

ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ И ПРИКЛАДНАЯ ФИЗИКА

# НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, БЕСПОРЯДОК, БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

А.И. ГУСЕВ



А.И. Гусев

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, БЕСПОРЯДОК,  
БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК  
В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ



МОСКВА  
ФИЗМАТЛИТ®  
2007

УДК 536.42+548.4+548.7

ББК 22.37+24.5

Г 96

Гусев А. И. **Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 856 с. — ISBN 978-5-9221-0609-2.

Нестехиометрия, обусловленная наличием структурных вакансий, широко распространена в твердофазных соединениях и создает предпосылки для неупорядоченного или упорядоченного распределения атомов и вакансий. Упорядочение и разупорядочение возможны в любых системах с замещением. К ним относятся рассматриваемые в книге сильно нестехиометрические соединения (карбиды, нитриды, оксиды переходных металлов и родственные им тройные соединения внедрения), металлические сплавы и твердые растворы замещения.

Изложено современное состояние исследований структурных фазовых переходов порядок-беспорядок в нестехиометрических соединениях. Приведен обширный экспериментальный материал по структуре и свойствам неупорядоченной и упорядоченных фаз нестехиометрических соединений, соотношению между ближним и дальним порядком в упорядочивающихся сплавах, твердых растворах и нестехиометрических соединениях. Подробно рассмотрены результаты симметричного анализа превращений беспорядок-порядок, описаны основные методы расчета фазовых равновесий в системах с нестехиометрией, приведены результаты расчетов равновесных фазовых диаграмм упорядочивающихся систем. Даны исчерпывающий анализ и объяснение влияния упорядочения на различные свойства сильно нестехиометрических соединений.

Для специалистов в области теории фазовых превращений в твердом теле, в области физики и химии твердого тела и теоретического материаловедения.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	7
Список основных обозначений . . . . .	11
<b>Глава 1. ТИПЫ ДЕФЕКТОВ И НЕСТЕХИОМЕТРИЯ . . . . .</b>	<b>13</b>
Литература к главе 1 . . . . .	20
<b>Глава 2. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ . . . . .</b>	<b>24</b>
§ 2.1. Точечные и пространственные группы . . . . .	24
§ 2.2. Обратная решетка и волновые векторы . . . . .	36
§ 2.3. Элементы теории дифракции . . . . .	46
Литература к главе 2 . . . . .	57
<b>Глава 3. СИЛЬНО НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ . . . . .</b>	<b>60</b>
§ 3.1. Методы приготовления и степень гомогенности . . . . .	61
§ 3.2. Кристаллическая структура и области гомогенности . . . . .	69
§ 3.3. Химическая связь в нестехиометрических соединениях . . . . .	86
§ 3.4. Границы структурной устойчивости . . . . .	98
§ 3.5. Упорядочение в сильно нестехиометрических карбидах, нитридах и оксидах . . . . .	106
3.5.1 Кристаллические структуры упорядоченных нестехиометрических карбидов (108). 3.5.2 Упорядочение в нестехиометрических карбидах ванадия (115). 3.5.3 Упорядочение в нестехиометрических карбидах ниобия, тантала и вольфрама (124). 3.5.4 Упорядоченные фазы нестехиометрических нитридов и оксидов (133). 3.5.5 Особенности структуры упорядоченной фазы $Ti_5O_5$ (138). 3.5.6 Упорядочение твердых растворов нестехиометрических соединений (165).	
Литература к главе 3 . . . . .	167
<b>Глава 4. БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК . . . . .</b>	<b>183</b>
§ 4.1. Параметры ближнего порядка и двухчастичные корреляции . . . . .	183
§ 4.2. Представление вероятностей многочастичных фигур с учетом корреляций. . . . .	186
§ 4.3. Влияние ближнего порядка на интенсивность диффузного рассеяния . . . . .	204
§ 4.4. Диффузное рассеяние и кластерная модель ближнего порядка замещения. . . . .	208
§ 4.5. Ближний порядок в сильно нестехиометрических соединениях . . . . .	220
4.5.1 ЯМР-исследования ближнего порядка (221). 4.5.2 ЯМР и ближний порядок в нестехиометрическом карбиде ниобия (226). 4.5.3 Диффузное рассеяние	



нейтронов и электронов (234). 4.5.4 Исследование ближнего порядка методом магнитной восприимчивости (240). 4.5.5 Ближний порядок в карбидных твердых растворах (243).	
§ 4.6. Локальные смещения атомов . . . . .	245
4.6.1 Методы определения смещений (246). 4.6.2 Смещения атомов в неупорядоченных карбидах и нитридах (249). 4.6.3 Статические смещения атомов вблизи структурной вакансии (257).	
Литература к главе 4 . . . . .	266
 <b>Глава 5. ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК . . . . .</b>	<b>274</b>
§ 5.1. Параметры дальнего порядка . . . . .	274
§ 5.2. Канал перехода беспорядок–порядок . . . . .	279
§ 5.3. Канал перехода и интенсивности дифракционных отражений . . . . .	284
§ 5.4. Функции распределения и дифракция на сверхструктурах сильно нестехиометрических соединений . . . . .	289
5.4.1 Сверхструктуры типа $M_2X$ (289). 5.4.2 Сверхструктуры типа $M_3X_2$ (296). 5.4.3 Сверхструктуры типа $M_4X_3$ (304). 5.4.4 Сверхструктуры типа $M_6X_5$ (308). 5.4.5 Сверхструктуры типа $M_8X_7$ (317).	
§ 5.5. Сверхструктуры кубического монооксида титана $TiO_y$ . . . . .	323
5.5.1 Сверхструктура $Ti_5O_5$ (323). 5.5.2 Ромбические сверхструктуры $Ti_3O_2$ и $Ti_2O_3$ (326). 5.5.3 Тетрагональная сверхструктура $Ti_4O_5$ (333).	
§ 5.6. Сверхструктуры никелита лития $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ . . . . .	334
5.6.1 Ромбоэдрическая сверхструктура $LiNiO_2$ (336). 5.6.2 Моноклинные сверхструктуры $Li_3\Box Ni_4O_8$ и $Li_2\Box Ni_3O_6$ (339).	
§ 5.7. Род фазовых превращений беспорядок–порядок . . . . .	346
§ 5.8. Области допустимых значений параметров дальнего порядка . . . . .	348
Литература к главе 5 . . . . .	352
 <b>Глава 6. ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЬ БЛИЖНЕГО И ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА . . . . .</b>	<b>356</b>
§ 6.1. Соотношение ближнего и дальнего порядка . . . . .	356
§ 6.2. Ближний порядок в сверхструктурах . . . . .	364
Литература к главе 6 . . . . .	377
 <b>Глава 7. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ИСПАРЕНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ НИТРИДОВ И КАРБИДОВ . . . . .</b>	<b>379</b>
§ 7.1. Испарение нестехиометрических нитридов . . . . .	379
§ 7.2. Нитриды и карбонитриды титана . . . . .	384
§ 7.3. Нитриды и карбонитриды ванадия . . . . .	389
§ 7.4. Нитриды и карбонитриды ниобия . . . . .	394
§ 7.5. Высокотемпературное испарение карбидов . . . . .	401
Литература к главе 7. . . . .	413

Глава 8. ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ БЕСПОРЯДОК–ПОРЯДОК	417
§ 8.1. Термодинамика фазовых превращений	417
§ 8.2. Феноменологическая теория фазовых превращений	421
§ 8.3. Приближение среднего поля	426
§ 8.4. Кластерные методы в теории упорядочения	436
Литература к главе 8	444
Глава 9. МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА	447
§ 9.1. Основные приближения метода	447
§ 9.2. Энергии кластеров	455
§ 9.3. Выбор базисной кластерной фигуры	461
§ 9.4. Вероятности кластеров и подфигур	463
§ 9.5. Условия минимума свободной энергии	467
Литература к главе 9	479
Глава 10. РАВНОВЕСНЫЕ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ	481
§ 10.1. Расчет превращений беспорядок–порядок в нестехиометрических соединениях	486
§ 10.2. Учет упорядочения соединения $MX_y$ на модельной фазовой диаграмме системы М–Х	489
§ 10.3. Фазовые диаграммы систем М–Х ( $M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W}$ ; $X = \text{C, N}$ )	500
10.3.1 Система Ti–C (500). 10.3.2 Система Zr–C (522). 10.3.3 Система Hf–C (523). 10.3.4 Система V–C (528). 10.3.5 Система Nb–C (539). 10.3.6 Система Ta–C (540). 10.3.7 Система Ti–N (544). 10.3.8 Система W–C (548).	
§ 10.4. Фазовые диаграммы псевдобинарных систем	562
10.4.1 Оценка взаимной растворимости (562). 10.4.2 Модель субрегулярных растворов (566). 10.4.3 Фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем (578). 10.4.4 Фазовые равновесия, твердофазный распад и поверхностная сегрегация в тройной системе Zr–Nb–C (581). 10.4.5 Фазовая диаграмма тройной системы Ti–B–C (597).	
§ 10.5. Влияние давления на фазовые равновесия	599
10.5.1 Эволюция фазовых диаграмм двойных систем при приложении давления (599). 10.5.2 Структурные вакансии в нестехиометрических соединениях под высоким давлением (606).	
Литература к главе 10	617
Глава 11. ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ И УПОРЯДОЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА СИЛЬНО НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	636
§ 11.1. Период базисной решетки	637
§ 11.2. Рентгеновские фотоэлектронные и эмиссионные спектры	651
§ 11.3. Электронно-позитронная аннигиляция	659

11.3.1	Время жизни позитронов в карбидах (664).	11.3.2	Аннигиляция позитронов в структурных вакансиях монооксида титана (672).	11.3.3	Угловая корреляция аннигиляционного излучения в карбидах (681).					
§ 11.4.	Электрокинетические свойства . . . . .					687				
§ 11.5.	Магнитная восприимчивость . . . . .					706				
11.5.1	Магнитная восприимчивость нестехиометрических карбидов и нитридов (708).	11.5.2	Эффекты упорядочения на восприимчивости нестехиометрических карбидов (715).	11.5.3	Влияние нестехиометрии (724).	11.5.4	Ближний и дальний порядок (728).	11.5.5	Магнитная восприимчивость нестехиометрических монооксидов титана и ванадия (734).	
§ 11.6.	Сверхпроводимость . . . . .									743
§ 11.7.	Теплоемкость . . . . .									755
11.7.1	Суперпозиционная модель теплоемкости (755).	11.7.2	Низкотемпературная теплоемкость (760).	11.7.3	Теплоемкость нестехиометрических карбидов в разных структурных состояниях в интервале температур от 78 до 300 К (761).	11.7.4	Теплоемкость нестехиометрических карбидов при температуре выше 300 К и вблизи точки перехода порядок–беспорядок (778).	11.7.5	Теплоемкость нестехиометрического монооксида титана (784).	
§ 11.8.	Микротвердость . . . . .									799
	Литература к главе 11 . . . . .									818
	Именной указатель . . . . .									843
	Предметный указатель . . . . .									846

«SINCE that this thing we call the world  
By chance on Atomes is begot,  
Which though in dayly motions hurld,  
Yet weary not,  
How doth it prove  
Thou art so fair and I in Love?»

«Коль Мир наш — атомов сцепление —  
Рождён случайностью одной  
Из вихревого их движенья,  
Где мне иной  
Найти закон,  
Что ты прекрасна, я — влюблён?»

*From «An Epicurean Ode» by John Hall, 1646*  
(Джон Холл, «Эпикурейская ода»)

## Предисловие

Много лет назад я случайно прочел короткое (всего три строфы по шесть строчек каждая) стихотворение английского поэта-метафизика XVII века Дж. Холла (1627–1656). Стихи поразили меня инстинктивной глубиной понимания роли вероятности, случайных процессов и самоорганизации в природе в целом и в жизни человека, в частности. Русского поэтического перевода<sup>1)</sup> этих стихов, насколько мне было известно, не существовало.

Действительно, беспорядок и порядок в твердом теле, переходы из неупорядоченного состояния в упорядоченное и обратно, которым посвящена эта книга, тесно связаны с понятием вероятности и с вероятностными процессами. Явления такого рода в различных материальных системах изучает синергетика. В этой книге объектами, на примере которых обсуждаются разные стороны беспорядка и порядка, являются нестехиометрические соединения.

Книга, которую вы держите в руках — результат тридцатилетней работы автора над проблемами беспорядка и порядка и их связи с нестехиометрией. Началась работа с изучения карбида ниобия, в котором, как ожидали, можно получить упорядоченную фазу. Тема исследования была частной и не претендовала на решение каких-либо общих задач, относящихся к твердому телу. Но то ли карбид ниобия оказался очень благодарным объектом, то ли авторы проявили настойчивость в попытках ответить на многочисленные вопросы, возникавшие по мере исследований, однако работа стала развиваться даже не по одному, а по нескольким естественно сложившимся направлениям. Основные направления — кристаллографические и симметричные аспекты упорядочения, термодинамика фазовых превращений беспорядок–порядок, влияние упорядочения на свойства упорядочивающихся веществ. Объектами исследований сначала были монокарбиды переходных металлов, обладающие широкими областями гомогенности. Позднее их и другие родственные им соединения стали называть сильно нестехиометрическими соединениями. Очень скоро стало ясно, что явления, связанные с перераспределением атомов внедрения и структурных вакансий в нестехиометрических карбидах, являются превосходной моделью аналогичных

---

<sup>1)</sup> Благодаря любезности нашего известного поэта, переводчика и писателя Евгения Владимировича Витковского мне удалось получить перевод «Эпикурейской оды» Дж. Холла, выполненный по моей просьбе Александром Лукьяновым весной 2004 года. Выше приведена его первая строфа (перевод публикуется впервые).

явлений в твердофазных системах с взаимным замещением компонентов и потому методы анализа и описания, предложенные и развитые для нестехиометрических соединений, применимы к очень многим системам с беспорядком замещения.

В 70-х годах XX века упорядочение в карбидах, нитридах и родственных им соединениях считали редким и случайным явлением, едва ли стоящим пристального научного внимания. Но сейчас уже многим понятно, что упорядочение — это общее и закономерное явление для всех нестехиометрических соединений и их твердых растворов замещения. Эффекты упорядочения, о которых тридцать лет назад даже не говорили или говорили как о чем-то пренебрежимо малом и ничтожном, оказались весьма многочисленны и по величине сравнимы с изменением свойств во всей области гомогенности нестехиометрических соединений. Фазовые диаграммы двойных систем переходных металлов с углеродом и азотом, не менявшиеся с момента их построения в 50–60-х годах XX века и содержавшие одно либо два нестехиометрических соединения, обогатились многими упорядоченными фазами.

За тридцать лет произошло не только накопление экспериментальных фактов, но и существенно развились и усовершенствовались их понимание и интерпретация, о чем можно судить по основным предшествующим монографиям: Швейкин Г. П., Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Гусев А. И., Губанов В. А., Курмаев Э. З. «Соединения переменного состава и их твердые растворы» (Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984); Гусев А. И., Ремпель А. А. «Термодинамика структурных вакансий в нестехиометрических фазах внедрения» (Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987); Гусев А. И., Ремпель А. А. «Структурные фазовые переходы беспорядок–порядок» (М.: Наука, 1988); Гусев А. И. «Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений» (М.: Наука, 1991); Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Гусев А. И., Швейкин Г. П. «Влияние высоких давлений и температур на дефектные фазы внедрения» (Екатеринбург: УрО РАН, 1992); Ремпель А. А. «Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения» (Екатеринбург: УИФ «Наука», 1992); Липатников В. Н., Гусев А. И. «Упорядочение в карбидах титана и ванадия» (Екатеринбург: УрО РАН, 2000); Ивановский А. Л., Гусев А. И., Швейкин Г. П. «Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов III б, IV б подгрупп» (Екатеринбург: УрО РАН, 1996); Гусев А. И., Ремпель А. А. «Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле» (Екатеринбург: УрО РАН, 2001); 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).

Обращая взгляд в начало пути, видишь, что удалось добавить в науку о нестехиометрии, беспорядке и порядке, в науку о сильно нестехиометрических соединениях. В ней появилось то, чего ранее совсем не было — изучены и построены десятки фазовых диаграмм систем, в которых нестехиометрия и упорядочение играют главную роль, определено множество структур упорядоченных фаз, развиты теоретические методы описания кристаллических структур и методы расчета фазовых равновесий в упорядочивающихся системах, обнаружены и объяснены разнообразные эффекты нестехиометрии и упорядочения, сформулированы новые научные понятия, связанные с нестехиометрией и упорядочением в твердом теле. Оказалось, например, что с помощью упорядочения можно формировать в нестехиометрических соединениях нанокристаллическую структуру. Развитие исследований по наноструктурированным веществам сопровождалось накоплением богатой информации по методам создания и изучения наноструктуры, по влиянию наноструктуры на свойства разнообразных веществ и материалов, по современным нанотехнологиям и в свою очередь привело к публикации нескольких монографий: Гусев А. И. «Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства» (Екатеринбург: УрО РАН, 1998),

Гусев А. И., Ремпель А. А. «Нанокристаллические материалы» (Москва: Физматлит, 2000 и 2001), Gusev A. I., Rempel A. A. «Nanocrystalline Materials» (Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004), Гусев А. И. «Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии» (Москва: Физматлит, 2005).

Представляемая вниманию читателей книга не повторяет ни одну из предыдущих, хотя предмет обсуждения — нестехиометрия и упорядочение в твердом теле, — остался неизменным. В ней много нового — в особенности это относится к разнообразным аспектам упорядочения монооксида титана с вакансиями в двух подрешетках и тройных оксидных фаз типа никелита лития, к близкому порядку в нестехиометрических соединениях перед переходом в упорядоченное состояние, к высокотемпературному испарению (сублимации) нестехиометрических карбидов, к твердофазному распаду и связанным с ним явлениям поверхностной сегрегации и наноструктурирования в тройных карбидных системах.

Основную часть описанных и проанализированных в книге разнообразных экспериментальных исследований фазовых превращений беспорядок–порядок в нестехиометрических соединениях выполнили ближайшие коллеги и соавторы по многим работам: проф. д. ф.-м. н. А. А. Ремпель, к. ф.-м. н. В. Н. Липатников, к. х. н. С. З. Назарова. В последние годы к ним присоединились к. х. н. Л. В. Зуева, к. х. н. А. А. Валеева, к. ф.-м. н. С. В. Ремпель, А. Н. Зырянова, А. С. Курлов. Многие теоретические идеи и объяснения были предложены А. А. Рempelем, совместная работа с которым всегда была интересной и плодотворной. Некоторые экспериментальные работы выполнены совместно с сотрудниками Института физики металлов УрО РАН, Института физики твердого тела и полупроводников АН Белоруссии, Института теоретической и прикладной физики Штутгартского университета (Германия), Института химической технологии неорганических материалов Венского технологического университета (Австрия), других академических институтов и университетов. Я благодарен всем, кто с пониманием и интересом относился к нашим теоретическим и экспериментальным исследованиям.

В этой книге много ссылок не только на свои работы, но и на публикации сотен отечественных и зарубежных научных сотрудников. Профессиональное занятие наукой — это очень сложный и практически всегда неблагодарный труд, который мало кто может оценить. Между тем люди отдают науке всю жизнь и оставляют опубликованные статьи как почти единственный осязаемый след своих исследований. Поэтому всякий раз, упоминая ту или иную статью или книгу, возвращаешь к жизни ее авторов, чьи мысли и результаты вовсе не пропали даром, чья работа была нужной и не напрасной. Я чрезвычайно признателен всем авторам, ссылки на исследования которых приведены в этой книге.

Опыт написания более чем десятка книг подсказывает мне только одно — ни одну книгу нельзя закончить, можно только прекратить работать над ней. Не было дня, чтобы не возникали непреодолимая потребность и необходимость дополнить ту или другую главу новыми экспериментальными и теоретическими результатами, дать более обоснованное и современное объяснение описанному явлению, иначе и более доходчиво сформулировать мысль. Не было дня, когда в стремлении к улучшению в уже написанный текст или в подготовленный рисунок не вносились бы изменения. Этим можно заниматься бесконечно, поэтому приходится рассматривать представляемую читателям книгу только как очередную ступеньку бесконечной лестницы. К сожалению, ни один автор не может быть уверен, что ему удастся преодолеть еще одну ступень. Что же, тогда эта книга будет последней.

Никто не помогал мне при написании книги и при ее технической подготовке, поэтому автор несет личную ответственность за все ошибки, которые обнаружит



читатель и исправлять которые ему придется самостоятельно. Вместе с тем автор надеется, что читатель найдет в этой книге не одни лишь ошибки и недостатки.

Итак, вы приступаете к чтению книги, которую можно было бы назвать «Тридцать лет спустя». Это похоже на известный роман А. Дюма, и хотелось бы верить, что если монография и не привлечет столь широкий круг читателей, то во всяком случае она будет полезна для вашей профессиональной научной деятельности. Я постарался представить в ней наиболее современное понимание взаимосвязи беспорядка, порядка и нестехиометрии в твердом теле на примере сильно нестехиометрических соединений и полагаю, что эта книга привлечет внимание читателей к интересным и еще далеко не завершенным исследованиям реального твердого тела.

