod. Phys. 1992. V. 64. P. 1045.