*А. И. Гусев*

Екатеринбург, 2005  
gusev@ihim.uran.ru

## Список основных обозначений

- $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3; \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  — основные трансляционные векторы кристаллической решетки  
 $a_{B1}$  — период кубической решетки со структурой  $B1$   
 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  — базисные векторы обратной решетки  
 $c$  — концентрация  
 $C_p, C_v$  — изобарная и изохорная теплоемкость  
 $E$  — конфигурационная энергия решетки  
 $E_F$  — энергия Ферми  
 $F$  — свободная энергия  
 $g(\omega)$  — функция распределения частот колебаний атомов  
 $h, \hbar = h/2\pi$  — постоянная Планка  
 $h_k$  — элемент симметрии группы  $m\bar{3}m$   
 $H_k$  — элемент симметрии группы  $6/mmm$   
 $H_V$  — микротвердость  
 $\Delta H_{tr}$  — теплота фазового превращения  
 $k_B$  — постоянная Больцмана  
 $\mathbf{k}$  — волновой вектор  
 $\{\mathbf{k}_s\}$  — звезда волнового вектора  
 $\mathbf{k}_s^{(j)}$  — луч звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$  (сверхструктурный вектор, принадлежащий звезде  $\{\mathbf{k}_s\}$ )  
 $m_0$  — масса свободного электрона  
 $m^*$  — эффективная масса электрона  
 $n(\mathbf{r}), n(x_I, y_I, z_I)$  — функция распределения атомов по узлам кристаллической решетки  
 $N_A$  — число Авогадро  
 $N(E_F)$  — плотность электронных состояний на уровне Ферми  
 $p$  — давление  
 $P, P_i^{(s)}$  — вероятности  
 $q$  — заряд  
 $\mathbf{r}$  — радиус-вектор, определяющий положение узла кристаллической решетки  
 $R$  — газовая постоянная  
 $R^{(s)}$  — число узлов упорядочивающейся решетки, входящих в фигуру типа  $s$   
 $R_{\square}^{\min}$  — минимальный допустимый радиус вакансии  
 $R(\theta)$  — функция углового разрешения  
 $s$  — тип фигуры  
 $S_c$  — конфигурационная энтропия  
 $\Delta S_{tr}$  — энтропия перехода  
 $T$  — температура  
 $T_c$  — температура перехода в сверхпроводящее состояние  
 $T_{tr}$  — температура превращения (перехода)  
 $V_{\square}^{\min}$  — минимальный допустимый объем вакансии  
 $x_I, y_I, z_I$  — координаты узлов  $\mathbf{r}$  решетки Изинга  
 $y$  — относительное содержание атомов внедрения X в нестехиометрическом соединении  $\text{MX}_y$   
 $y^{(s)}$  — коэффициент переоценки

- $z_j$  — координационное число  $j$ -й координационной сферы  
 $z_c$  — критическая концентрация структурных вакансий  
 $Z$  — статистическая сумма  
 $\alpha$  — коэффициент термического расширения  
 $\alpha_j$  — параметр ближнего порядка в  $j$ -й координационной сфере  
 $\gamma$  — коэффициент электронной теплоемкости  
 $\delta_{ik}$  — символ Кронекера  
 $\varepsilon_i^{(s)}$  — энергия  $i$ -конфигурации фигуры типа  $s$   
 $\eta$  — параметр дальнего порядка  
 $\theta_D, \theta_E$  — характеристические температуры Дебая и Эйнштейна  
 $\kappa_T$  — изотермическая сжимаемость  
 $\lambda$  — константа электрон-фононного взаимодействия  
 $\lambda^*$  — нормированная скорость аннигиляции позитронов  
 $\lambda_i^{(s)}$  — мультиплетность  $i$ -конфигурации фигуры типа  $s$   
 $\mu$  — химический потенциал  
 $\mu^*$  — кулоновский псевдопотенциал  
 $\rho$  — удельное электросопротивление  
 $\tau$  — время жизни позитронов  
 $\chi$  — магнитная восприимчивость  
 $\chi_d^-$  — диамагнитная восприимчивость Ландау  
 $\chi_p^-$  — спиновая парамагнитная восприимчивость Паули  
 $\chi_{orb}$  — орбитальная парамагнитная восприимчивость Ван-Флека  
 $\psi(\mathbf{r})$  — волновая функция  
 $\varphi_s^{(j)}$  — фазовый сдвиг концентрационной волны  
 $\Phi$  — термодинамический потенциал  
 $\inf(x)$  — точная нижняя граница  
 $\sup(x)$  — точная верхняя граница  
 $\subset$  — символ включения подгруппы  $G_D$  в группу  $G$   
 $\in$  — символ принадлежности к множеству  
 $\square, \blacksquare$  — структурная вакансия

«Deux dangers ne cessent de menacer le monde:  
l'ordre et le désordre»

«Две опасности угрожают миру:  
порядок и беспорядок»

*Paul Valéry (Поль Валери)*

## Глава 1

# ТИПЫ ДЕФЕКТОВ И НЕСТЕХИОМЕТРИЯ

Среди сотен тысяч химических соединений имеется группа соединений, состав которых при нормальных условиях может заметно отличаться от стехиометрического. В эту группу обычно включают карбиды, нитриды, оксиды, бориды, гидриды, сульфиды металлов, а также целый ряд тройных соединений. Даже из перечисления ясно, насколько широко распространена нестехиометрия. Однако в течение долгого времени нестехиометрию рассматривали скорее как курьез, чем как реальную научную проблему, пока в начале XX века Н. С. Курнаков не показал практическую важность идей, выдвинутых в начале XIX века К. Л. Бертолле. В настоящее время нестехиометрия занимает важное место во всех научных дисциплинах, связанных с изучением твердого тела. Наиболее детальное и современное описание нестехиометрии в твердом теле и связанных с нею разнообразных явлений, в особенности упорядочения и разупорядочения, можно найти в монографиях А. И. Гусева и А. А. Ремпелья [1, 2]. В этой главе с учетом идей, сформулированных в работах [1–4], рассмотрим кратко основные понятия, связанные с нестехиометрией.

Представление о кристалле как периодическом, трехмерном и полностью упорядоченном ансамбле частиц является физической моделью идеального твердого тела. В реальных кристаллах всегда имеются различные типы дефектов.

Уже первые исследования рентгеновской дифракции показали, что угловое распределение интенсивности рентгеновского излучения не вполне соответствует строго периодическому трехмерному распределению атомов в решетке. Это заставило предположить, что реальные кристаллы обладают мозаичной структурой и состоят из блоков размером около 1 мкм, которые несколько разориентированы друг относительно друга. Ясно, что вдоль границ блоков правильное периодическое расположение атомов нарушено. Пластическая деформация кристаллов сопровождается размытием (уширением) дифракционных отражений вследствие нарушения правильного расположения атомных плоскостей (появления дефектов упаковки), уменьшения размера кристаллитов, микродеформаций решетки.

Результаты большого числа исследований интерметаллидов, проводимых в рамках физико-химического анализа Н. С. Курнакова [5–9] и Г. Таммана [10, 11], показали наличие двух типов фаз. Свойства одних фаз монотонно изменялись внутри области гомогенности и нельзя было указать состав, соответствующий определенному соединению. Для других фаз на кривых «свойство–состав» внутри области гомогенности имеется сингулярность, причем состав фазы, соответствующий сингулярной точке, является стехиометрическим, т. е. его можно представить с помощью простых целочисленных коэффициентов.

Результаты еще одной группы исследований, связанных в основном с изучением диффузии и электропроводности ионных кристаллов, привели к заключению об отклонении их структуры от идеальной вследствие перехода ионов в междоузлия или появления незанятых узлов (вакансий). Часто в качестве примера кристаллических соединений с идеальным стехиометрическим составом приводят хлориды щелочных металлов, например, NaCl. Однако исследования показывают, что кристалл NaCl, нагретый в парах натрия или калия, меняет состав и свои свойства (желтеет,

становится полупроводником) при сохранении неизменной кристаллической структуры. В результате нагрева отношение  $\text{Na}/\text{Cl}$  становится больше единицы, причем избыток натрия по отношению к стехиометрическому составу составляет  $10^{16}$ – $10^{17}$  атомов натрия на  $1\text{ см}^3$  [12].

Таким образом, исследования твердого тела, выполненные на разных объектах и разными методами, показали, что в реальных кристаллах присутствуют дефекты и имеются отклонения от стехиометрии.

Геометрическая классификация дефектов учитывает размерность создаваемых ими искажений решетки. Нульмерными (0D) дефектами являются точечные дефекты, например, вакансии или примесные атомы. Объединение двух, трех или большего числа вакансий также является точечным дефектом. Однако объединение вакансий в конце концов приводит к переходу количественных изменений в качественные. Точечные дефекты создают в решетке кристалла атомные смещения, которые медленно уменьшаются по мере удаления от дефекта и остаются наблюдаемыми на расстояниях до десяти и более межатомных расстояний.

Если вакансии находятся в одной атомной плоскости и образуют плоское скопление вакансий, то фактически это соответствует обрыву атомной плоскости вдоль некоторой линии, являющейся периметром скопления. Возникший дефект (обрыв атомной плоскости) вдоль периметра скопления имеет макроскопические размеры и поэтому является одномерным (1D) или линейным. Такой линейный дефект называется краевой дислокацией. Другим распространенным типом линейного дефекта является винтовая дислокация. Дислокации присутствуют почти во всех кристаллах. Их концентрация зависит от способа получения материала и может изменяться в широких пределах. Например, в металлах, подвергнутых интенсивной пластической деформации, концентрация дислокаций достигает  $10^{15}$ – $10^{16}\text{ м}^{-2}$  [13–16]. Полностью свободны от дислокаций только монокристаллы, предназначенные для использования в качестве полупроводников.

Двумерными (2D) или поверхностными дефектами являются дефекты упаковки, межзеренные границы (интерфейсы), границы двойников и доменов, антифазные границы в упорядоченных сплавах и соединениях. Внешняя поверхность кристалла также может рассматриваться как двумерный дефект. Трехмерным (3D) дефектом является любое искажение кристаллической решетки, имеющее макроскопические размеры в трех измерениях. К трехмерным дефектам относятся выделения второй фазы (включения с другой кристаллической структурой), аморфные включения, такие нарушения кристалла как трещины и поры.

С нестехиометрией твердого тела в наибольшей степени связаны точечные дефекты, которые называются структурными вакансиями. Введение структурных вакансий в твердое тело приводит к изменению числа атомов в кристалле и меняет стехиометрию. Поэтому они отличаются от дефектов Френкеля, дефектов Шоттки и дефектов анти-Шоттки, которые тоже являются точечными дефектами, но не изменяют стехиометрию кристалла. Дефект Френкеля представляет собой пару «вакансия–межузельный атом» и образуется при перемещении атома из своего узла в какое-либо междоузлие (рис. 1.1).

Дефекты Френкеля возникают, например, при высокоэнергетическом облучении. Переход вакансии с поверхности кристалла в узел решетки, а атома из узла решетки на поверхность приводит к образованию пары «вакансия–атом на поверхности», т.е. дефекта Шоттки (рис. 1.2) или термической вакансии. Дефекты анти-Шоттки образуются при перемещении атома с поверхности в междоузлие.

В соединениях, содержащих атомы двух сортов А и В, дефекты Френкеля могут возникать как в одной из подрешеток (А или В), так и в обеих. Дефекты Шоттки или дефекты анти-Шоттки в двойном соединении возникают сразу в обеих подрешетках,

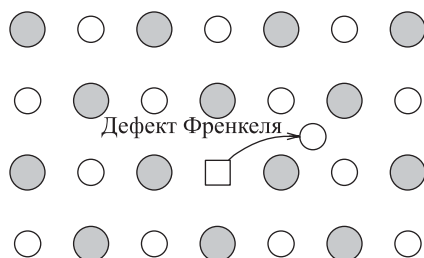


Рис. 1.1. Дефект Френкеля в двойном соединении. При образовании этого дефекта атом покидает узел своей подрешетки и переходит в междоузлие

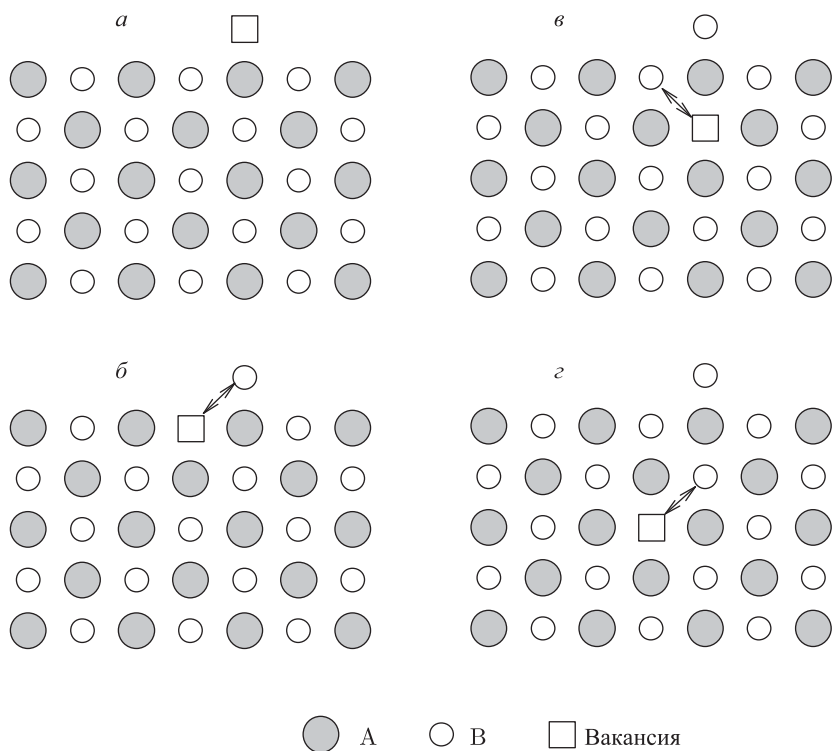


Рис. 1.2. Дефект Шоттки (термический дефект) представляет собой пару «атом на поверхности — термическая вакансия внутри кристалла». Обмен атома и вакансии местами показан стрелками. Образование дефекта Шоттки является результатом диффузии вакансии с поверхности внутрь кристалла, рисунки (а), (б), (в) и (г) показывают последовательность диффузии

благодаря чему сохраняются электронейтральность и стехиометрический состав соединения.

Еще один тип точечного дефекта в двойном соединении, который может приводить к нестехиометрии, — это атом А в подрешетке В. Эти дефекты называют антиструктурными. В англоязычной литературе для таких дефектов используется термин «antisite (антисайт)». Антиструктурные дефекты сложны для наблюдения, но



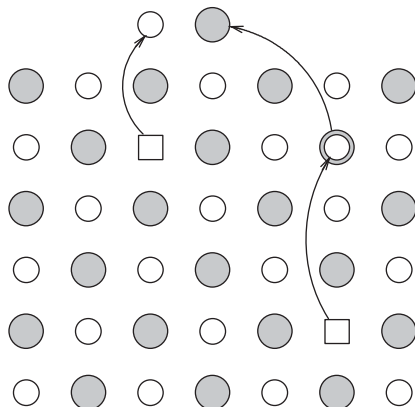


Рис. 1.3. Тройной (tripple) дефект как сочетание антиструктурного (antisite) дефекта и двух дефектов Шоттки. Образование тройных дефектов не меняет состав двойного соединения

распространены в сплавах или твердых растворах замещения. Если наряду с антиструктурным дефектом в одной из подрешеток появляются два дефекта Шоттки, то образуется тройной дефект (рис. 1.3). Тройные дефекты могут возникать как результат нагрева, при этом стехиометрия двойного соединения сохраняется. Существование тройных точечных дефектов предполагается в интерметаллидах [17].

Влияние точечных дефектов на свойства кристалла определяется их типом и концентрацией. Рассмотрим такой точечный дефект как вакансии. В этом случае общее число атомов в кристалле, равное  $N$ , является постоянной величиной, так как не изменяется при появлении термических вакансий. Согласно работам [18, 19] появление  $n$  вакансий приводит к изменению свободной энергии кристалла на величину

$$\Delta F = nE - T\Delta S, \quad (1.1)$$

где  $E$  — энергия образования вакансии,  $\Delta S$  — изменение энтропии, связанное с образованием вакансий. В пренебрежении колебательной частью энтропии (это хорошо согласуется с экспериментальными данными по термическим вакансиям) величина  $\Delta S$  совпадает с конфигурационной энтропией и равна  $\Delta S = k_B \ln W$ , где  $W = (N + n)! / (n!N!)$  — число способов размещения  $n$  вакансий и  $N$  атомов по  $(N + n)$  узлам. С учетом условия  $n \ll N$  и формулы Стирлинга  $\ln(N!) \approx N \ln N - N$  получим, что  $\Delta F = nE + k_B T [N \ln(N/(N + n)) + n \ln(n/(N + n))]$ . В условиях равновесия изменение свободной энергии в зависимости от числа вакансий минимально, поэтому  $\partial \Delta F / \partial n = 0$  и равновесная концентрация вакансий  $c = n/(N + n)$  равна

$$c = \exp(-E/k_B T). \quad (1.2)$$

Согласно (1.2) равновесная концентрация вакансий является экспоненциальной функцией температуры, из чего следует, что абсолютно бездефектных кристаллов не существует ни при какой температуре  $T > 0$  К. Для металлов (Cu, Au, Ag) энергия образования вакансии  $E$  составляет около 1 эВ [20]. При температуре  $T = 300$  К такой энергии  $E$  соответствует концентрация вакансий  $c \approx 10^{-17}$ . В предположении равномерного распределения вакансий по объему расстояние между ними можно найти как величину, обратную числу вакансий, приходящихся на единицу длины, т. е.  $r \sim (N_A \rho / A)^{-1/3}$ , где  $A$  — атомная масса,  $\rho$  — плотность,  $N_A$  — число Авогадро. Оценка показывает, что при концентрации вакансий  $c \approx 10^{-17}$  расстояние между

ними очень велико и составляет более 0,1 мм. Ясно, что в этом случае взаимодействие между вакансиями исключено и их влияние на свойства кристалла очень мало.

Объединение вакансий снижает энергию кристалла. Например, в ГЦК решетке образование двух изолированных вакансий приводит к разрыву 24 связей, а при образовании одной бивакансии разрываются только 23 связи. Действительно, расчеты показывают, что энергия образования бивакансии  $E_{2V}$  меньше энергии образования изолированной вакансии  $E_{1V}$ . Для металлов энергия связи бивакансии  $E_{V-V} = 2E_{1V} - E_{2V}$  составляет обычно десятые доли электрон-вольта, поэтому при достаточно высокой температуре, близкой к температуре плавления, около одного процента всех вакансий объединены в пары, причем бивакансии более подвижны, чем моновакансии, что проявляется в увеличении коэффициента диффузии. В ГЦК решетке энергетически выгодны и имеют большую подвижность также объединения из трех вакансий. В нестехиометрических соединениях энергия связи структурных вакансий меньше, чем энергия связи между структурной вакансией и соседним атомом, поэтому в первом приближении структурные вакансии отталкиваются друг от друга.

В отличие от вакансий межузельные атомы могут иметь разные равновесные конфигурации. В ГЦК, ГПУ и ОЦК решетках имеются октаэдрические и тетраэдрические междоузлия, в которых могут располагаться внедренные межузельные атомы (H, C, N, O и др.). Собственные межузельные атомы в металлах располагаются парами в виде гантелей. В ионных кристаллах межузельные атомы могут быть нейтральны или заряжены. Зарядовые эффекты в ионных кристаллах приводят к большему разнообразию атомных конфигураций дефектов.

Поскольку абсолютно бездефектных кристаллов при температуре  $T > 0$  К не существует, то 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 возможна только для двух- и многокомпонентных веществ.

Точный стехиометрический состав кристаллических соединений является скорее исключением, чем правилом, поскольку в реальных кристаллах всегда присутствуют дефекты. Однако в большинстве простых веществ, двойных и более сложных соединений концентрация дефектов (вакансий или межузельных атомов) достаточно мала и при 300 К не превышает 0,01 ат.%, а расстояние между ближайшими дефектами составляет несколько микрон. В этом случае отклонениями от стехиометрии можно пренебречь.

Вместе с тем существуют соединения, в которых при обычных условиях концентрация таких дефектов как вакансии весьма велика. По-видимому, наиболее известным из них является вюстит FeO. Он всегда содержит избыточное количество кислорода, обусловленное наличием вакансий в подрешетке железа [21], и не существует в стехиометрическом состоянии; например, при 1300 К вюстит имеет состав  $Fe_{0,88}O$ . При высоких температурах область гомогенности вюстита простирается от  $Fe_{0,84}O$  до  $Fe_{0,96}O$  и не включает стехиометрический состав. Несовпадение области гомогенности соединения с его стехиометрическим составом — довольно распространенное явление. Значительные отклонения от стехиометрии с образованием вакансий в подрешетке металла наблюдаются у сульфидов железа и меди  $Fe_{0,85}S$  и  $Cu_{1,73}S$ , имеющих структуру типа B8 (NiAs) [22]. Большие отклонения от стехиометрии с вакансиями в подрешетке кислорода характерны для высших оксидов переходных металлов  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $CeO_2$ ,  $UO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$  и других.

Структурные вакансии могут возникать не только в двойных, но и в тройных и более сложных соединениях. С точки зрения кристаллографии наличие

структурных вакансий является следствием несовпадения химического состава соединения, т. е. относительного числа атомов разных сортов, с относительным числом узлов разных кристаллических подрешеток, на которых эти атомы размещаются (рис. 1.4). С физической точки зрения причиной образования структурных вакансий

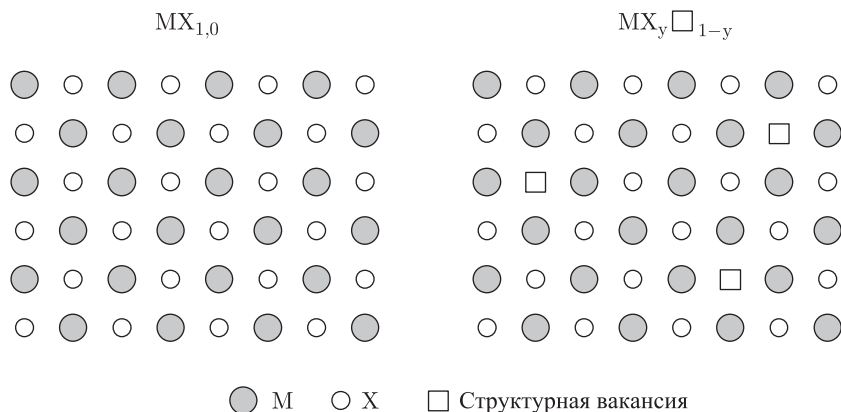


Рис. 1.4. Структурная вакансия в нестехиометрическом соединении. Показаны соединение  $\text{MX}_{1,0}$ , не содержащее структурных вакансий, и соединение  $\text{MX}_y \square_{1-y}$  со структурными вакансиями

является следующее. Если химический состав соединения не соответствует кристаллической структуре и атомы одной подрешетки не могут занимать узлы другой подрешетки, т. е. образование антиструктурных дефектов энергетически невозможно, тогда в кристалле образуются структурные вакансии.

Сочетание «структурная вакансия» впервые, по-видимому, использовано при описании самодиффузии в карбидах [23, 24] и при анализе распределения вакансий в  $\gamma$ -оксиде железа [25]. Независимо и с пониманием физического смысла термин «структурная вакансия» был применен для описания дефектной структуры нестехиометрических карбидов, нитридов и оксидов [1–4, 18, 19, 26–44]. В настоящее время этот термин получил широкое распространение при обсуждении нестехиометрических соединений. Специфика структурных вакансий как дефектов состоит в том, что их концентрация непосредственно связана с химическим составом нестехиометрического соединения и может достигать нескольких десятков атомных процентов. В нестехиометрических соединениях структурные вакансии являются аналогами атомов, т. е. квазичастицами; в своей подрешетке они выполняют такую же роль, как и атомы этой подрешетки. В большинстве нестехиометрических соединений структурные вакансии имеются только в одной подрешетке. Однако известны нестехиометрические соединения, которые содержат структурные вакансии в двух подрешетках; в зависимости от состава соединения концентрация структурных вакансий в подрешетках может одинаковой или разной. Двойная дефектность, т. е. одновременное присутствие структурных вакансий в металлической и неметаллической подрешетках, характерна для кубических монооксидов титана и ванадия [45–48], нитрида ниобия и некоторых других нитридов. Одновременное наличие структурных вакансий в подрешетках ниобия и кислорода характерно также для кубического монооксида ниобия, если его структуру рассматривать как производную от структуры типа  $B1$  [49]. Однако, по мнению авторов работы [50] монооксид ниобия имеет собственную структуру со свободными узлами (не вакансиями). Подтверждением

этого является отсутствие области гомогенности у монооксида ниобия и то, что свободные узлы никогда не заполняются.

Проведенные в 30–40-е годы XX века интенсивные исследования оксидов, сульфидов и селенидов переходных металлов обнаружили существование нестехиометрических фаз с широкими областями гомогенности. Например, кубический монооксид титана  $\text{TiO}$  по разным данным имеет область гомогенности от  $\text{TiO}_{0,65-0,80}$  до  $\text{TiO}_{1,25-1,33}$ . Очень высокое содержание вакансий в обнаруженных фазах вызвало вопрос о том, как вакансии распределены в кристаллической решетке. Несколько позднее было показано, что очень широкие области гомогенности имеют кубические карбиды переходных металлов IV и V групп.

С формальной точки зрения вакантные узлы кристаллической решетки ведут себя как атомы, занимающие узлы той же решетки. По этой причине структурные вакансии рассматривают не просто как «дырки» в кристаллической решетке, но как некий аналог атомов. Отклонение от стехиометрии и обусловленную им область гомогенности можно рассматривать как раствор замещения, компонентами которого являются атомы и вакансии. Таким образом, в структуре нестехиометрического соединения вакансии и атомы образуют раствор замещения, который может быть неупорядоченным или упорядоченным. Представление о вакантном узле как таком же структурном элементе кристалла, как занятый узел [51–53], возникло в 60–70-е годы XX века, когда в литературе активно обсуждались проблемы нестехиометрии и упорядочения в оксидах, сульфидах и халькогенидах [52–54].

В твердых растворах замещения симметрия кристаллической решетки сохраняется даже при наличии беспорядка. Действительно, при достаточно высокой температуре раствор замещения  $A_yB_{1-y}$  является неупорядоченным и для него нельзя указать, атом какого сорта находится в данном узле  $r$ , однако известна вероятность заполнения данного узла атомом того или иного сорта, которая совпадает с концентрацией этих атомов. В неупорядоченном растворе  $A_yB_{1-y}$  вероятность заполнения узла решетки атомом сорта А равна  $y$ , а вероятность заполнения того же узла атомом сорта В равна  $(1 - y)$ . Таким образом, в случае растворов замещения существует некоторая решетка вероятностей, обладающая всеми элементами симметрии кристалла. При понижении температуры может происходить перераспределение атомов по узлам решетки, в результате чего некоторые узлы решетки будут преимущественно заняты атомами сорта А, а другие узлы — атомами сорта В. Иначе говоря, при понижении температуры вместо беспорядка в расположении атомов может появиться порядок, т. е. может произойти упорядочение (рис. 1.5).

В нестехиометрических соединениях раствор замещения образуют атомы и структурные вакансии, находящиеся в одной подрешетке. Поэтому в структуре нестехиометрических соединений тоже можно выделить две противоположные тенденции — упорядочение и разупорядочение. Упорядоченное распределение вакансий более вероятно при низких температурах, а неупорядоченное распределение существует при высокой температуре, когда энтропийный вклад в свободную энергию нестехиометрического соединения достаточно велик. Полностью упорядоченное и полностью неупорядоченное распределения — предельные состояния нестехиометрического соединения. В результате упорядочения в области гомогенности нестехиометрического соединения возникают одна или несколько упорядоченных фаз, которые также могут иметь области гомогенности. Максимальная степень дальнего порядка, равная единице, достигается для упорядоченных фаз, имеющих стехиометрический состав. Между хаотическим (неупорядоченным, статистическим) распределением структурных вакансий и дальним порядком в их расположении существуют промежуточные состояния, в том числе ближний порядок.

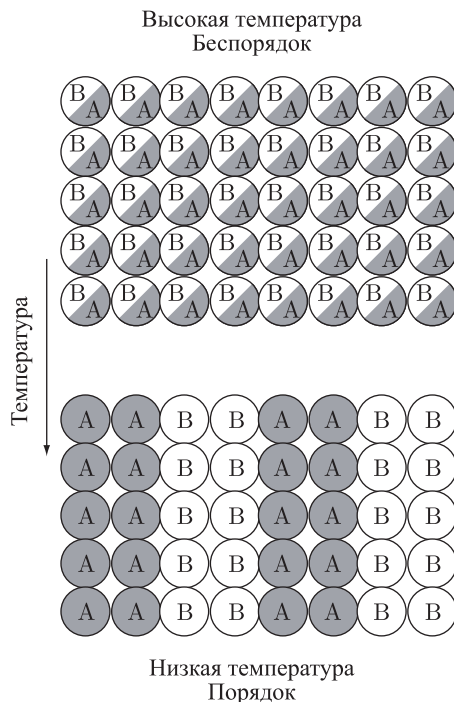


Рис. 1.5. Схема упорядочения (превращения беспорядок–порядок) в твердом растворе  $A_yB_{1-y}$ . При высокой температуре атомы А и В расположены на узлах решетки случайным образом (в беспорядке) и нельзя точно указать, атом какого сорта занимает тот или иной узел. Известно только, что вероятность обнаружить атом А (или В) на любом узле решетки равна  $y$  (или  $1 - y$  для атома В). При низкой температуре в упорядоченном состоянии атомы А и В размещаются только на узлах своей подрешетки и точно известно, атом какого сорта занимает тот или иной узел

Таким образом, явление нестехиометрии тесно связано с упорядочением и разупорядочением. Более того, именно наличие нестехиометрии является предпосылкой для беспорядка или порядка в распределении атомов и вакансий в структуре нестехиометрического соединения. Обсуждению разнообразных аспектов нестехиометрии, беспорядка и порядка на примере сильно нестехиометрических соединений (карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов IV и V групп, сложных оксидов щелочных металлов типа  $Li_{1-x-z}M_{1+x}O_2$ ), сплавов и растворов замещения посвящена эта книга.

## Литература к главе 1

1. Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A. J. Disorder and Order in Strongly Non-stoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides. Berlin–Heidelberg–New-York: Springer, 2001. 607 pp.
2. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 580 с.

3. Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
4. Гусев А. И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
5. Kurnakow S. N. Über die gegenseitigen Verbindungen der Metalle. // Ztschr. Anorg. Chemie. 1900. Bd. 23. H. 2. S. 439–462.
6. Kurnakow S. N. Verbindung und chemisches Individuum. // Ztschr. Anorg. Chemie. 1914. Bd. 88. H. 2. S. 109–127.
7. Курнаков Н. С. Соединение и химический индивид. // Изв. Императ. Акад. наук. 1914. Т. 8, серия 6, № 5. С. 321–338.
8. Курнаков Н. С. Непрерывность химических превращений вещества. // УФН. 1924. Т. 4, № 6. С. 339–356.
9. Kurnakow N. S. Singuläre Punkte chemischer Diagramme. // Ztschr. Anorg. Chemie. 1925. Bd. 146. H. 1–2. S. 69–102.
10. Tammann G. Über die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse. // Ztschr. Anorg. Chemie. 1903. Bd. 37. H. 2. S. 303–313.
11. Tammann G. Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung; ein Beitrag zur Kenntnis der Legierungen. zum Gedächtnis der Entdeckung des Isomorphismus vor 100 Jahren. Leipzig: Voss, 1919. 239 SS.
12. Коллонг Р. Нестехиометрия. М.: Мир, 1974. 288 с.
13. Валиев Р. З., Корзников А. В., Мулюков Р. Р. Структура и свойства металлических материалов с субмикрорекристаллической структурой. // ФММ. 1992. Т. 73, № 4. С. 70–86.
14. Гусев А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. // УФН. 1998. Т. 168, № 1. С. 55–83.
15. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 200 с.
16. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000. 224 с.
17. Wasilewski R. J. Structure defects in CsCl intermetallic compounds - I. Theory. // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29, № 1. P. 39–49.
18. Гусев А. И., Ремпель А. А. Термодинамика структурных вакансий в нестехиометрических фазах внедрения. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 114 с.
19. Гусев А. И., Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П. Структурные вакансии в соединениях переменного состава. // Успехи химии. 1986. Т. 55, № 12. С. 2067–2085.
20. Balluffi R. W. Vacancy defect mobilities and binding energies obtained from annealing studies. // J. Nucl. Mater. 1978. V. 69–70, № 1. P. 240–263.
21. Darken L. S., Gurry R. W. The system iron-oxygen. I. The wustite field and related equilibria. // J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67, № 8. P. 1398–1412.
22. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир, 1971. 304 с.
23. Андриевский Р. А., Гуров К. П. Самодиффузия в фазах внедрения. // ФММ. 1968. Т. 26, № 5. С. 818–822.
24. Андриевский Р. А., Гуров К. П. Самодиффузия неметаллических атомов в фазах внедрения. // ФММ. 1975. Т. 39, № 1. С. 57–61.
25. Коробейникова А. В., Фадеева В. И., Резницкий Л. А. Изучение распределения структурных вакансий в  $\gamma$ -оксиде железа. // ЖСХ. 1976. Т. 17, № 5. С. 860–865.



26. Гусев А. И., Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П. Оценка теплоты образования структурных вакансий в монооксиде титана. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13, № 10. С. 1910–1912.
27. Гусев А. И. Статистический подход к описанию процесса образования структурных вакансий в соединениях переменного состава на примере нитрида и карбида циркония. // ЖФХ. 1979. Т. 53, № 6. С. 1379–1383.
28. Гусев А. И. Расчет некоторых термодинамических характеристик структурных вакансий в тугоплавких соединениях типа карбидов циркония и ниобия. // ТВТ. 1979. Т. 17, № 6. С. 1232–1235.
29. Gillot B., Bouton F. Correlation between IR spectra, X-ray diffraction, and distribution of structural vacancies in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -type spinels. // J. Solid State Chem. 1980. V. 32, № 3. P. 303–310.
30. Гусев А. И. Энергетические характеристики структурных вакансий в нитридах титана и циркония. // ЖНХ. 1980. Т. 25, № 3. С. 629–633.
31. Гусев А. И. Энергия образования структурных вакансий в соединениях с двойной дефектностью на примере монооксидов ванадия и титана. // ЖФХ. 1980. Т. 54, № 3. С. 773–775.
32. Гусев А. И. Структурные вакансии в соединениях переменного состава при высоком давлении. // ЖФХ. 1980. Т. 54, № 9. С. 2211–2216.
33. Гусев А. И. Термодинамические свойства структурных вакансий в соединениях переменного состава на основе титана и ванадия. // В сб.: Особенности электронного строения и свойства твердофазных соединений титана и ванадия. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1982. С. 43–56.
34. Гусев А. И. Характеристики образования структурных вакансий в карбиде ванадия и термодинамические характеристики бездефектного карбида ванадия. // ЖФХ. 1983. Т. 57, № 6. С. 1382–1386.
35. Gubanov V. A., Ivanovsky A. L., Shveikin G. P., Ellis D. E. Vacancies and the energy spectrum of refractory metal compounds: TiC and TiO. // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 45, № 7. P. 719–730.
36. Gusev A. I. Structural vacancies in nonstoichiometric compounds at high pressure. Thermodynamic model. // Physica status solidi (a). 1984. V. 85, № 1. P. 159–166.
37. Novikov D. L., Ivanovsky A. L., Gubanov V. A. The influence of structural vacancies and impurities on the electronic structure of TiC(100). // Philosoph. Mag. B. 1991. V. 63, № 6. P. 1409–1418.
38. Иванченко В. И., Трофимова Е. П., Лисенко А. А., Жураковский Е. А. Электронная структура нитридов циркония со структурными вакансиями по азоту и цирконию. // Металлофизика. 1990. Т. 12, № 1. С. 14–21.
39. Tsurekawa S., Yoshinaga H. Identification of long range ordered structure in  $\text{TiC}_{0.59}$  by transmission electron microscopy. // J. Japan Inst. Metals. 1992. V. 56, № 2. P. 133–141.
40. Ремпель А. А. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Екатеринбург: Наука, 1992. 232 с.
41. Puska M. J., Sob M., Brauer G., Koronen T. First-principles calculation of positron lifetimes and affinities in perfect and imperfect transition metal carbides and nitrides. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49, № 16. P. 10947–10958.
42. Brauer G., Anwand W., Nicht E.-M., Coleman P. G., Knights A. P., Schut H., Kogel G., Wagner N. Positron studies of polycrystalline TiC. // J. Phys.: Condens. Matter. 1995. V. 7, № 47. P. 9091–9099.
43. Ильясов В. В., Никифоров И. Я. Влияние степени упорядочения структурных вакансий на тонкую структуру вершины валентной полосы в кубическом нитриде бора. // ФТТ. 1997. Т. 39, № 6. С. 1064–1065.

44. *Ogawa T., Kobayashi F., Sato T., Haire R. G.* Actinide nitrides and nitride-halides in high-temperature systems. // *J. Alloys Comp.* 1998. V. 271–273. P. 347–354.
45. *Andersson S., Collen B., Kuylenstierna U., Magneli A.* Phase analysis studies on the titanium–oxygen system. // *Acta Chem. Scand.* 1957. V. 11, № 10. P. 1641–1647.
46. *Валеева А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И.* Двухподрешеточное упорядочение в монооксиде титана. // *Письма в ЖЭТФ.* 2000. Т. 71, № 11. С. 675–681.
47. *Валеева А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И.* Упорядочение кубического монооксида титана с образованием моноклинного  $Ti_5O_5$ . // *Неорганические материалы.* 2001. Т. 37, № 6. С. 716–727.
48. *Westman S., Nordmark C.* Phase analysis studies on the vanadium - oxygen system within  $VO_{0,25}$ – $VO_{1,5}$  region at 800° C. // *Acta Chem. Scand.* 1960. V. 14, № 2. P. 465–470.
49. *Brauer G.* Die Oxide Niobs. // *Ztschr. anorg. allg. Chem.* 1941. Bd. 248, № 1. S. 1–42.
50. Соединения переменного состава / Под ред. Б. Ф. Ормонта. Ленинград: Химия, 1969. 520 с.
51. *Андерсон Дж. С.* Термодинамика и теория нестехиометрических соединений. // В сб.: Проблемы нестехиометрии / Под ред. А. Рабенау. М.: Металлургия, 1975. С. 11–96.
52. *Anderson J. S.* Nonstoichiometric and ordered phases: thermodynamic considerations. // In: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids* / Eds. L. Eyring, M. O'Keefe. Amsterdam–London: North-Holland Publ., 1970. P. 1–20.
53. *Anderson J. S.* Defect chemistry and non-stoichiometric compounds. // In: *Modern Aspects of Solid State Chemistry* / Ed. C. N. R. Rao. New York: Plenum Press, 1970. P. 29–105.
54. Проблемы нестехиометрии / Под ред. А. Рабенау. М.: Металлургия, 1975. 304 с.

## Глава 2

# СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

В этой главе кратко рассматриваются основные понятия теории пространственных групп и симметрии кристаллов, которые будут постоянно использоваться при последующем обсуждении структуры нестехиометрических соединений, изменений симметрии и свойств этих соединений при упорядочении.

В первом разделе дано описание точечных и пространственных групп симметрии кристаллов. Следующий раздел посвящен таким важнейшим понятиям теории твердого тела как обратная решетка, зона Бриллюэна, звезда волнового вектора. Основные соотношения теории дифракции, необходимые для понимания особенностей дифракционных картин сверхструктур, даны в третьем разделе.

Идеальный кристалл представляет собой периодический, трехмерный и полностью упорядоченный ансамбль частиц. Закономерность и периодичность взаимного расположения частиц в кристалле обуславливают симметрию физических свойств кристаллов. Под симметрией физической системы понимают неизменность ее свойств при определенных преобразованиях системы. Строение кристаллов и их симметрия описываются с помощью пространственных групп симметрии. Все 230 пространственных групп были выведены в 1885–1894 годах одновременно и независимо Е. С. Федоровым [1–9] и А. Шенфлисом [10–13]. Полное описание пространственных групп можно найти, например, в работах [14–17]. Основные понятия теории симметрии кристаллов и различные аспекты применения групп симметрии в физике твердого тела глубоко рассмотрены в книгах [18–27].

### § 2.1. Точечные и пространственные группы

Геометрическая симметрия кристаллического пространства есть свойство пространства совмещаться с самим собой с помощью некоторых симметрических преобразований. Эти преобразования называются операциями или элементами симметрии. Симметрические преобразования можно разделить на два типа: простые и бесконечные. Простыми или точечными (конечными) преобразованиями симметрии называют те, при которых хотя бы одна точка кристаллического многогранника (фигуры) преобразуется сама в себя, т.е. остается на месте. Обычно эта точка принимается за начало координат. При бесконечных (пространственных) преобразованиях ни одна точка фигуры не остается на месте. Конечные симметрические преобразования соответствуют симметрии идеальных кристаллических многогранников, а бесконечные — симметрии кристаллических структур.

**Простые элементы симметрии.** К простым элементам или операциям симметрии относятся тождественное преобразование  $E$ , повороты (вращения), описываемые с помощью осей симметрии порядка  $n$  ( $n = 1, 2, 3, 4$  и  $6$ ), плоскости симметрии  $m$ , центр симметрии (инверсия)  $i$  или  $\bar{1}$ , и инверсионные оси симметрии. Эти оси и плоскости вместе со сведениями о типе операции симметрии (например, о вращении

четвертого порядка) называются элементами симметрии, соответствующими преобразованию симметрии.

Положение любой произвольно выбранной точки (узла) решетки определяется радиусом-вектором  $\mathbf{r}$ . В соответствии с выбранным базисом ее координаты записываются как вектор-столбец  $\mathbb{R}^3$ :  $\mathbf{r} = (x, y, z)^T$ . Для удобства и сокращения записи далее в тексте  $T$  будет опущено. Тожественное преобразование  $\mathbf{E}$  преобразует каждую точку  $\mathbf{r}$  в саму себя,

$$\mathbf{E}\mathbf{r} = \mathbf{r}, \quad (2.1)$$

или

$$\mathbf{E} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

т. е. матрица  $\mathbf{E}$  единичная:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Осью симметрии называется прямая линия, при повороте вокруг которой на некоторый угол фигура совмещается сама с собой. Порядок оси  $n$  определяет, сколько раз фигура совмещается сама с собой при полном повороте вокруг оси. В кристаллах возможны повороты только на  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$  и  $360^\circ$  и кратные им углы вокруг осей симметрии шестого, четвертого, третьего, второго и первого порядков, соответственно. Оси пятого порядка в кристаллах, построенных из периодически повторяющихся элементарных ячеек, невозможны. Однако симметрия пятого порядка обнаружена в квазикристаллах, образующихся в результате быстрой закалки сплавов системы Al–Mn и других родственных систем [28, 29]. В объектах живой природы и геометрических фигурах возможны оси симметрии любого порядка — от первого до бесконечного. Осью симметрии первого порядка обладает любая фигура, оси симметрии бесконечного порядка имеют фигуры (тела) вращения. Идеальные аморфные тела и жидкости также имеют оси симметрии бесконечного порядка.

Поворот на угол  $\varphi$  вокруг оси, определяемой единичным вектором  $\mathbf{w}$ , переводит точку  $\mathbf{r}$  в точку  $\mathbf{r}'$ . Координаты точки  $\mathbf{r}'$  можно найти по соотношению

$$\mathbf{r}' = \mathbf{B}_w(\varphi)\mathbf{r}, \quad (2.4)$$

где  $\mathbf{B}_w(\varphi)$  — матрица поворота.

Плоскость симметрии  $m$  делит фигуру на две зеркально равные части. В общем случае любая произвольно выбранная плоскость зеркального отражения преобразует точки пространства по оптическим законам построения мнимых изображений в плоском зеркале, т. е.

$$\mathbf{r} = \boldsymbol{\sigma}\mathbf{r}, \quad (2.5)$$

где  $\boldsymbol{\sigma}$  — матрица отражения. Например, отражение в координатных плоскостях описывается матрицами  $\boldsymbol{\sigma}_x \equiv m_x \equiv m[100]$ ,  $\boldsymbol{\sigma}_y \equiv m_y \equiv m[010]$  и  $\boldsymbol{\sigma}_z \equiv m_z \equiv m[001]$ ; индекс показывает, какой оси перпендикулярна плоскость отражения. Эти матрицы имеют вид

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Тождественное преобразование, оси и плоскости симметрии являются точечными элементами симметрии первого порядка. Центр симметрии и инверсионные оси являются элементами симметрии второго порядка.

Центром симметрии (инверсией, центром инверсии)  $\bar{i} \equiv \bar{1}$  называется особая точка, которая находится внутри фигуры и переводит любую точку в зеркально симметричную ей относительно начала координат:

$$\bar{i}\mathbf{r} = -\mathbf{r}, \quad (2.7)$$

где  $\bar{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ . Инверсия  $\bar{i} \equiv \bar{1}$  является простейшим преобразованием

второго порядка. Центром симметрии фигуры является точка пересечения оси симметрии четного порядка с перпендикулярной к ней плоскостью симметрии. Сочетание оси симметрии порядка  $n$  и перпендикулярной к ней плоскости симметрии обозначается как  $n/m$ , например,  $2/m$ ,  $3/m$ ,  $4/m$ ,  $6/m$ .

Остальные преобразования второго порядка  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$  являются комбинацией поворота и инверсии и называются инверсионными осями. Инверсионный поворот  $\bar{2}$  эквивалентен действию плоскости симметрии, т.е.  $\bar{2} \equiv m$ . Инверсионные повороты представляют собой осуществляемые одновременно поворот вокруг соответствующей оси симметрии и отражение в центре симметрии.

**Точечные группы и генераторы.** Симметрия любого кристаллического многогранника описывается набором элементов симметрии  $1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}, \bar{2} \equiv m, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ . Множество операций симметрии идеального кристаллического многогранника, т.е. преобразований, в результате которых этот многогранник совмещается сам с собой, образует точечную группу симметрии кристалла. Происхождение термина «точечная группа» связано с тем, что при любых симметрических преобразованиях многогранника по крайней мере одна точка, в которой пересекаются все элементы симметрии, входящие в группу, остается на месте (не перемещается). Число различных операций симметрии, входящих в группу, называется порядком группы.

В точечные группы входят простые и инверсионные повороты. Различные сочетания этих операций образуют 32 самостоятельные трехмерные кристаллографические точечные группы. Все элементы симметрии любой группы можно получить из генераторов группы. Число генераторов группы не превышает трех. В теоретической физике и спектроскопии для обозначения элементов симметрии и точечных групп используют символы Шенфлиса:  $C_n$  — собственная ось поворота порядка  $n$ ;  $\sigma_v$  — вертикальная плоскость симметрии, содержащая главную ось;  $\sigma_d$  — диэдральная плоскость симметрии, содержащая главную ось и делящая пополам угол между двумя осями второго порядка, перпендикулярными к главной оси (в некоторых случаях плоскость  $\sigma_d$  может содержать другие элементы симметрии);  $\sigma_h$  — горизонтальная плоскость симметрии, перпендикулярная главной оси;  $S_n = \sigma_h C_n$  — несобственная ось поворота (по международной системе — инверсионный поворот, ось инверсии);  $\bar{i} \equiv S_2$  — точка (центр) инверсии;  $C_1$  — тождественное преобразование (единица).

Всего существует пятнадцать типов трехмерных точечных групп, из них двенадцать типов кристаллографических и три типа некристаллографических групп. Генераторы двенадцати типов кристаллографических точечных групп в обозначениях Шенфлиса приведены в табл. 2.1.

Кристаллографические и некристаллографические точечные группы объединяются в общие точечные группы, описание которых можно найти в работе [14]. Из некристаллографических точечных групп наиболее интересны группа осей икосаэдра

Таблица 2.1. Генераторы двенадцати кристаллографических точечных групп

Группа	Генераторы*	Примечание
$C_n$	$C_n$	$C_1$ — группа порядка 1 для систем без симметрии
$S_n$	$S_n$	Группа $S_2$ эквивалентна $C_i$
$C_{nv}$	$C_n, \sigma_v$	
$C_{nh}$	$C_n, \sigma_h$	Группа $C_s$ эквивалентна $C_h(C_{1h})$
$D_n$	$C_n, C_2$	
$D_{nd}$	$C_n, C_2, \sigma_d$	
$D_{nh}$	$C_n, C_2, \sigma_h$	
$T$	$C_2^x, C_3^{xyz}$	Группа осей тетраэдра (порядок группы 12) — основная подгруппа всех кубических групп
$T_d$	$S_4^z, C_3^{xyz}$	Группа полной симметрии тетраэдра (порядок группы 24)
$T_h$	$C_2^z, C_3^{xyz}, i$	
$O$	$C_4^z, C_3^{xyz}$	Группа октаэдра (порядок группы 24)
$O_h$	$C_4^z, C_3^{xyz}, i$	Группа полной симметрии куба (порядок группы 48)

$I$  и группа полной симметрии икосаэдра  $I_h$ . Группы  $I$  и  $I_h$  имеют порядок 60 и 120, соответственно. Группа  $I$  содержит только простые повороты, а группа  $I_h$  — простые и инверсионные повороты. Генераторами группы  $I$  являются оси второго, третьего и пятого порядка, а в генераторы группы  $I_h$  входит еще инверсия. Среди элементов симметрии икосаэдрических групп имеется по шесть простых осей пятого порядка, расположенных под углом  $63,43^\circ$  друг к другу. Специальными формами икосаэдрических групп являются некристаллографические платоновские многогранники — икосаэдр и пентагондодекаэдр. Длительное время икосаэдрические группы симметрии не использовались в физике твердого тела. Однако после экспериментального обнаружения в 1984 году симметрии пятого порядка в быстро закаленных сплавах Al–Mn [28, 29] они широко применяются при изучении структуры и симметрии квазикристаллов.

Последний, пятнадцатый, тип точечных групп — непрерывные (предельные) группы, включающие бесконечные оси симметрии. К непрерывным группам относятся точечные группы цилиндрической и сферической систем.

Кристаллографические группы можно классифицировать по различным критериям. Наиболее общая классификация, включающая 32 класса, использует идею о конгруэнтных распределениях элементов симметрии. Формально это означает, что две группы матриц  $\{M_j\}$  и  $\{N_j\}$  геометрически эквивалентны, если существует такая матрица  $A$ , что  $N_j = A^{-1}M_jA$  для всех  $j$ . Все 32 кристаллографические точечные группы являются подгруппами непрерывных (предельных) групп симметрии.

В кристаллографии, в отличие от физики твердого тела, используется международная система обозначений. Другое ее название — система Германа–Могена. В ней символ группы симметрии обозначается набором ее генераторов. В соответствии с семью группами решеток (голоэдрией) имеются семь типов классов. Для каждой голоэдрией общепринятый базис решеточных векторов определяется правилами стандартизации и потому описание точечных групп матрицами дает то же самое, что может быть сделано с помощью преобразований симметрии.

Например, генераторами точечной группы  $2/m$  являются ось симметрии второго порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии. Поскольку имеется только один класс симметричных направлений решетки в моноклинной группе, который определяется [14] как набор  $\{\pm[010]\}$ , то генерирующие матрицы определяются как



$2[010]$  и  $m[010]$ . Далее в тексте, в соответствии с обозначениями Ковалева [16, 17], направление  $[001]$  выбрано как предпочтительное для моноклинных групп.

Поскольку любая кристаллографическая группа относится к решетке с симметрией одной из голоэдрий, то для описания точечных групп существуют семь систем, которые называются кристаллическими системами. Они обозначаются так же как голоэдри:  $a$  — триклинная,  $m$  — моноклинная,  $o$  — орторомбическая (ромбическая),  $t$  — тетрагональная,  $r$  — ромбоэдрическая (тригональная),  $h$  — гексагональная и  $c$  — кубическая. Все тригональные (ромбоэдрические) симметрии можно описать также матрицами с гексагональным базисом, поэтому обе системы объединяются в гексагонально-ромбоэдрическое кристаллическое семейство. По этой причине тригональное (ромбоэдрическое) описание выбирают только для сравнения с кубическими группами.

Таким образом, все 32 кристаллографические точечные группы подразделяются на семь систем или шесть сингоний, поскольку гексагональная сингония объединяет гексагональную и тригональную (ромбоэдрическую) системы. Разделение на сингонии определяет выбор кристаллографической системы координат и трех базисных векторов (рис. 2.1).

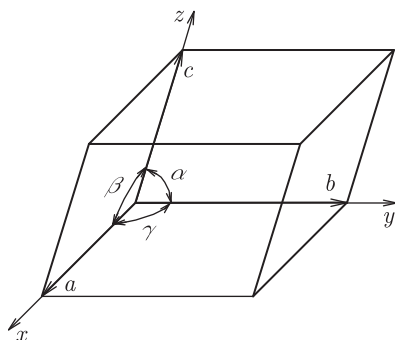


Рис. 2.1. Стандартные кристаллографические обозначения осевых трансляций  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и осевых углов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  элементарного параллелепипеда. Объем элементарной ячейки равен  $V = abc\omega$ , где  $\omega = \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$

В табл. 2.2 приведены все точечные группы и перечислены их элементы симметрии и генераторы в соответствии с обозначениями [16, 17]: 48 элементов группы полной симметрии куба  $m\bar{3}m(O_h)$  последовательно обозначаются от  $h_1$  до  $h_{48}$ , а 24 элемента гексагональной группы  $6/mmm(D_{6h})$  — от  $H_1$  до  $H_{24}$ . Любая кристаллографическая точечная группа является подгруппой обеих или одной из этих групп. Для кубической группы  $m\bar{3}m(O_h)$  первые 24 элемента симметрии  $h_1$ – $h_{24}$  соответствуют простым поворотам, элемент симметрии  $h_{25}$  соответствует инверсии, остальные элементы являются инверсионными поворотами, т.е.  $h_{24+k} = h_k h_{25}$  ( $k = 1$ – $24$ , целое). Аналогично для гексагональной группы  $6/mmm(D_{6h})$ , где инверсией является элемент  $H_{13}$ ,  $H_{12+k} = H_k H_{13}$  ( $k = 1$ – $12$ , целое).

Как видно из табл. 2.1, точечные группы  $C_1$ ,  $C_i \equiv S_2$ ,  $C_n$ ,  $S_n$ ,  $C_s \equiv C_h$  порождены одним генератором. Остальные точечные группы порождены двумя или более генераторами. Элементы групп более высокой симметрии можно определить, если найти смежный класс, образованный подгруппой, соответствующей главной оси, по отношению к дополнительному генератору. Если задаются два дополнительных генератора, то сначала формируется смежный класс циклической подгруппы

по отношению к одному из них. В результате получается расширенная подгруппа точечной группы. Затем формируется смежный класс этой подгруппы по отношению ко второму дополнительному генератору. В итоге получается полная группа.

Таблица 2.2. Точечные группы кристаллов

Система	Символ группы		Элементы симметрии группы	Генераторы группы	Количество классов	Полное число пространственных групп
	международный	Шенф-лиса				
1	2	3	4	5	6	7
Триклинная	1	$C_1$	$h_1$	$h_1$	1	1
	$\bar{1}$	$C_i(S_2)$	$h_1, h_{25}$	$h_{25}$	2	1
Моноклинная	2	$C_2$	$h_1, h_4$	$h_4$	2	3
	$m$	$C_s(C_h)$	$h_1, h_{28}$	$h_{28}$	2	4
	$2/m$	$C_{2h}$	$h_1, h_4, h_{25}, h_{28}$	$h_4, h_{25}$	4	6
Ромбическая (орторомбическая)	222	$D_2$	$h_1 - h_4$	$h_2, h_4$	4	9
	$mm2$	$C_{2v}$	$h_1, h_4, h_{26}, h_{27}$	$h_4, h_{27}$	4	22
	$mmm$	$D_{2h}$	$h_1 - h_4, h_{25} - h_{28}$	$h_2, h_3, h_{25}$	8	28
Тригональная (ромбоэдрическая)	3	$C_3$	$H_1, H_3, H_5$	$H_3$	3	4
	$\bar{3}$	$C_{3i}(S_6)$	$H_1, H_3, H_5, H_{13}, H_{15}, H_{17}$	$H_3, H_{13}$	6	2
	322	$D_3$	$H_1, H_3, H_5, H_8, H_{10}, H_{12}$	$H_3, H_8$	3	7
	$3mm$	$C_{3v}$	$H_1, H_3, H_5, H_{20}, H_{22}, H_{24}$	$H_3, H_{22}$	3	6
	$\bar{3}m$	$D_{3d}$	$H_1, H_3, H_5, H_8, H_{10}, H_{12}, H_{13}, H_{15}, H_{17}, H_{20}, H_{22}, H_{24}$	$H_3, H_8, H_{13}$	6	6
Тетрагональная	4	$C_4$	$h_1, h_4, h_{14}, h_{15}$	$h_{14}$	4	6
	$\bar{4}$	$S_4$	$h_1, h_4, h_{38}, h_{39}$	$h_{38}$	4	2
	$4/m$	$C_{4h}$	$h_1, h_4, h_{14}, h_{15}, h_{25}, h_{28}, h_{38}, h_{39}$	$h_{14}, h_{28}$	8	6
	422	$D_4$	$h_1 - h_4, h_{13} - h_{16}$	$h_{14}, h_{16}$	5	10
	$4mm$	$C_{4v}$	$h_1, h_4, h_{14}, h_{15}, h_{26}, h_{27}, h_{37}, h_{40}$	$h_{14}, h_{27}$	5	12
	$\bar{4}2m$	$D_{2d}$	$h_1 - h_4, h_{37} - h_{40}$	$h_{38}, h_{40}$	5	12
	$4/mmm$	$D_{4h}$	$h_1 - h_4, h_{13} - h_{16}, h_{25} - h_{28}, h_{37} - h_{40}$	$h_{14}, h_{27}, h_{28}$	10	20

Таблица 2.2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
Кубическая	23	$T$	$h_1 - h_{12}$	$h_4, h_5$	4	5
	$m\bar{3}$	$T_h$	$h_1 - h_{12},$ $h_{25} - h_{36}$	$h_4, h_5, h_{25}$	8	7
	$\bar{4}3m$	$T_d$	$h_1 - h_{12},$ $h_{37} - h_{48}$	$h_9, h_{38}$	5	6
	432	$O$	$h_1 - h_{24}$	$h_9, h_{14}$	5	8
	$m\bar{3}m$	$O_h$	$h_1 - h_{48}$	$h_9, h_{14}, h_{25}$	10	10
Гексагональная	6	$C_6$	$H_1 - H_6$	$H_2$	6	6
	$\bar{6}$	$C_{3h}(S_3)$	$H_1, H_3, H_5, H_{14}, H_{16},$ $H_{18}$	$H_{18}$	6	1
	$6/m$	$C_{6h}$	$H_1 - H_6,$ $H_{13} - H_{18}$	$H_2, H_{16}$	12	2
	622	$D_6$	$H_1 - H_{12}$	$H_2, H_{11}$	6	6
	$6mm$	$C_{6v}$	$H_1 - H_6,$ $H_{19} - H_{24}$	$H_2, H_{20}$	6	4
	$\bar{6}2m$	$D_{3h}$	$H_1, H_3, H_5, H_8, H_{10},$ $H_{12}, H_{14}, H_{16}, H_{18},$ $H_{19}, H_{21}, H_{23}$	$H_{16}, H_{18}$	6	4
	$6/mmm$	$D_{6h}$	$H_1 - H_{24}$	$H_2, H_{16}, H_{20}$	12	4

Рассмотрим на примере группы  $\bar{3}m(D_{3d})$  построение всех ее элементов симметрии с помощью генераторов этой группы. Генераторами группы  $D_{3d}$  являются оси  $C_3 = 3_{xxx} = 3[111]$ ,  $C_2 = 2_{\bar{x}y} = 2[-110]$  и диэдральная плоскость симметрии  $\sigma_d = m[-110]$  (см. табл. 2.1). Генератор  $C_3$  образует одноименную циклическую подгруппу с элементами  $\{E, C_3, C_3^2\}$  или, в обозначениях [16, 17],  $\{h_1, h_5, h_9\}$  или  $\{H_1, H_3, H_5\}$ . По отношению ко второму генератору  $C_2$  смежным классом является множество из трех осей  $C_2$ , повернутых друг относительно друга на  $120^\circ$ , т.е. имеется подгруппа  $\{C_2, C_2', C_2''\} \equiv \{h_{13}, h_{17}, h_{45}\} \equiv \{H_8, H_{10}, H_{24}\}$ . Две эти подгруппы образуют расширенную подгруппу  $D_3 = \{E, 2C_3, 3C_2\} \equiv \{h_1, h_5, h_9, h_{13}, h_{17}, h_{45}\} \equiv \{H_1, H_3, H_5, H_8, H_{10}, H_{24}\}$ , которая является смежным классом по отношению к инверсии  $i$  (инверсия есть результат произведения  $C_2\sigma_d$ ). Учет инверсии дает полную группу  $D_{3d} = \{E, 2C_3, 3C_2, i, 2S_3, 3\sigma_d\} \equiv \{h_1, h_5, h_9, h_{13}, h_{17}, h_{21}, h_{25}, h_{29}, h_{33}, h_{37}, h_{41}, h_{45}\} \equiv \{H_1, H_3, H_5, H_8, H_{10}, H_{12}, H_{13}, H_{15}, H_{17}, H_{20}, H_{22}, H_{24}\}$ . Действительно, перемножением матриц поворота генераторов  $h_5, h_{13}$  и  $h_{25}$  или  $H_3, H_8$  и  $H_{13}$  группы  $\bar{3}m(D_{3d})$  можно получить матрицы поворота всех остальных элементов этой группы.

Геометрические образы всех элементов симметрии описаны в работах [16, 17]. В табл. 2.3 для каждого элемента симметрии  $h$  или  $H$  даны его международное обозначение, матрица поворота и координаты точки  $\mathbf{r}'$ , полученные после выполнения пространственного преобразования точки  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  с помощью соответствующего группового элемента. Используя матрицы поворота, можно, в соответствии с (2.4), выполнить пространственные преобразования произвольной точки  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  в точку  $\mathbf{r}' = (x', y', z')$  так же, как и с помощью групповых элементов  $h$  и  $H$ .

В международных обозначениях поворот задается осью вращения и тремя индексами, указывающими направление оси, т.е. символом направления  $[uvw]$ . Надстрочный индекс оси вращения обозначает число элементарных поворотов,

Таблица 2.3. Матрицы поворота и поворотные элементы симметрии  $h_i$  и  $H_i$  кубических и гексагональных групп

$h_i$	$h_1 - 1$	$h_2 - 2_x$	$h_3 - 2_y$	$h_4 - 2_z$	$h_5 - 3_{111}^2$	$h_6 - 3_{11\bar{1}}$
	$(x, y, z)$	$(x, \bar{y}, \bar{z})$	$(\bar{x}, y, \bar{z})$	$(\bar{x}, \bar{y}, z)$	$(y, z, x)$	$(y, \bar{z}, \bar{x})$
$\mathbf{B}_\omega(\varphi)$	1 0 0 0 1 0 0 0 1	1 0 0 0 -1 0 0 0 -1	-1 0 0 0 1 0 0 0 -1	-1 0 0 0 -1 0 0 0 1	0 1 0 0 0 1 1 0 0	0 1 0 0 0 -1 -1 0 0
$h_i$	$h_7 - 3_{\bar{1}11}$	$h_8 - 3_{\bar{1}\bar{1}1}$	$h_9 - 3_{111}$	$h_{10} - 3_{1\bar{1}\bar{1}}^2$	$h_{11} - 3_{11\bar{1}}^2$	$h_{12} - 3_{111}^2$
	$(\bar{y}, z, \bar{x})$	$(\bar{y}, \bar{z}, x)$	$(z, x, y)$	$(z, \bar{x}, \bar{y})$	$(\bar{z}, x, \bar{y})$	$(\bar{z}, \bar{x}, y)$
$\mathbf{B}_\omega(\varphi)$	0 -1 0 0 0 1 -1 0 0	0 -1 0 0 0 -1 1 0 0	0 0 1 1 0 0 0 1 0	0 0 1 -1 0 0 0 -1 0	0 0 -1 1 0 0 0 -1 0	0 0 -1 -1 0 0 0 1 0
$h_i$	$h_{13} - 2_{\bar{x}y}$	$h_{14} - 4_z$	$h_{15} - 4_z^3$	$h_{16} - 2_{xy}$	$h_{17} - 2_{\bar{y}z}$	$h_{18} - 2_{yz}$
	$(\bar{y}, \bar{x}, \bar{z})$	$(\bar{y}, x, z)$	$(y, \bar{x}, z)$	$(y, x, \bar{z})$	$(\bar{x}, \bar{z}, \bar{y})$	$(\bar{x}, z, y)$
$\mathbf{B}_\omega(\varphi)$	0 -1 0 -1 0 0 0 0 -1	0 -1 0 1 0 0 0 0 1	0 1 0 -1 0 0 0 0 1	0 1 0 1 0 0 0 0 -1	-1 0 0 0 0 -1 0 -1 0	-1 0 0 0 0 1 0 1 0
$h_i$	$h_{19} - 4_x$	$h_{20} - 4_x^3$	$h_{21} - 2_{\bar{x}z}$	$h_{22} - 4_y^3$	$h_{23} - 2_{xz}$	$h_{24} - 4_y$
	$(x, \bar{z}, y)$	$(x, z, \bar{y})$	$(\bar{z}, \bar{y}, \bar{x})$	$(\bar{z}, y, x)$	$(z, \bar{y}, x)$	$(z, y, \bar{x})$
$\mathbf{B}_\omega(\varphi)$	1 0 0 0 0 -1 0 1 0	1 0 0 0 0 1 0 -1 0	0 0 -1 0 -1 0 -1 0 0	0 0 -1 0 1 0 1 0 0	0 0 1 0 -1 0 1 0 0	0 0 1 0 1 0 -1 0 0
$H_i$	$H_1 - 1$	$H_2 - 6_z$	$H_3 - 3_z$	$H_4 - 2_z$	$H_5 - 3_z^{-1}$	$H_6 - 6_z^{-1}$
	$(x, y, z)$	$(x - y, x, z)$	$(\bar{y}, x - y, z)$	$(\bar{x}, \bar{y}, z)$	$(y - x, \bar{x}, z)$	$(y, y - x, z)$
$\mathbf{B}_\omega(\varphi)$	1 0 0 0 1 0 0 0 1	1 -1 0 1 0 0 0 0 1	0 -1 0 1 -1 0 0 0 1	-1 0 0 0 -1 0 0 0 1	-1 1 0 -1 0 0 0 0 1	0 1 0 -1 1 0 0 0 1
$H_i$	$H_7 - 2_y$	$H_8 - 2_{\bar{x}y}$	$H_9 - 2_x$	$H_{10} - 2_{10}$	$H_{11} - 2_{xy}$	$H_{12} - 2_{120}$
	$(\bar{x}, y - x, \bar{z})$	$(\bar{y}, \bar{x}, \bar{z})$	$(x - y, \bar{y}, \bar{z})$	$(x, x - y, \bar{z})$	$(y, x, \bar{z})$	$(y - x, y, \bar{z})$
$\mathbf{B}_\omega(\varphi)$	-1 0 0 -1 1 0 0 0 -1	0 -1 0 -1 0 0 0 0 -1	1 -1 0 0 -1 0 0 0 -1	1 0 0 1 -1 0 0 0 -1	0 1 0 1 0 0 0 0 -1	-1 1 0 0 1 0 0 0 -1

т.е. угол вращения; подстрочный индекс показывает направление оси вращения в выбранной системе координат. Например, повороту  $h_{13}$  на  $180^\circ$  вокруг направления  $[\bar{1} 10]$  соответствует в международных обозначениях элемент  $2_{\bar{x}y}$ , который означает поворот на  $180^\circ$  вокруг биссектрисы угла, образованного координатными осями  $-x$  и  $+y$ .

**Трансляционные группы.** Трехмерная периодичность заполнения пространства в кристалле описывается как кристаллическая решетка, т.е. правильная, периодически повторяющаяся система точек, задаваемая тремя кратчайшими некомпланарными трансляциями. При известном векторном базисе  $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$  положение любого узла  $\mathbf{r}_n$  в решетке определяется вектором

$$\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3, \quad (2.8)$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — целые числа,  $[[n_1 n_2 n_3]]$  — символ узла. Параллелепипед, построенный на трех кратчайших трансляциях кристалла, образует примитивную ячейку, которая однозначно характеризует всю трансляционную группу, так как содержит все три ее генератора  $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$ . Кроме линейно независимых векторов трансляции  $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2$  и  $\mathbf{t}_3$  все векторы  $\mathbf{t} = u_1 \mathbf{t}_1 + u_2 \mathbf{t}_2 + u_3 \mathbf{t}_3$  ( $u_{1,2,3}$  — произвольные целые числа) также являются трансляционными векторами кристалла. Совокупность всех трансляционных векторов кристалла называется решеткой трансляционных векторов или векторной решеткой. Если каждая целая линейная комбинация  $\mathbf{t} = u_1 \mathbf{a}_1 + \dots + u_n \mathbf{a}_n$  является вектором решетки, тогда базис  $n$  векторов  $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n$  есть кристаллографический базис  $n$ -мерной векторной решетки. Такой кристаллографический базис является примитивным, если каждый вектор  $\mathbf{t}$  решетки можно представить как целую линейную комбинацию базисных векторов. Непримитивный кристаллографический базис используется для описания центрированных решеток.

Решетка кристалла описывается в выбранной системе координат шестью величинами: тремя некопланарными осевыми трансляциями  $a, b, c$  и тремя осевыми углами  $\alpha, \beta, \gamma$  (см. рис. 2.1). Существует семь геометрически различных ячеек, собственная симметрия которых описывается точечными группами  $\bar{1}, 2/m, m\bar{3}m, \bar{3}m, 4/m\bar{3}m, 6/m\bar{3}m$  и  $m\bar{3}m$ . Эти ячейки соответствуют семи кристаллическим системам. Важнейшим элементом решетки является ее элементарная ячейка. Элементарная ячейка векторной решетки есть совокупность всех векторов  $x_1 \mathbf{a}_1 + \dots + x_n \mathbf{a}_n$ , где  $0 \leq x_i < 1$ . Термин «элементарная ячейка» обычно применяется к реальным кристаллическим структурам. В общем случае элементарная ячейка включает атомы разных сортов, не связанные между собой трансляциями или любыми другими элементами симметрии. Если примитивная ячейка не обладает симметрией кристаллической решетки, тогда решетку кристалла описывают так называемой центрированной ячейкой. Наиболее важная классификация, которая учитывает симметрию точечной группы решетки и тип центрирования, была предложена Браве [30] в 1848 г.; в период 1855–1866 гг. он математически доказал, что существуют 14 независимых решеток. Соответствующие классы называют решетками Браве.

Решетки Браве (или системы трансляций) могут быть: (1) примитивными  $P$ , если они заданы трансляциями  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ; (2) базоцентрированными  $C(A, B)$ , которые задаются пучком трансляций  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  и  $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$  (или  $(\mathbf{b} + \mathbf{c})/2$ , или  $(\mathbf{a} + \mathbf{c})/2$ ); (3) объемноцентрированными  $I$  с пучком трансляций  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  и  $(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/2$ ; (4) гранецентрированными  $F$  с пучком трансляций  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2, (\mathbf{a} + \mathbf{c})/2$  и  $(\mathbf{b} + \mathbf{c})/2$ . Как результат, кристаллы имеют одну из 14 различных независимых решеток (табл. 2.4).

При выборе базиса решетки нужно выполнять следующие условия.

1. Базис решетки должен соответствовать симметрии кристалла и обладать одной из семи точечных групп симметрии в зависимости от того, к какой системе принадлежит кристалл.
2. При выполнении первого условия число прямых углов в ячейке должно быть максимальным.
3. При выполнении первого и второго условий объем ячейки должен быть минимальным.

В физике твердого тела для описания кристалла часто используется ячейка Вигнера–Зейтца. В этом случае некоторую точку решетки, являющуюся центром симметрии, выбирают как центр ячейки. Из выбранного центра проводят векторы трансляций к ближайшим эквивалентным узлам и строят плоскости, перпендикулярные векторам и проходящие через их середину. Область, ограниченная этими плоскостями, представляет собой ячейку Вигнера–Зейтца.

Таблица 2.4. Ячейки трехмерных кристаллических решеток Браве

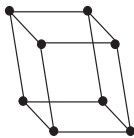
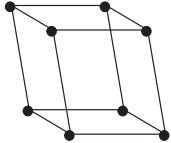
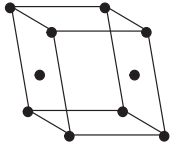
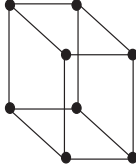
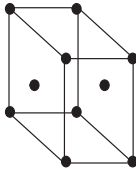
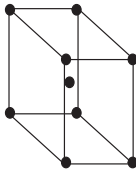
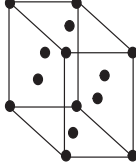
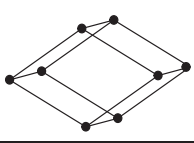
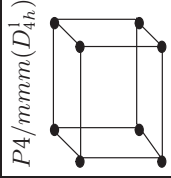
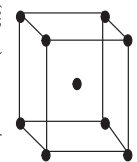
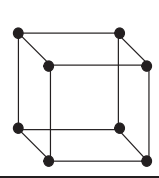
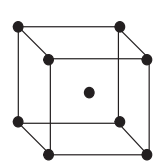
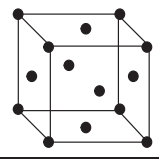
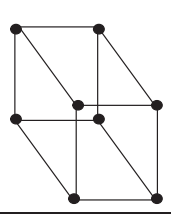
Система	Параметры элементарной ячейки	Решетки и их базис			
		примитивная $P$ базис: $0\ 0\ 0$	базоцентрированная $C$ базис: $0\ 0\ 0$ ; $1/2\ 1/2\ 0$	объемноцентрированная $I$ базис: $0\ 0\ 0$ ; $1/2\ 1/2\ 1/2$	гранецентрированная $F$ базис: $0\ 0\ 0$ ; $1/2\ 1/2\ 0$ ; $1/2\ 0\ 1/2$ ; $0\ 1/2\ 1/2$
Триклинная	$a, b, c$ ; $\alpha, \beta, \gamma$	$P1(C_1^1)$ 			
Моноклиная	$a, b, c$ ; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$P2/m(C_{2h}^1)$ 	$C2/m(C_{2h}^3)$ 		
Ромбическая (орторомбическая)	$a, b, c$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$Pmmm(D_{2h}^1)$ 	$Cmmm(D_{2h}^{19})$ 	$Immm(D_{2h}^{25})$ 	$Fmmm(D_{2h}^{33})$ 

Таблица 2.4 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Тригональная (ромбоэдрическая)	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$R\bar{3}m(D_{3d}^5)$ 			
Тетрагональная	$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$P4/mmm(D_{4h}^1)$ 		$I4/mmm(D_{4h}^{17})$ 	
Кубическая	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$Pm\bar{3}m(O_h^1)$ 		$Im\bar{3}m(O_h^9)$ 	$Fm\bar{3}m(O_h^5)$ 
Гексагональная	$a = b, c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	$P6/mmm(D_{6h}^1)$ 			



**Пространственные группы симметрии.** Весь набор элементов симметрии данного кристалла образует его пространственную группу  $G$ . Пространственная группа может включать следующие элементы симметрии:

- 1) трансляции на вектор  $\mathbf{t}_n = n_1\mathbf{t}_1 + n_2\mathbf{t}_2 + n_3\mathbf{t}_3$ ;
- 2) повороты вокруг осей симметрии порядка  $n = 1, 2, 3, 4, 6$ ;
- 3) инверсионные повороты  $\bar{1}, m, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ ;
- 4) винтовые повороты — комбинированные преобразования из поворотов и трансляций вдоль оси вращения, обозначаемые  $2_1, 3_1, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ . Отношение нижнего индекса к порядку оси поворота показывает величину трансляции в долях периода в этом направлении;
- 5) скользящие отражения — комбинированные преобразования из плоскостей симметрии и трансляций в этой плоскости. Скользящие отражения, направленные вдоль ребер по векторам  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ , обозначаются  $a, b, c$ , соответственно; их длина равна половине периода решетки в направлении трансляции. Скользящие отражения, у которых трансляция направлена вдоль диагонали грани ячейки и составляет половину или четверть длины диагонали, обозначаются  $n$  и  $d$ , соответственно.

Пространственные группы, не содержащие винтовых поворотов и скользящих отражений, называются симморфными.

Таким образом, пространственная группа включает как элементы симметрии точечных групп, так и элементы симметрии группы трансляций, а также комбинации элементов этих групп. Из всех возможных у кристаллов элементов симметрии можно составить 230 независимых пространственных (федоровских) групп. Все эти группы выведены и подробно описаны в литературе [7, 14–19].

В полном или кратком международном символе пространственной группы, как и в символе точечной группы, указываются только порождающие элементы симметрии, т.е. генераторы. На первом месте в символе пространственной группы стоит обозначение типа центрировки решетки Браве, вторая часть символа говорит о кристаллической системе группы. Например, для структуры типа  $B1$  (NaCl) полный и краткий символы пространственной группы имеют вид  $F_m^4 \bar{3} \frac{2}{m} = Fm\bar{3}m(O_h^5)$ ; в скобках дано обозначение пространственной группы по Шенфлису.

Для характеристики пространственных групп важно понятие кратности позиции. Если некоторый атом в кристалле расположен в произвольной точке с координатами  $x, y, z$ , то под действием всех элементов симметрии кристалла (исключая целые трансляции) можно получить остальные точки, в которых в пределах одной ячейки кристалла будут находиться такие же кристаллографически эквивалентные атомы. Подобная совокупность эквивалентных по симметрии точек называется позицией или асимметричной единицей. Число эквивалентных точек, возникающих из одной произвольной точки под действием элементов симметрии, называется кратностью позиции. Любую кристаллическую структуру можно описать, указав ее пространственную группу, занятые атомами позиции с указанием численных значений текущих параметров в долях ребер ячейки, а также длины ребер и величины осевых углов.

Иначе задаются пространственные группы по Вигнеру–Зейтцу. В этом случае все поворотные элементы симметрии помещаются в начало координат и элемент пространственной группы  $G$  обозначается символом  $g = \{h|\mathbf{t}_h + \mathbf{t}\}$ , где  $h$  — поворотная часть элемента,  $\mathbf{t}_h$  — сопровождающая нетривиальная трансляция,  $\mathbf{t}$  — произвольная целая трансляция. Поворотные части  $h$  элементов  $\{h|\mathbf{t}_h + \mathbf{t}\}$  являются поворотными элементами  $h_1$ – $h_{48}$  кубической точечной группы  $m\bar{3}m(O_h)$  или  $H_1$ – $H_{24}$  гексагональной точечной группы  $6/mmm(D_{6h})$ . Общая структура любой пространственной

группы по Вигнеру–Зейтцу имеет вид

$$\{h_1|\mathbf{t}_1\}, \{h_k|\mathbf{t}_k\}, \dots, \{h_p|\mathbf{t}_p\}; \{h_1|\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}\}, \{h_k|\mathbf{t}_k + \mathbf{t}\}, \dots, \{h_p|\mathbf{t}_p + \mathbf{t}\}; \dots$$

В начальном (нулевом) блоке элементов все сопровождающие трансляции  $\mathbf{t}_h$  нетривиальные (меньше периода кристалла). В следующем блоке сопровождающие трансляции  $\mathbf{t}_h + \mathbf{t}$  отличаются от сопровождающих трансляций нулевого блока прибавлением целой трансляции  $\mathbf{t}$  (периода решетки). Если известен тип решетки (решетка Браве), то для полной характеристики пространственной группы достаточно записать в явном виде только элементы нулевого блока. В таком виде все 230 пространственных групп описаны в работах [16, 17].

В обозначениях Вигнера–Зейтца чистые трансляции изображаются символом  $\{E|\mathbf{t}\}$  или  $\{h_1|\mathbf{t}\}$ . Для симморфных групп  $\mathbf{t}_h = 0$ , поэтому их поворотные элементы являются элементами вида  $\{h_k|0\}$ .

Статистический анализ показывает, что кристаллические вещества неравномерно распределены по кристаллическим системам и пространственным группам. Так, в моноклинной и ромбической (орторомбической) системах кристаллизуется более 60 % всех изученных веществ. Более того, для всех систем подавляющее большинство химических соединений кристаллизуется в голоэдрическом классе симметрии этой системы. Голоэдрическими классами симметрии в триклинной, моноклинной, ромбической, тригональной (ромбоэдрической), тетрагональной, кубической и гексагональной системах являются  $1$ ,  $2/m$ ,  $mmm$ ,  $\bar{3}m$ ,  $4/mmm$ ,  $m\bar{3}m$  и  $6/mmm$ , соответственно.

Большинство экспериментально определенных структур кристаллов принадлежит примерно к 100 пространственным группам из 230, а почти для 80 пространственных групп пока еще не найдено ни одного представителя. Важнейшими и наиболее часто встречающимися в практическом рентгеноструктурном анализе являются 30 пространственных групп:  $P\bar{1}$ ,  $P2_1$ ,  $P2_1/c$ ,  $C2/m$ ,  $C2/c$ ,  $Pca2_1$ ,  $Pna2_1$ ,  $P2_12_12_1$ ,  $Pnma$ ,  $Pbca$ ,  $Fddd$ ,  $P4/nmm$ ,  $P4_2/mmc$ ,  $P4_2/mnm$ ,  $I4/mmm$ ,  $I4_1/amd$ ,  $P3m1$ ,  $R3m$ ,  $P\bar{3}m1$ ,  $R\bar{3}m$ ,  $P6_3mc$ ,  $P6_3/m$ ,  $P6_3/mmc$ ,  $P\bar{6}m2$ ,  $Pa\bar{3}$ ,  $Ia\bar{3}$ ,  $F\bar{4}3m$ ,  $Pm\bar{3}m$ ,  $Fm\bar{3}m$  и  $Fd\bar{3}m$ . Конечно, кроме перечисленных пространственных групп интересны и остальные группы — по крайней мере, с точки зрения теории симметрии кристаллов.

## § 2.2. Обратная решетка и волновые векторы

**Обратное пространство и обратная решетка.** Все физические величины, характеризующие свойства кристаллической решетки, обладают периодичностью решетки. Таковы, например, вероятность нахождения атома в каком-либо месте решетки или создаваемая электронами плотность заряда. Кристалл представляет собой систему взаимодействующих частиц — ядер и электронов. Описывающий такую систему гамильтониан должен включать кинетическую энергию всех частиц, потенциальную энергию всех частиц во внешних полях и энергию взаимодействия частиц кристалла друг с другом. При введении адиабатического и одноэлектронного приближений гамильтониан кристалла распадается на гамильтонианы невзаимодействующих частиц.

Рассмотрим электрон, который не оказывает влияния на состояние кристалла. Гамильтониан  $\hat{H}$ , описывающий действие поля решетки на этот электрон, имеет вид

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

где  $\hat{T}$  — оператор кинетической энергии;  $\hat{U}(\mathbf{r})$  — оператор потенциальной энергии. Потенциальное поле  $\hat{U}(\mathbf{r})$  обладает симметрией пространственной группы кристалла,

т.е.  $\hat{U}(\mathbf{r})$  инвариантно относительно любого преобразования симметрии  $g_i$  данного кристалла. То же самое относится к оператору кинетической энергии, который коммутирует как с преобразованиями группы трансляций, так и с точечными преобразованиями, входящими в пространственную группу кристалла. Поскольку операторы кинетической и потенциальной энергии  $\hat{T}$  и  $\hat{U}$  коммутируют с преобразованиями симметрии пространственной группы  $G$ , то этим свойством обладает и гамильтониан  $\hat{H}$ .

Уравнение Шредингера для одного электрона в поле решетки  $\hat{U}(\mathbf{r})$  имеет вид

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

Исходя из свойств симметрии поля решетки  $\hat{U}(\mathbf{r})$  можно установить основные свойства спектра энергии электрона  $E$  и волновых функций  $\psi(\mathbf{r})$ . Любому элементу  $\hat{T}(\mathbf{t})$  группы трансляций соответствует одномерная матрица вида  $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{t})$ , поэтому результат воздействия оператора трансляции  $\hat{T}(\mathbf{t})$  на волновую функцию  $\psi(\mathbf{r})$  есть

$$\hat{T}(\mathbf{t})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{t})\psi(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Из (2.11) ясно, что волновую функцию  $\psi(\mathbf{r})$  можно записать в виде

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})\varphi_k(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

где  $\varphi_k(\mathbf{r} + \mathbf{t}) \approx \varphi_k(\mathbf{r})$  — произвольная периодическая функция, инвариантная относительно трансляции. Таким образом, функция  $\psi_k(\mathbf{r})$  представляет собой плоскую волну  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  с амплитудой  $\varphi_k(\mathbf{r})$ . Вектор  $\mathbf{k}$ , по направлению которого распространяется плоская волна, называется волновым вектором. Равенства (2.11) и (2.12) есть разные формы записи теоремы Блоха. Согласно теореме Блоха собственные состояния  $\psi$  одноэлектронного гамильтониана  $\hat{H}$  для всех узлов  $\mathbf{r}$  решетки Браве можно выбрать так, чтобы их волновые функции имели форму плоской волны, умноженной на функцию с периодичностью решетки, т.е. чтобы выполнялось равенство (2.12). В общем случае функции  $\psi_k(\mathbf{r})$  различны для разных векторов  $\mathbf{k}$ , поэтому собственные значения энергии  $E$  также зависят от  $\mathbf{k}$  и уравнение (2.10) следует записать в виде

$$\hat{H}\psi_k(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\psi_k(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Данное соотношение показывает, что энергия является функцией точек  $\mathbf{k}$  некоторого пространства. Рассмотрим свойства этого пространства.

Периодичность потенциального поля  $\hat{U}(\mathbf{r})$  означает, что при любой целой трансляции  $\mathbf{t} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$  ( $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  — базисные периоды решетки)

$$\hat{U}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \hat{U}(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

Периодическую функцию  $\hat{U}(\mathbf{r})$  можно разложить в тройной ряд Фурье в виде

$$\hat{U}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \sum_k U_k \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}), \quad (2.15)$$

где суммирование ведется по всем значениям вектора  $\mathbf{k}$ . Функция  $\hat{U}$  имеет необходимую трансляционную периодичность лишь в том случае, если скалярное произведение  $\mathbf{k}\mathbf{t}$  кратно  $2\pi$ , так как в этом случае  $\mathbf{k}\mathbf{t} = 2\pi m$  ( $m$  — целое число) и  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}) = \exp(i2\pi m) = 1$ . Выбирая в качестве  $\mathbf{t}$  последовательно периоды  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$ , получим три уравнения:

$$\mathbf{a}_1\mathbf{k} = 2\pi m_1, \quad \mathbf{a}_2\mathbf{k} = 2\pi m_2, \quad \mathbf{a}_3\mathbf{k} = 2\pi m_3, \quad (2.16)$$

решение которых имеет вид

$$\mathbf{k} = \mathbf{b}_1 m_1 + \mathbf{b}_2 m_2 + \mathbf{b}_3 m_3. \quad (2.17)$$

Векторы  $\mathbf{b}_i$  определяются через векторы  $\mathbf{a}_i$  по формуле

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (2.18)$$

где  $i, j, k = 1, 2, 3$ . В кристаллографии множитель  $2\pi$  в соотношении (2.18) обычно опускается.

Геометрически произведение  $\mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$  представляет собой объем примитивной ячейки, построенной на векторах  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$ , а произведения  $\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k$  соответствуют площадям трех граней этой ячейки. Отсюда следует, что векторы  $\mathbf{b}_i$  имеют размерность обратной длины. В отличие от ковариантных векторов  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  векторы  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  и  $\mathbf{b}_3$  называются контравариантными базисными векторами или базисными векторами обратной решетки. Обратная решетка — это решетка в пространстве Фурье. В обратном пространстве волновой вектор  $\mathbf{k}$  имеет период  $2\pi\mathbf{b}_i$ , что обуславливает периодичность энергии  $E(\mathbf{k})$  относительно волнового вектора вследствие эквивалентности точек  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}_i$ .

Таким образом, каждой кристаллической структуре соответствуют две решетки: реальная (прямая) кристаллическая решетка и обратная решетка, связанные между собой соотношением (2.18). Для построения обратной решетки следует использовать периоды трансляции примитивной ячейки реальной решетки кристалла. Формула (2.18) показывает, что векторы обратной решетки перпендикулярны к координатным плоскостям кристаллической решетки. Если ввести в рассмотрение символ Кронекера  $\delta$ , то связь между векторами прямой и обратной решеток можно записать в виде

$$\frac{1}{2\pi} \mathbf{a}_i \mathbf{b}_k = \delta_{ik} = \begin{cases} 1, & \text{при } i = k \\ 0, & \text{при } i \neq k \end{cases} \quad (i, k = 1, 2, 3). \quad (2.19)$$

Параметры обратной решетки  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  связаны с параметрами кристаллической решетки следующими соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} a^* &= (\sin \alpha) / a\omega, & \cos \alpha^* &= (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) / \sin \beta \sin \gamma \\ b^* &= (\sin \beta) / b\omega, & \cos \beta^* &= (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) / \sin \alpha \sin \gamma \\ c^* &= (\sin \gamma) / c\omega, & \cos \gamma^* &= (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) / \sin \alpha \sin \beta \end{aligned} \right\}, \quad (2.20)$$

где  $\omega = \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$ .

В прямом пространстве кристаллическая решетка может рассматриваться как совокупность плоских узловых сеток ( $hkl$ ) с межплоскостными расстояниями  $d_{hkl}$ . Радиусы-векторы обратного пространства  $\mathbf{g}_{hkl} = \mathbf{a}^* h + \mathbf{b}^* k + \mathbf{c}^* l$  перпендикулярны к плоскостям ( $hkl$ ) и по модулю равны  $|\mathbf{g}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$ , поэтому для изображения кристалла в обратном пространстве достаточно задать общую точку начала векторов  $000$  и точки концов векторов  $\mathbf{g}_{hkl}$ , которые сформируют систему периодически повторяющихся в пространстве узлов, т.е. обратную решетку кристалла. Таким образом, в обратном пространстве каждое семейство параллельных плоскостей кристалла изображается одним узлом.

Обратное пространство трансляционно примитивно для всех примитивных групп трансляций кристалла (рис. 2.2 а). Гранецентрированным решеткам ( $F$ ) соответствуют обратные объемноцентрированные решетки ( $I$ ) той же симметрии (рис. 2.2 б). Прямой объемноцентрированной решетке ( $I$ ) соответствует обратная гранецентрированная решетка ( $F$ ) (рис. 2.2 в), а прямой решетке с центрированными основаниями ( $C$ ) — обратная центрированная решетка ( $C$ ) той же симметрии (рис. 2.2 г).

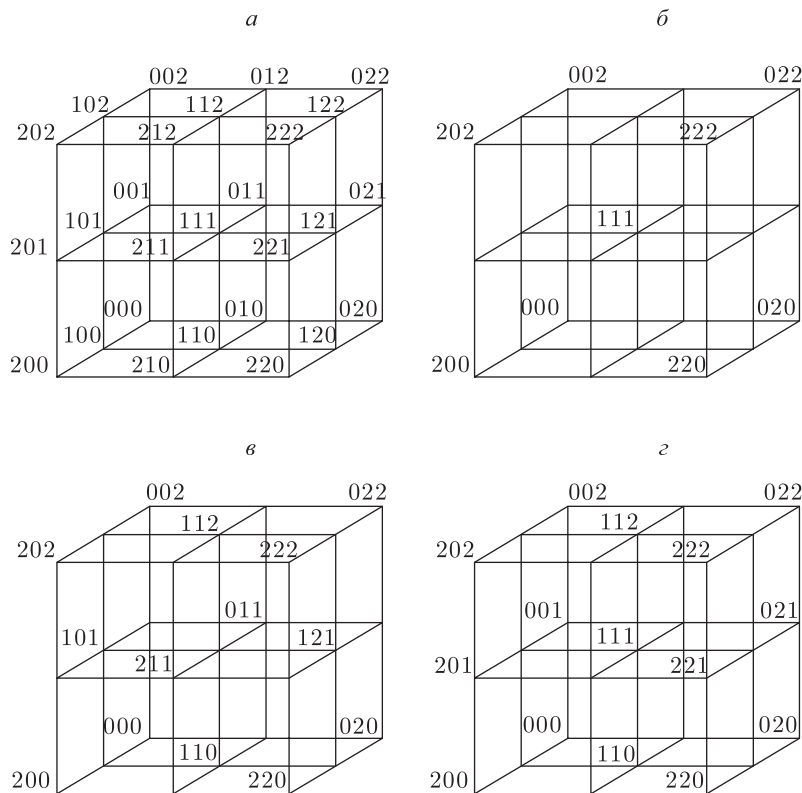


Рис. 2.2. Обратные решетки кристаллов с примитивной (а), гранецентрированной (б), объемноцентрированной (в) и базоцентрированной (г) решетками Браве

**Зона Бриллюэна и ее симметричные точки.** В теории твердого тела особую важную роль играет ячейка Вигнера–Зейтца в обратной решетке, называемая первой зоной Бриллюэна. Первая зона Бриллюэна является зоной с наименьшим объемом. Она имеет вид выпуклого многогранника и полностью ограничена плоскостями, которые делят пополам перпендикулярные к ним векторы обратной решетки, проведенные из узла, выбранного за начало координат. В общем случае вид зоны Бриллюэна зависит от соотношения параметров элементарной ячейки. Для простой кубической решетки первая зона Бриллюэна представляет собой куб, для гексагональной решетки — шестигранную прямую призму, для объемноцентрированной кубической решетки первая зона Бриллюэна имеет форму правильного ромбодекаэдра, для гранецентрированной кубической решетки она представляет собой усеченный октаэдр (рис. 2.3–2.6).

Симметрия обратной решетки позволяет классифицировать все точки зоны Бриллюэна. Особая роль принадлежит так называемым симметричным (лифшицевским, выделенным по симметрии) точкам. Эти точки имеют определенный набор элементов симметрии, которые обеспечивают их тождественное преобразование или перевод в эквивалентные положения. Такой набор элементов симметрии (иначе говоря, группа волнового вектора  $\mathbf{k}$ , так как любой точке обратного пространства соответствует вектор  $\mathbf{k}$ ) обязательно содержит оси, пересекающиеся между собой или с плоскостями

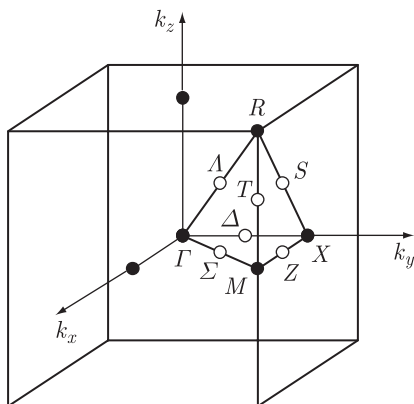


Рис. 2.3. Зона Бриллюэна простой кубической решетки и ее элементы симметрии. Координаты лифшицевских точек:  $\Gamma = (0 \ 0 \ 0)$ ,  $X = (0 \ 1/2 \ 0)$ ,  $M = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ ,  $R = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ . Симметричные линии, проходящие через точку  $\Gamma$  и лифшицевские точки:  $\Delta = [0 \ 1 \ 0]$ ,  $\Sigma = [1 \ 1 \ 0]$ ,  $A = [1 \ 1 \ 1]$

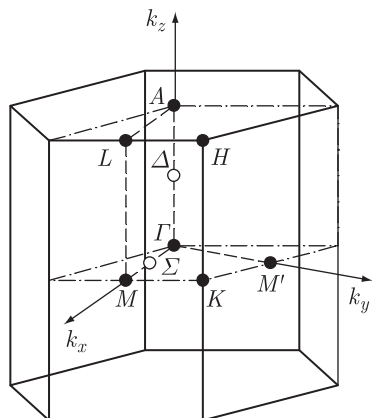


Рис. 2.4. Зона Бриллюэна гексагональной решетки и ее элементы симметрии. Координаты лифшицевских точек:  $\Gamma = (0 \ 0 \ 0)$ ,  $M = (1/2 \ 0 \ 0)$ ,  $K = (1/3 \ 1/3 \ 0)$ ,  $L = (1/2 \ 0 \ 1/2)$ ,  $A = (0 \ 0 \ 1/2)$ ,  $H = (1/3 \ 1/3 \ 1/2)$ . Симметричные линии, проходящие через точку  $\Gamma$  и лифшицевские точки:  $\Delta = [0 \ 0 \ 1]$ ,  $\Sigma = [1 \ 0 \ 0]$ . Штрихпунктирной линией выделена 1/6 часть зоны Бриллюэна

симметрии, или инверсию. Таким образом, группа волнового вектора лифшицевской точки зоны Бриллюэна должна содержать элементы симметрии, пересекающиеся в одной точке. О таких группах говорят, что они обладают центральной точкой.

Соответствующие лифшицевским точкам волновые векторы  $\mathbf{k}$ , представленные в виде  $\mathbf{k} = \mu_1 \mathbf{b}_1 + \mu_2 \mathbf{b}_2 + \mu_3 \mathbf{b}_3$ , содержат только фиксированные значения параметров  $\mu$  (в большинстве случаев параметры  $\mu$  лифшицевских точек равны 0 или  $\pm 1/2$ , встречаются также  $1/3$  и  $1/4$ ). Что касается нелифшицевских точек, то их векторы записываются с помощью некоторых текущих параметров  $\mu$ . В литературе для обозначения качественно разных точек зоны Бриллюэна используют обозначения Баукарта–Вигнера–Смолуховского:  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $M$ ,  $K$ ,  $L$ ,  $H$ ,  $\Sigma$ ,  $\Delta$  и т. д. (см. рис. 2.3–2.6). Другой способ обозначения — условная нумерация точек [16, 17], когда положение каждой точки в зоне задано как ее координатами в обратной решетке, так и соответствующим волновыми векторами. В табл. 2.5 как пример приведено описание качественно различных точек зоны Бриллюэна ГЦК решетки в соответствии с [16, 17]. Помимо симметричных точек, в зоне Бриллюэна выделяются также симметричные линии и плоскости.

**Звезда волнового вектора.** Развернутое понятие о звезде волнового вектора дано в работе [20]. Здесь приведены лишь те сведения и положения, которые необходимы и будут использоваться для дальнейшего непосредственного обсуждения структурных фазовых переходов.

Любая точка зоны Бриллюэна (общего или частного положения) описывается волновым вектором  $\mathbf{k}$ ; число качественно различных точек ограничено и невелико.

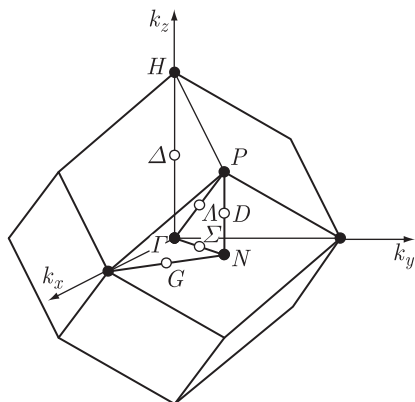


Рис. 2.5. Зона Бриллюэна объемноцентрированной решетки и ее элементы симметрии. Координаты лифшицевских точек:  $\Gamma = (0 \ 0 \ 0)$ ,  $N = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ ,  $P = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ ,  $H = (0 \ 0 \ 1)$ . Симметричные линии, проходящие через точку  $\Gamma$  и лифшицевские точки:  $\Delta = [0 \ 0 \ 1]$ ,  $\Sigma = [1 \ 1 \ 0]$ ,  $\Lambda = [1 \ 1 \ 1]$

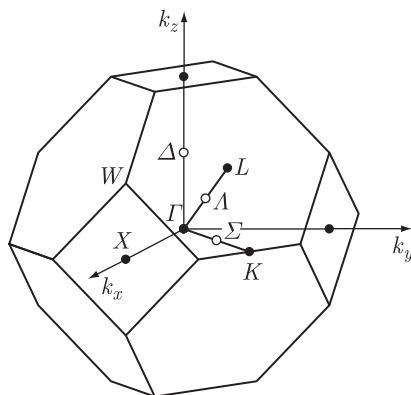


Рис. 2.6. Зона Бриллюэна граничноцентрированной решетки и ее элементы симметрии. Координаты лифшицевских точек:  $\Gamma = (0 \ 0 \ 0)$ ,  $W = (1 \ 0 \ 1/2)$ ,  $L = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ ,  $X = (1 \ 0 \ 0)$ . Симметричные линии, проходящие через точку  $\Gamma$  и лифшицевские точки:  $\Delta = [0 \ 0 \ 1]$ ,  $\Sigma = [1 \ 1 \ 0]$ ,  $\Lambda = [1 \ 1 \ 1]$

В случае симморфных групп обратная решетка обладает всеми поворотными элементами симметрии пространственной группы  $G$  прямой решетки. Под действием этих элементов симметрии заданный вектор  $\mathbf{k}$  будет переводиться в эквивалентные (если вектор  $\mathbf{k}$  занимает симметричное положение) или неэквивалентные положения. Совокупность всех неэквивалентных векторов, получаемых из данного вектора  $\mathbf{k}$  под действием поворотных элементов группы  $G$ , называется неприводимой звездой волнового вектора и обозначается как  $\{\mathbf{k}\}$ . Отдельные векторы, входящие в эту совокупность, называются лучами звезды. Ясно, что число лучей звезды не может превышать числа элементов точечной группы кристалла. Для точки общего типа число лучей звезды равно порядку группы  $G$ . Если точка  $\mathbf{k}$  лежит на каком-либо элементе симметрии, то действие такого элемента оставляет вектор  $\mathbf{k}$  неизменным, поэтому число лучей звезды может быть меньше порядка группы  $G$ . Например, если вектор  $\mathbf{k}$  направлен вдоль оси симметрии, то он не меняется при любых поворотах вокруг этой оси; вектор  $\mathbf{k} = \mathbf{b}_i/2$  ( $\mathbf{b}_i$  — один из базисных векторов обратной решетки) при инверсии преобразуется в эквивалентный ему вектор  $-\mathbf{k} = -\mathbf{b}_i/2 = \mathbf{k} - \mathbf{b}_i$  и т. д. Совокупность элементов  $g$  группы  $G$ , которые оставляют вектор  $\mathbf{k}$  неизменным или переводят его в эквивалентное положение, называется группой волнового вектора (малой группой)  $G_{\mathbf{k}}$ . Малая группа  $G_{\mathbf{k}}$  является подгруппой группы  $G$  и включает в себя все чистые трансляции группы  $G$ .

Для получения всех лучей звезды достаточно подействовать на ее первый луч  $\mathbf{k}^{(1)}$  элементами-представителями  $g_L$  разложения группы  $G$  по ее подгруппе  $G_{\mathbf{k}}$  в смежные классы, т. е.

$$\mathbf{k}^{(j)} = g_L \mathbf{k}^{(1)}. \quad (2.21)$$



Таблица 2.5. Группы  $G_{\mathbf{k}_s^{(1)}}$  волновых векторов  $\mathbf{k}_s^{(1)}$  зоны Бриллюэна ГЦК решетки

Номер группы вектора $\mathbf{k}_s^{(1)}$ (номер звезды $s$ волнового вектора)	Волновой вектор $\mathbf{k}_s^{(1)}$ как комбинация базисных векторов $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ обратной решетки*	Координаты вектора $\mathbf{k}_s^{(1)}$ в обратной решетке (в единицах $2\pi/\mathbf{a}$ )	**Группа вектора $\mathbf{k}_s^{(1)}$ (элементы симметрии точечной группы $m\bar{3}m$ ( $O_h$ ), не меняющие вектор $\mathbf{k}_s^{(1)}$ или меняющие его на базисный вектор обратной решетки)
0	$\mathbf{k}_0^{(1)} = \mu_1 \mathbf{b}_1 + \mu_2 \mathbf{b}_2 + \mu_3 \mathbf{b}_3$	$\mu_2 + \mu_3 - \mu_1, \mu_1 + \mu_3 - \mu_2, \mu_1 + \mu_2 - \mu_3$	$h_1$
1	$\mathbf{k}_1^{(1)} = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mu_2(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$2\mu_2, 2\mu_1, 0$	$h_1, h_{28}$
2	$\mathbf{k}_2^{(1)} = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \mu_2 \mathbf{b}_3$	$\mu_2, \mu_2, 2\mu_1 - \mu_2$	$h_1, h_{37}$
3	$\mathbf{k}_3^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2 + \mu(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)$	$(1 - 4\mu)/2, (1 + 4\mu)/2, 1/2$	$h_1, h_{13}$
4	$\mathbf{k}_4^{(1)} = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)$	$2\mu, 2\mu, 0$	$h_1, h_{16}, h_{28}, h_{37}$
5	$\mathbf{k}_5^{(1)} = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$\mu, \mu, \mu$	$h_1, h_5, h_9, h_{37}, h_{41}, h_{45}$
6	$\mathbf{k}_6^{(1)} = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$	$0, 0, 2\mu$	$h_1, h_4, h_{14}, h_{15}, h_{26}, h_{27}, h_{37}, h_{40}$
7	$\mathbf{k}_7^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2 + \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$	$1, 0, 2\mu$	$h_1, h_4, h_{26}, h_{27}$
8	$\mathbf{k}_8^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/4 + (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$	$1, 0, 1/2$	$h_1, h_4, h_{13}, h_{16}, h_{26}, h_{27}, h_{38}, h_{39}$
9	$\mathbf{k}_9^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$	$1/2, 1/2, 1/2$	$h_1, h_5, h_9, h_{13}, h_{17}, h_{21}, h_{25}, h_{29}, h_{33}, h_{37}, h_{41}, h_{45}$
10	$\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$	$0, 0, 1$	$h_1 - h_4, h_{13} - h_{16}, h_{25} - h_{28}, h_{37} - h_{40}$
11	$\mathbf{k}_{11}^{(1)} = 0$	$0, 0, 0$	$h_1 - h_{48}$

\* $\mathbf{b}_1 = (-2\pi/\mathbf{a}, 2\pi/\mathbf{a}, 2\pi/\mathbf{a})$ ,  $\mathbf{b}_2 = (2\pi/\mathbf{a}, -2\pi/\mathbf{a}, 2\pi/\mathbf{a})$ ,  $\mathbf{b}_3 = (2\pi/\mathbf{a}, 2\pi/\mathbf{a}, -2\pi/\mathbf{a})$ .

\*\*В группу вектора  $\mathbf{k}_s^{(1)}$  входят только генераторы (повороты) класса  $O_h$ , преобразующие вектор  $\mathbf{k}_s^{(1)}$  сам в себя и в эквивалентный вектор  $(\mathbf{k}_s^{(1)} + \mathbf{b})$ . Генераторы, которые преобразуют вектор  $\mathbf{k}_s^{(1)}$  в вектор  $(-\mathbf{k}_s^{(1)} + \mathbf{b})$ , в группу не входят; их можно найти умножением перечисленных генераторов на инверсию.

Поскольку  $g_L = \{h_L | \mathbf{t}_L\}$ , а на вектор  $\mathbf{k}$  действует только поворотная часть  $h_L$  элемента  $g_L$ , то вместо (2.21) можно записать

$$\mathbf{k}^{(j)} = h_L \mathbf{k}^{(1)}. \quad (2.22)$$

Число лучей звезды  $\{\mathbf{k}\}$  равно индексу подгруппы  $G_k$  относительно группы  $G$  (индексом называется отношение порядка группы к порядку подгруппы) и для любой кристаллографической пространственной группы  $G$  не может превышать 48 — максимального числа элементов симметрии точечной группы кристалла.

Лучи лифшицевских звезд записываются через основные векторы обратной решетки с помощью численно фиксированных параметров (например, лучи звезд  $\{\mathbf{k}_8\}$ ,  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ ,  $\{\mathbf{k}_{11}\}$  зоны Бриллюэна ГЦК решетки — см. табл. 2.5), тогда как в случае

нелифшицевских звезд общего типа  $\mathbf{k}_0^{(1)} = \mu_1 \mathbf{b}_1 + \mu_2 \mathbf{b}_2 + \mu_3 \mathbf{b}_3$  значения параметров  $\mu_i$  при векторах  $\mathbf{b}_i$  не обусловлены какими-либо симметричными причинами. Все звезды с одинаковой формой записи лучей и одинаковой симметрией, но различающиеся численными значениями текущих параметров  $\mu_i$  считаются за одну звезду. Векторам этих звезд в зоне Бриллюэна будут соответствовать не симметричные точки (как лифшицевским звездам), а линии и плоскости. Звезде наиболее общего типа может соответствовать любая произвольная точка объема зоны Бриллюэна. Для точек общего типа группа волнового вектора  $G_k$  содержит только один элемент  $h_1$  — тождественное преобразование  $E$ .

В справочниках [16, 17] перечислены все качественно различные звезды, входящие в зоны Бриллюэна 14 решеток Браве. Следует иметь в виду, что в зону Бриллюэна могут входить такие качественно одинаковые звезды, все лучи которых отличаются от лучей одной из приведенных в работах [16, 17] звезд на целый вектор обратной решетки, т. е. являются эквивалентными. Например, звезда  $\{\mathbf{k}_1\}$  зоны Бриллюэна ГЦК кристалла задается первым лучом  $\mathbf{k}_1^{(1)} = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mu_2(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ , группой которого являются элементы  $h_1, h_{28}$  (см. табл. 2.5). Полностью эквивалентной этой звезде будет звезда с такой же симметрией, задаваемая лучом  $\mathbf{k}_1^{(1)} = \mu_1 \mathbf{b}_1 + \mu_2 \mathbf{b}_2 + (\mu_1 + \mu_2 - 1) \mathbf{b}_3$ , имеющим ту же группу  $h_1, h_{28}$ . Для ГЦК решетки любой входящий в зону Бриллюэна луч, одна из координат которого равна единице, а две другие координаты отличны от нуля, например  $(xy1)$ , является эквивалентным какому-либо лучу одной из звезд, перечисленных в табл. 2.5.

Лифшицевские звезды со всеми лучами и их элементами-представителями для зон Бриллюэна 14 решеток Браве приведены в работе [20]. В работе [24] эти таблицы дополнены списком лифшицевских точек зон Бриллюэна и координатами этих точек в обратной решетке.

В этой книге основное внимание обращено на фазовые переходы порядок-беспорядок в ГЦК подрешетке сильно нестехиометрических соединений. Поэтому для удобства дальнейшего изложения в табл. 2.6 перечислены все нечетные лучи звезд от  $\{\mathbf{k}_1\}$  до  $\{\mathbf{k}_8\}$  и все лучи лифшицевских звезд  $\{\mathbf{k}_9\}$  и  $\{\mathbf{k}_{10}\}$  зоны Бриллюэна ГЦК решетки; кроме того, для этих лучей приведены элементы-представители  $h_L$ . Каждый луч обозначен своим номером (верхний индекс) и номером звезды, которой он принадлежит (нижний индекс). Например,  $\mathbf{k}_3^{(15)}$  — пятнадцатый луч звезды  $\{\mathbf{k}_3\}$ . В табл. 2.6 не включены лучи звезды общего типа  $\{\mathbf{k}_0\}$ , так как номера 48 лучей этой звезды совпадают с номерами элементов-представителей  $h_L$ , с помощью которых каждый луч можно получить из первого луча  $\mathbf{k}_0^{(1)}$ . Элементы-представители  $h_L$  для четных лучей  $\mathbf{k}_s^{(2n)}$  звезд от  $\{\mathbf{k}_1\}$  до  $\{\mathbf{k}_8\}$  равны  $h_{24+k} = h_k h_{25}$ , где  $h_k$  — элемент-представитель предыдущего нечетного луча  $\mathbf{k}_s^{(2n-1)}$ . Список всех (четных и нечетных) лучей звезд зоны Бриллюэна ГЦК решетки можно найти в работах [25, 26].

Таблица 2.6. Список лучей звезд волновых векторов зоны Бриллюэна ГЦК кристалла

*Нечетные лучи $\mathbf{k}_s^{(2n-1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_s\}$	Координаты нечетных лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ (в единицах $2\pi/a$ )	** $h_L$	Интервал изменения параметра $\mu$
1	2	3	4
Звезда $\{\mathbf{k}_1\}$			
$\mathbf{k}_1^{(1)} = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mu_2(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$2\mu_2, 2\mu_1, 0$	$h_1$	
$\mathbf{k}_1^{(3)} = -\mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mu_2(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$2\mu_2, -2\mu_1, 0$	$h_2$	

Таблица 2.6 (продолжение)

1	2	3	4
$\mathbf{k}_1^{(5)} = \mu_1(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) + \mu_2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$	$2\mu_1, 0, 2\mu_2$	$h_5$	
$\mathbf{k}_1^{(7)} = \mu_1(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) - \mu_2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$	$2\mu_1, 0, -2\mu_2$	$h_6$	Для звезды $\{\mathbf{k}_1\}$
$\mathbf{k}_1^{(9)} = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \mu_2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)$	$0, 2\mu_2, 2\mu_1$	$h_9$	$0 < \mu_1 < \mu_2$
$\mathbf{k}_1^{(11)} = -\mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \mu_2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)$	$0, 2\mu_2, -2\mu_1$	$h_{11}$	$0 < \mu_2 < 3/8$
$\mathbf{k}_1^{(13)} = \mu_1(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) - \mu_2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)$	$2\mu_1, -2\mu_2, 0$	$h_{15}$	или
$\mathbf{k}_1^{(15)} = \mu_1(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) + \mu_2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)$	$2\mu_1, 2\mu_2, 0$	$h_{16}$	$3/8 < \mu_2 < 1/2$
$\mathbf{k}_1^{(17)} = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) - \mu_2(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$-2\mu_2, 0, 2\mu_1$	$h_{18}$	$0 < \mu_1 < 3/4 - \mu_2$
$\mathbf{k}_1^{(19)} = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \mu_2(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$2\mu_2, 0, 2\mu_1$	$h_{19}$	
$\mathbf{k}_1^{(21)} = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mu_2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$	$0, 2\mu_1, 2\mu_2$	$h_{22}$	
$\mathbf{k}_1^{(23)} = -\mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mu_2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$	$0, -2\mu_1, 2\mu_2$	$h_{23}$	
Звезда $\{\mathbf{k}_2\}$			
$\mathbf{k}_2^{(1)} = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \mu_2\mathbf{b}_3$	$\mu_2, \mu_2, 2\mu_1 - \mu_2$	$h_1$	Для звезды $\{\mathbf{k}_2\}$
$\mathbf{k}_2^{(3)} = -\mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \mu_2\mathbf{b}_2$	$\mu_2, -\mu_2, \mu_2 - 2\mu_1$	$h_2$	$0 < \mu_2 < 1/4$
$\mathbf{k}_2^{(5)} = -\mu_1(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) + \mu_2\mathbf{b}_1$	$-\mu_2, \mu_2, \mu_2 - 2\mu_1$	$h_3$	$0 < \mu_1 < 1/2 + \mu_2/2$
$\mathbf{k}_2^{(7)} = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) - \mu_2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$-\mu_2, -\mu_2, 2\mu_1 - \mu_2$	$h_4$	или
$\mathbf{k}_2^{(9)} = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mu_2\mathbf{b}_2$	$\mu_2, 2\mu_1 - \mu_2, \mu_2$	$h_5$	$1/4 < \mu_2 < 1/2$
$\mathbf{k}_2^{(11)} = -\mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mu_2\mathbf{b}_3$	$\mu_2, \mu_2 - 2\mu_1, -\mu_2$	$h_6$	$\mu_2 < \mu_1 < 3/4 - \mu_2/2$
$\mathbf{k}_2^{(13)} = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) - \mu_2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$-\mu_2, 2\mu_1 - \mu_2, -\mu_2$	$h_7$	или
$\mathbf{k}_2^{(15)} = -\mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mu_2\mathbf{b}_1$	$-\mu_2, \mu_2 - 2\mu_1, \mu_2$	$h_8$	$\mu_2 < \mu_1 < 3/4 - \mu_2/2$
$\mathbf{k}_2^{(17)} = \mu_1(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) + \mu_2\mathbf{b}_1$	$2\mu_1 - \mu_2, \mu_2, \mu_2$	$h_9$	$0 < \mu_1 < \mu_2$
$\mathbf{k}_2^{(19)} = \mu_1(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) - \mu_2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$2\mu_1 - \mu_2, -\mu_2, -\mu_2$	$h_{10}$	или
$\mathbf{k}_2^{(21)} = -\mu_1(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) + \mu_2\mathbf{b}_3$	$\mu_2 - 2\mu_1, \mu_2, -\mu_2$	$h_{11}$	$1/2 < \mu_2 < 3/4$
$\mathbf{k}_2^{(23)} = -\mu_1(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) + \mu_2\mathbf{b}_2$	$\mu_2 - 2\mu_1, -\mu_2, \mu_2$	$h_{12}$	$0 < \mu_1 < 3/4 - \mu_2/2$
Звезда $\{\mathbf{k}_3\}$			
$\mathbf{k}_3^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2 + \mu(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)$	$(1 - 4\mu)/2, (1 + 4\mu)/2, 1/2$	$h_1$	
$\mathbf{k}_3^{(3)} = -\mathbf{b}_1/2 - \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)$	$(1 - 4\mu)/2, -(1 + 4\mu)/2, -1/2$	$h_2$	
$\mathbf{k}_3^{(5)} = -\mathbf{b}_2/2 + \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)$	$(4\mu - 1)/2, (1 + 4\mu)/2, -1/2$	$h_3$	
$\mathbf{k}_3^{(7)} = -\mathbf{b}_3/2 + \mu(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1)$	$(4\mu - 1)/2, -(1 + 4\mu)/2, 1/2$	$h_4$	

Таблица 2.6 (продолжение)

1	2	3	4
$\mathbf{k}_3^{(9)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2 + \mu(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)$	$(1 + 4\mu)/2, 1/2, (1 - 4\mu)/2$	$h_5$	
$\mathbf{k}_3^{(11)} = -\mathbf{b}_1/2 + \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)$	$(1 + 4\mu)/2, -1/2, (4\mu - 1)/2$	$h_6$	Для звезды $\{\mathbf{k}_3\}$
$\mathbf{k}_3^{(13)} = -\mathbf{b}_2/2 + \mu(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_3)$	$-(1 + 4\mu)/2, 1/2, (4\mu - 1)/2$	$h_7$	$0 < \mu < 1/4$
$\mathbf{k}_3^{(15)} = -\mathbf{b}_3/2 - \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$-(1 + 4\mu)/2, -1/2, (1 - 4\mu)/2$	$h_8$	
$\mathbf{k}_3^{(17)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2 + \mu(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_3)$	$1/2, (1 - 4\mu)/2, (1 + 4\mu)/2$	$h_9$	
$\mathbf{k}_3^{(19)} = -\mathbf{b}_1/2 + \mu(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_2)$	$1/2, (4\mu - 1)/2, -(1 + 4\mu)/2$	$h_{10}$	
$\mathbf{k}_3^{(21)} = -\mathbf{b}_2/2 - \mu(2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$-1/2, (1 - 4\mu)/2, -(1 + 4\mu)/2$	$h_{11}$	
$\mathbf{k}_3^{(23)} = -\mathbf{b}_3/2 + \mu(2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$-1/2, (4\mu - 1)/2, (1 + 4\mu)/2$	$h_{12}$	
Звезда $\{\mathbf{k}_4\}$			
$\mathbf{k}_4^{(1)} = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)$	$2\mu, 2\mu, 0$	$h_1$	
$\mathbf{k}_4^{(3)} = \mu(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1)$	$2\mu, -2\mu, 0$	$h_2$	
$\mathbf{k}_4^{(5)} = \mu(\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$2\mu, 0, 2\mu$	$h_5$	Для звезды $\{\mathbf{k}_4\}$
$\mathbf{k}_4^{(7)} = \mu(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)$	$2\mu, 0, -2\mu$	$h_6$	$0 < \mu \leq 3/8$
$\mathbf{k}_4^{(9)} = \mu(2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$0, 2\mu, 2\mu$	$h_9$	
$\mathbf{k}_4^{(11)} = \mu(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_2)$	$0, 2\mu, -2\mu$	$h_{11}$	
Звезда $\{\mathbf{k}_5\}$			
$\mathbf{k}_5^{(1)} = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$\mu, \mu, \mu$	$h_1$	
$\mathbf{k}_5^{(3)} = -\mu\mathbf{b}_1$	$\mu, -\mu, -\mu$	$h_2$	Для звезды $\{\mathbf{k}_5\}$
$\mathbf{k}_5^{(5)} = -\mu\mathbf{b}_2$	$-\mu, \mu, -\mu$	$h_3$	$0 < \mu < 1/2$
$\mathbf{k}_5^{(7)} = -\mu\mathbf{b}_3$	$-\mu, -\mu, \mu$	$h_4$	
Звезда $\{\mathbf{k}_6\}$			
$\mathbf{k}_6^{(1)} = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$	$0, 0, 2\mu$	$h_1$	Для звезды $\{\mathbf{k}_6\}$
$\mathbf{k}_6^{(3)} = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)$	$0, 2\mu, 0$	$h_5$	$0 < \mu < 1/2$
$\mathbf{k}_6^{(5)} = \mu(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$2\mu, 0, 0$	$h_9$	
Звезда $\{\mathbf{k}_7\}$			
$\mathbf{k}_7^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2 + \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$	$0, 1, 2\mu$	$h_1$	
$\mathbf{k}_7^{(3)} = (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2 + \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)$	$1, 2\mu, 0$	$h_5$	
$\mathbf{k}_7^{(5)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2 + \mu(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$2\mu, 0, 1$	$h_9$	Для звезды $\{\mathbf{k}_7\}$
$\mathbf{k}_7^{(7)} = -(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2 - \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$	$-1, 0, -2\mu$	$h_{13}$	$0 < \mu < 1/4$
$\mathbf{k}_7^{(9)} = -(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2 - \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)$	$0, -2\mu, -1$	$h_{17}$	

Таблица 2.6 (продолжение)

1	2	3	4
$\mathbf{k}_7^{(11)} = -(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2 - \mu(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$-2\mu, -1, 0$	$h_{21}$	
Звезда $\{\mathbf{k}_8\}$			
$\mathbf{k}_8^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/4 + (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$	$1, 0, 1/2$	$h_1$	
$\mathbf{k}_8^{(3)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/4 + (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$	$0, 1/2, 1$	$h_5$	
$\mathbf{k}_8^{(5)} = (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/4 + (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2$	$1/2, 1, 0$	$h_9$	
Звезда $\{\mathbf{k}_9\}$			
$\mathbf{k}_9^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$	$1/2, 1/2, 1/2$	$h_1$	
$\mathbf{k}_9^{(2)} = \mathbf{b}_1/2$	$-1/2, 1/2, 1/2$	$h_{26}$	
$\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$	$1/2, -1/2, 1/2$	$h_{27}$	
$\mathbf{k}_9^{(4)} = \mathbf{b}_3/2$	$1/2, 1/2, -1/2$	$h_{28}$	
Звезда $\{\mathbf{k}_{10}\}$			
$\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$	$0, 0, 1$	$h_1$	
$\mathbf{k}_{10}^{(2)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2$	$0, 1, 0$	$h_5$	
$\mathbf{k}_{10}^{(3)} = (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$	$1, 0, 0$	$h_9$	
Звезда $\{\mathbf{k}_{11}\}$			
$\mathbf{k}_{11}^{(1)} = 0$	$0, 0, 0$	$h_1$	

\* Четные лучи  $\mathbf{k}_s^{(2n)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$  по абсолютной величине равны нечетным лучам, но направлены в противоположном направлении, т. е.  $\mathbf{k}_s^{(2n)} = -\mathbf{k}_s^{(2n-1)}$

\*\* Элементы-представители  $h_L$  класса  $m\bar{3}m$  ( $O_h$ ): для каждого луча указан соответствующий ему элемент  $h_L$ , с помощью которого каждый луч можно получить из первого луча  $\mathbf{k}_0^{(1)}$ . Элементы-представители четных лучей  $\mathbf{k}_s^{(2n)}$  звезд от  $\{\mathbf{k}_1\}$  до  $\{\mathbf{k}_8\}$  равны  $h_{24+k} = h_k h_{25}$ , где элемент  $h_k$  соответствует предыдущему нечетному лучу  $\mathbf{k}_s^{(2n-1)}$ .

Приведенные в табл. 2.6 области изменения текущих параметров  $\mu$  были найдены из условия однозначного определения номеров лучей нелифшицевских звезд авторами [25–27]. Лучи всех нелифшицевских звезд с отрицательными значениями текущих параметров  $\mu_i$  эквивалентны лучам тех же самых звезд с равными по абсолютной величине, но положительными по знаку параметрами  $\mu_i$ , однако нумерация взаимно-эквивалентных лучей не совпадает. Для того, чтобы эквивалентным волновым векторам нельзя было приписать различные номера лучей качественно одинаковых звезд с равными по модулю, но противоположными по знаку значениями текущих параметров, область изменения  $\mu$  в табл. 2.6 ограничена положительными значениями. Если волновой вектор имеет отрицательные значения текущих параметров  $\mu_i$ , то в табл. 2.6 следует найти вектор с положительными значениями  $\mu_i$ , которому он эквивалентен.

## § 2.3. Элементы теории дифракции

**Дифракционный спектр.** Основным методом исследования структуры кристаллов является дифракция волн, взаимодействующих с атомами. Длины этих волн сравнимы с межатомными расстояниями. Самым распространенным методом является дифракция рентгеновского излучения; широкое распространение получила также

дифракция нейтронов. Структурные исследования методом дифракции электронов применяются значительно реже и в основном при изучении поверхностей и пленок.

В основе дифракционных исследований лежит измерение интенсивности рассеянного излучения. Колебания электрического поля падающей электромагнитной волны вызывают смещения электронов атома, при этом электроны колеблются с частотой, равной частоте колебаний электромагнитной волны, и сами служат источниками излучения той же частоты. Поглощение и испускание излучения электронами атомов представляют собой рассеяние. В случае дифракции нейтронов взаимодействие происходит только с ядрами атомов.

Рассмотрим падение волны с длиной  $\lambda$  на семейство параллельных атомных плоскостей ( $hkl$ ) кристалла с межплоскостным расстоянием  $d_{hkl}$ . Разность хода лучей, отраженных от соседних атомных плоскостей, равна  $2d_{hkl} \sin \theta$ , где  $\theta$  — угол скольжения. При упругом рассеянии длины волн падающего и рассеянного излучений равны между собой. Излучение, отраженное от соседних атомных плоскостей, при интерференции может как усиливаться, так и ослабляться. Усиление, т. е. интерференционный максимум, наблюдается при рассеянии соседними плоскостями в одной фазе. Для этого разность хода должна составлять целое число длин волн, т. е.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda. \quad (2.23)$$

Это условие известно как закон Вульфа–Брэгга и является следствием периодичности пространственной решетки. Оно не связано с расположением атомов в ячейке, которое определяет относительную интенсивность дифрагированного излучения. Соотношение (2.23) используется для определения межплоскостных расстояний и последующего расчета параметров элементарной ячейки кристалла в соответствии с общей зависимостью

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[ \left( \frac{h}{a} \right)^2 \sin^2 \alpha + \left( \frac{k}{b} \right)^2 \sin^2 \beta + \left( \frac{l}{c} \right)^2 \sin^2 \gamma + 2 \left( \frac{hk}{ab} \right) (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \right. \\ \left. + 2 \left( \frac{kl}{bc} \right) (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2 \left( \frac{hl}{ac} \right) (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) \right] / \omega^2, \quad (2.24)$$

где  $\omega^2 = 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma$ ,  $1/d_{hkl} = |\mathbf{g}_{hkl}|$  — межплоскостное расстояние в обратной решетке. Конкретный вид зависимостей межплоскостных расстояний от параметров элементарной ячейки кристаллов различных сингоний можно найти во многих монографиях и справочниках, например в работах [31–36]. При решении обратной задачи, т. е. построении дифракционного спектра, уравнение (2.23) используется в виде

$$\theta = \arcsin \left( \frac{\lambda}{2} \frac{n}{d_{hkl}} \right). \quad (2.25)$$

Из уравнения (2.25) следует, что каждому семейству плоскостей ( $hkl$ ) кристаллической решетки соответствует набор интерференционных максимумов, которые наблюдаются при определенных значениях угла  $\theta$ . Совокупность отличающихся по интенсивности отражений от разных плоскостей ( $hkl$ ) образует дифракционный спектр (дифрактограмму).

Определение индексов всех линий дифракционного спектра поликристалла позволяет рассчитать размеры элементарной ячейки и найти ее форму. Задача индексирования достаточно проста, если известен тип структуры исследуемого вещества или его кристаллическая система. Например, для кристаллов кубической системы рассматриваются отношения  $\sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1$ , равные  $(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2) / (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)$ ; нижние индексы соответствует порядковому номеру линии в спектре. Наборы индексов

интерференции для кристаллов любого структурного типа кубической системы известны; это позволяет подобрать такую сумму квадратов индексов для первой линии, что суммы квадратов индексов для остальных линий будут соответствовать отражениям ( $hkl$ ), разрешенным для данного структурного типа. Этот же метод используется при индцировании кристаллов гексагональной и тетрагональной систем.

Если кристаллическая система изучаемого кристаллического вещества неизвестна, то начиная с меньших углов  $\theta$  рассматривают последовательный ряд величин  $1/d_i^2$ . Эти величины равны квадратам межплоскостных расстояний обратной решетки  $|\mathbf{g}_{hkl}|^2$ . В разделе 2.2 было показано, что каждому семейству плоскостей кристаллической решетки соответствует один узел обратной решетки. Это означает, что каждому отражению в дифракционном спектре соответствует вектор обратной решетки, поэтому из набора величин  $1/d_i^2$  выбирают три таких значения, которые соответствуют осевым трансляциям примитивной ячейки обратной решетки. Если найденная ячейка не обладает симметрией решетки, то ее преобразуют в элементарную ячейку. Подробно такая методика описана в работе [31], а пример практического применения обратной решетки для индцирования дифракционного спектра упорядоченного поликристалла и определения симметрии упорядоченной фазы приведен в работе [25].

Таким образом, углы скольжения, при которых кристалл отражает падающее излучение, определяются межплоскостными расстояниями, т.е. размерами элементарной ячейки. Иначе говоря, направления всех отражений от кристалла определяются только величинами осевых трансляций и осевых углов элементарной ячейки и не зависят от того, атомы каких сортов содержатся в кристалле. Относительные интенсивности различных отражений  $hkl$  зависят от того, как и какие атомы расположены в элементарной ячейке. Совместный анализ положения и относительных интенсивностей отражений позволяет выяснить структуру кристалла.

**Структурная амплитуда.** Теория рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов детально разработана и подробно изложена во многих монографиях (например, [36–38]). Поэтому мы введем понятие о структурной амплитуде без строгих доказательств. Именно структурная амплитуда определяет интенсивность дифракционных отражений.

Рассмотрим рассеяние излучения в кинематическом приближении, т.е. предполагая однократное рассеяние излучения и отсутствие взаимодействия падающей и рассеянной волн; поглощение падающей и рассеянной волн в кристалле будем считать пренебрежимо малым.

Пусть распределение некоторой физической величины в кристалле описывается периодическим потенциалом  $U(\mathbf{r})$ , зависящим от координат. В случае рентгеновского излучения такой величиной будет электронная плотность, при дифракции нейтронов — силовое поле ядра. Амплитуду рассеяния можно найти, раскладывая  $U(\mathbf{r})$  в ряд Фурье. В соответствии с предположением об однократном рассеянии будем учитывать только первый член разложения, нормированный на единицу объема кристалла:

$$U(\mathbf{q}) = (1/V) \int U(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (2.26)$$

Величина  $U(\mathbf{r})$  зависит от дифракционного вектора  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ , где  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  — волновые векторы падающего и рассеянного излучения. Для упругого рассеяния интенсивность дифрагированного излучения равна

$$I(\mathbf{q}) = |U(\mathbf{q})|^2. \quad (2.27)$$



Рассмотрим кристалл, содержащий  $mnp$  элементарных ячеек, каждая из которых содержит  $s$  атомов. Положение  $j$ -го атома ячейки определяется вектором

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}, \quad (2.28)$$

проведенным из узла

$$\mathbf{r}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad (2.29)$$

который принадлежит элементарной ячейке с номером  $mnp$ . Положение  $j$ -го узла ячейки  $mnp$  определяется вектором  $\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{mnp}$ . В общем случае произвольный периодический потенциал  $U(\mathbf{r})$  можно представить как суперпозицию потенциалов отдельных атомов  $u_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp})$ , т. е.

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{mnp} \sum_{j=1}^s u_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}). \quad (2.30)$$

В формуле (2.30) первое суммирование проводится по всем атомам базиса, а второе — по всем элементарным ячейкам кристалла. С учетом (2.26) и (2.30) формулу (2.27) для интенсивности рассеяния можно записать следующим образом:

$$I(\mathbf{q}) = \left| \frac{1}{V} \int \sum_{mnp} \sum_j u_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right|^2 =$$

$$= \left| \frac{1}{V} \sum_{mnp} \sum_j \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{mnp})] \times \int u_j(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \right|^2, \quad (2.31)$$

где  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}$ ;  $\int u_j(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' = f_j$  — атомный фактор рассеяния (форм-фактор). Запишем выражение (2.31) в виде

$$I(\mathbf{q}) = \left| \frac{1}{V} \sum_{mnp} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{mnp}) \sum_j f_j \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) \right|^2. \quad (2.32)$$

Первый сомножитель  $(1/V) \sum_{mnp} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{mnp})$  не равен нулю лишь в том случае, когда дифракционный вектор  $\mathbf{q}$  равен произвольному вектору обратной решетки:

$$\mathbf{q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3. \quad (2.33)$$

В (2.33)  $\mathbf{b}_{1,2,3}$  — основные векторы обратной решетки;  $h, k, l$  — целые числа. Для векторов  $\mathbf{q}$ , удовлетворяющих условию (2.33), первый сомножитель в формуле (2.32) равен единице. Сумма  $\sum_j f_j \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j)$  называется структурной амплитудой. Для некоторого отражения  $(hkl)$  структурная амплитуда  $F_{hkl}$  равна

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)], \quad (2.34)$$

где  $x_j, y_j, z_j$  — координаты  $j$ -го атома базиса. В общем случае структурная амплитуда является комплексной величиной, поэтому в практических расчетах используется структурный фактор  $F^2$ , равный квадрату модуля структурной амплитуды (или произведению структурной амплитуды на комплексно-сопряженную величину  $F_{hkl}^*$ ), т. е.

$$F_{hkl}^2 = |F_{hkl}|^2 = F_{hkl} F_{hkl}^*. \quad (2.35)$$

В тригонометрической форме структурный фактор имеет вид

$$F_{hkl}^2 = \left[ \sum_j f_j \cos 2\pi(x_j h + y_j k + z_j l) \right]^2 + \left[ \sum_j f_j \sin 2\pi(x_j h + y_j k + z_j l) \right]^2. \quad (2.36)$$

Входящий в выражение (2.34) атомный фактор рассеяния  $f_j$  является мерой рассеивающей способности атома  $j$ -го сорта. При рассеянии рентгеновских лучей основную роль играет рассеяние на электронах атомов, поэтому потенциал  $u(\mathbf{r})$  отдельного атома нельзя считать сконцентрированным на ядре. Для рентгеновского излучения атомный фактор рассеяния представляет собой фурье-образ электронной плотности  $n_e(\mathbf{r})$  внутри атома и зависит от величины передаваемого импульса  $\hbar\mathbf{q}$ . Иначе говоря, для рентгеновского излучения атомный фактор рассеяния зависит от числа и распределения электронов рассеивающего атома, а также от длины волны и угла рассеяния излучения. Значения атомных факторов рассеяния рентгеновского излучения для нейтральных атомов и ионов в зависимости от величины  $(\sin \theta)/\lambda$  даны в работах [32, 33]. Основным преимуществом дифракции нейтронов является то, что нейтроны взаимодействуют только с атомными ядрами, поэтому атомный фактор рассеяния нейтронов есть постоянная величина для атомов данного сорта. Атомный фактор рассеяния нейтронов обычно называют амплитудой рассеяния. Значения амплитуд рассеяния нейтронов ядрами различных элементов, систематизированные Комиссией по дифракции нейтронов Международного Союза кристаллографов, приведены в работах [39, 40].

В общем случае измеряемая интегральная интенсивность рассеянного излучения определяется по формуле

$$I = K I_0 F_{hkl}^2 P L f_T, \quad (2.37)$$

где  $K$  — приборная постоянная,  $I_0$  — интенсивность падающего излучения,  $P$  — фактор повторяемости,  $L$  — фактор Лоренца,  $f_T$  — тепловой (температурный) фактор. Для любого вида съемки и любого типа излучения все сомножители в (2.37), за исключением  $F^2$ , не равны нулю и положительны. Структурная амплитуда, которая при некоторых значениях  $hkl$  обращается в нуль, может уничтожать часть отражений, разрешенных пространственной решеткой.

В качестве примера обсудим, как тип кристаллической структуры влияет на структурные амплитуды некоторых кристаллических веществ кубической сингонии. Рассмотрим структурные типы  $A1$ ,  $A2$ ,  $B2$ ,  $A4$ ,  $B1$ ,  $B3$  и  $C1$ .

1. Структура типа  $A1$  (типа меди  $\text{Cu}$ ) имеет ГЦК решетку; пространственная группа  $Fm\bar{3}m(O_h^5)$ . Эта структура характерна для меди и благородных металлов. В базисе решетки четыре одинаковых атома занимают позиции  $4(a)$  с координатами  $(0\ 0\ 0)$ ,  $(1/2\ 1/2\ 0)$ ,  $(1/2\ 0\ 1/2)$  и  $(0\ 1/2\ 1/2)$ . Структурная амплитуда равна

$$F = f\{1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(k+l)], \quad (2.38)$$

где  $f$  — фактор рассеяния атома металла.

2. Вещества со структурой типа  $A2$  (типа вольфрама  $\text{W}$ ) имеют ОЦК решетку (пространственная группа  $Im\bar{3}m(O_h^9)$ ). Такую структуру имеют вольфрам, щелочные металлы, ванадий, ниобий, тантал, хром, железо  $\alpha\text{-Fe}$ . Базис решетки содержит два атома в позициях  $2(a)$  с координатами  $(0\ 0\ 0)$  и  $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ . Подставив в формулу (2.34) координаты базисных атомов, получим структурную амплитуду

$$F = f\{1 + \exp[-i\pi(h+k+l)]\}. \quad (2.39)$$

Таблица 2.7. Фактор повторяемости  $P$  и структурные факторы  $F^2$  некоторых типов кубических структур\*

$hkl$	$P$	$F^2$ для структур						
		A1 (Cu)	A2 (W)	A4 (алмаз)	B1 (NaCl)	B2 (CsCl)	B3 (сфалерит ZnS)	C1 (CaF <sub>2</sub> )
100	6	0	0	0	0	$(f_1 - f_2)^2$	0	0
110	12	0	$4f^2$	0	0	$(f_1 + f_2)^2$	0	0
111	8	$16f^2$	0	$32f^2$	$16(f_1 - f_2)^2$	$(f_1 - f_2)^2$	$16(f_1^2 + f_2^2)$	$16f^2$
200	6	$16f^2$	$4f^2$	0	$16(f_1 + f_2)^2$	$(f_1 + f_2)^2$	$16(f_1 - f_2)^2$	$16(f_1 - 2f_2)^2$
210	24	0	0	0	0	$(f_1 - f_2)^2$	0	0
211	24	0	$4f^2$	0	0	$(f_1 + f_2)^2$	0	0
220	12	$16f^2$	$4f^2$	$64f^2$	$16(f_1 + f_2)^2$	$(f_1 + f_2)^2$	$16(f_1 + f_2)^2$	$16(f_1 + 2f_2)^2$
221	24	0	0	0	0	$(f_1 - f_2)^2$	0	0
300	6	0	0	0	0	$(f_1 - f_2)^2$	0	0
310	24	0	$4f^2$	0	0	$(f_1 + f_2)^2$	0	0
311	24	$16f^2$	0	$32f^2$	$16(f_1 - f_2)^2$	$(f_1 - f_2)^2$	$16(f_1^2 + f_2^2)$	$16f^2$
222	8	$16f^2$	$4f^2$	0	$16(f_1 + f_2)^2$	$(f_1 + f_2)^2$	$16(f_1 - f_2)^2$	$16(f_1 - 2f_2)^2$
320	24	0	0	0	0	$(f_1 - f_2)^2$	0	0
321	48	0	$4f^2$	0	0	$(f_1 + f_2)^2$	0	0
400	6	$16f^2$	$4f^2$	$64f^2$	$16(f_1 + f_2)^2$	$(f_1 + f_2)^2$	$16(f_1 + f_2)^2$	$16(f_1 + 2f_2)^2$
322	24	0	0	0	0	$(f_1 - f_2)^2$	0	0
410	24	0	0	0	0	$(f_1 - f_2)^2$	0	0
330	12	0	$4f^2$	0	0	$(f_1 + f_2)^2$	0	0
411	24	0	$4f^2$	0	0	$(f_1 + f_2)^2$	0	0
331	24	$16f^2$	0	$32f^2$	$16(f_1 - f_2)^2$	$(f_1 - f_2)^2$	$16(f_1^2 + f_2^2)$	$16f^2$
420	24	$16f^2$	$4f^2$	0	$16(f_1 + f_2)^2$	$(f_1 + f_2)^2$	$16(f_1 - f_2)^2$	$16(f_1 - 2f_2)^2$
421	48	0	0	0	0	$(f_1 - f_2)^2$	0	0
332	24	0	$4f^2$	0	0	$(f_1 + f_2)^2$	0	0
422	24	$16f^2$	$4f^2$	$64f^2$	$16(f_1 + f_2)^2$	$(f_1 + f_2)^2$	$16(f_1 + f_2)^2$	$16(f_1 + 2f_2)^2$
500	6	0	0	0	0	$(f_1 - f_2)^2$	0	0
430	24	0	0	0	0	$(f_1 - f_2)^2$	0	0
510	24	0	$4f^2$	0	0	$(f_1 + f_2)^2$	0	0
431	48	0	$4f^2$	0	0	$(f_1 + f_2)^2$	0	0
333	8	$16f^2$	0	$32f^2$	$16(f_1 - f_2)^2$	$(f_1 - f_2)^2$	$16(f_1^2 + f_2^2)$	$16f^2$
511	24	$16f^2$	0	$32f^2$	$16(f_1 - f_2)^2$	$(f_1 - f_2)^2$	$16(f_1^2 + f_2^2)$	$16f^2$
432	48	0	0	0	0	$(f_1 - f_2)^2$	0	0
520	24	0	0	0	0	$(f_1 - f_2)^2$	0	0
521	48	0	$4f^2$	0	0	$(f_1 + f_2)^2$	0	0
440	12	$16f^2$	$4f^2$	$64f^2$	$16(f_1 + f_2)^2$	$(f_1 + f_2)^2$	$16(f_1 + f_2)^2$	$16(f_1 + 2f_2)^2$

Таблица 2.7 (продолжение)

		$F^2$ для структур						
$hkl$	$P$	A1 (Cu)	A2 (W)	A4 (алмаз)	B1 (NaCl)	B2 (CsCl)	B3 (сфалерит ZnS)	C1 (CaF <sub>2</sub> )
441	24	0	0	0	0	$(f_1 - f_2)^2$	0	0
522	24	0	0	0	0	$(f_1 - f_2)^2$	0	0
433	24	0	$4f^2$	0	0	$(f_1 + f_2)^2$	0	0
530	24	0	$4f^2$	0	0	$(f_1 + f_2)^2$	0	0
531	48	$16f^2$	0	$32f^2$	$16(f_1 - f_2)^2$	$(f_1 - f_2)^2$	$16(f_1^2 + f_2^2)$	$16f^2$
442	24	$16f^2$	$4f^2$	0	$16(f_1 + f_2)^2$	$(f_1 + f_2)^2$	$16(f_1 - f_2)^2$	$16(f_1 - 2f_2)^2$
600	6	$16f^2$	$4f^2$	0	$16(f_1 + f_2)^2$	$(f_1 + f_2)^2$	$16(f_1 - f_2)^2$	$16(f_1 - 2f_2)^2$

Для структур типа B1, B2, B3 и C1 величины  $f_1$  и  $f_2$  есть атомные факторы рассеяния металла и неметалла или (в случае сплавов) факторы рассеяния атомов сорта 1 и 2, соответственно.

В табл. 2.7 приведены значения  $F^2$  для отражения от различных плоскостей ( $hkl$ ). Как видно из приведенных в табл. 2.7 данных, в дифракционном спектре металлов со структурой типа A2 отсутствуют отражения от плоскостей (100), (111), (210), (300) и т. д. Это связано со следующим. В рассматриваемой ОЦК решетке последовательно расположены параллельные эквивалентные плоскости (100), (200), (300) ... или (111), (211), (311) ... и т. д. Плоскости (100) и (300) ограничивают элементарный куб, и отражение от них наблюдается, если разность фаз отраженных лучей равна  $2\pi$ . Однако посередине между ними находится промежуточная плоскость (200) и отраженный от нее луч сдвинут по фазе относительно луча, отраженного от плоскости (100), на  $\pi$ . Вследствие этого отражение (100) гасится. Аналогично можно рассмотреть другие отражения. Ясно, что гашение отражения (100) в ОЦК решетке металлов со структурой типа A2 происходит потому, что плоскости (100) и (200) образованы одинаковым числом одинаковых атомов, занимающих позиции одного и того же типа, т. е. из-за эквивалентности этих плоскостей.

3. Такое гашение не происходит в структуре типа B2 (CsCl), имеющей пространственную группу  $Pm\bar{3}m$  ( $O_h^1$ ). Структуру типа B2 имеют галиды цезия, упорядоченные сплавы типа  $\beta$ -латуни (например, CuZn) и многие другие сплавы. В этой структуре атомы каждого сорта образуют простую кубическую решетку. Структурный тип B2 отличается от структурного типа A2 чередованием в направлении [100] плоскостей, образованных только атомами сорта 1 и только атомами сорта 2. Факторы рассеяния этих атомов равны  $f_1$  и  $f_2$ . Плоскости, образованные разными атомами, неэквивалентны, поэтому в дифракционном спектре имеется набор всех отражений (табл. 2.7). В этом можно убедиться, найдя структурную амплитуду. Базис решетки содержит два атома: атом сорта 1 в позиции 1(a) с координатами (0 0 0) и атом сорта 2 в позиции 1(b) с координатами (1/2 1/2 1/2). С учетом этого и формулы (2.34) структурная амплитуда равна

$$F = f_1 + f_2 \exp[-i\pi(h + k + l)]. \quad (2.40)$$

4. Структура типа A4 — это структурный тип алмаза. Элементарная ячейка кубической структуры типа алмаза принадлежит к пространственной группе  $Fd\bar{3}m$  ( $O_h^7$ ). В этой структуре восемь одинаковых атомов занимают позиции 8(a) с координатами

(0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2), (1/4 1/4 1/4), (3/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 3/4), (1/4 3/4 3/4). Структурная амплитуда кристаллов со структурой алмаза имеет вид

$$F = f\{1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(k+l)]\} + \\ + \exp[-i\pi(h+k+l)/2] + \exp[-i\pi(3h+3k+l)/2] + \\ + \exp[-i\pi(3h+k+3l)/2] + \exp[-i\pi(h+3k+3l)/2]. \quad (2.41)$$

5. Структура типа  $B1$  (NaCl) имеет две ГЦК подрешетки, смещенные друг относительно друга на половину периода в направлении  $[001]_{B1}$ ,  $[010]_{B1}$  или  $[100]_{B1}$ ; пространственная группа  $Fm\bar{3}m$  ( $O_h^5$ ). Это один из самых распространенных структурных типов. Такую структуру имеют, в частности, рассматриваемые в данной книге сильно нестехиометрические монокарбиды  $MC_y$  титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, монокрибиды  $MN_y$  титана, циркония, гафния, ванадия и ниобия, монооксиды  $MO_y$  титана и ванадия, сложные смешанные оксиды лития и переходного металла. В базисе решетки соединений  $MX$  находится восемь атомов, из них четыре атома металла  $M$  в позициях 4(a) с координатами (0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2) и четыре атома неметалла  $X$  в позициях 4(b) с координатами (1/2 1/2 1/2), (0 0 1/2), (0 1/2 0), (1/2 0 0). Если атомные факторы рассеяния атомов металла и неметалла равны  $f_1$  и  $f_2$ , то структурная амплитуда имеет вид

$$F = f_1\{1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(k+l)]\} + \\ + f_2\{\exp[-i\pi(h+k+l)] + \exp(-i\pi h) + \exp(-i\pi k) + \exp(-i\pi l)\}. \quad (2.42)$$

В неупорядоченных нестехиометрических соединениях  $MX_y$  вероятность обнаружения неметаллического атома  $X$  на любой позиции неметаллической подрешетки равна  $y$ . Это учитывается введением множителя  $y$  ко второму слагаемому структурной амплитуды (2.41); в итоге для соединения  $MX_y$  со структурой  $B1$  структурная амплитуда равна

$$F = f_1\{1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(k+l)]\} + \\ + yf_2\{\exp[-i\pi(h+k+l)] + \exp(-i\pi h) + \exp(-i\pi k) + \exp(-i\pi l)\}. \quad (2.43)$$

6. Структура типа  $B3$  (тип цинковой обманки, или сфалерита  $ZnS$ ) имеет пространственную группу  $F\bar{4}3m$  ( $T_d^2$ ). В этой структуре атомы металла и неметалла занимают те же узлы, что в структуре типа алмаза, но занимают их упорядоченно, поэтому единая решетка разбивается на две неэквивалентные ГЦК подрешетки — по 4 узла в каждой. ГЦК подрешетки смещены друг относительно друга в направлении  $[1/4 1/4 1/4]_{B3}$ . В элементарной ячейке соединений со структурой типа сфалерита четыре металлических атома занимают позиции 4(a) с координатами (0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2), а четыре неметаллических атома находятся в позициях 4(b), имеющих координаты (1/4 1/4 1/4), (3/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 3/4), (1/4 3/4 3/4). Структурная амплитуда кристаллов типа сфалерита имеет вид

$$F = f_1\{1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(k+l)]\} + \\ + f_2\{\exp[-i\pi(h+k+l)/2] + \exp[-i\pi(3h+3k+l)/2] + \\ + \exp[-i\pi(3h+k+3l)/2] + \exp[-i\pi(h+3k+3l)/2]\}. \quad (2.44)$$

7. Структура типа  $C1$  (типа флюорита  $CaF_2$ ) имеет пространственную группу  $Fm\bar{3}m$  ( $O_h^5$ ). Эта структура характерна для некоторых фторидов и оксидов. В структуре типа флюорита атомы металла образуют ГЦК подрешетку, а атомы неметалла — простую кубическую решетку. Каждый атом неметалла находится в центре тетраэдра

из четырех атомов металла. В принципе эту структуру можно получить из предыдущей структуры типа  $B3$  (сфалерит), если заполнить в ней атомами неметалла четыре пустых тетраэдрических междоузлия. Поэтому в структуре типа  $C1$  базис решетки содержит уже двенадцать атомов: четыре атома металла в позициях  $4(a)$ , имеющих координаты  $(0\ 0\ 0)$ ,  $(1/2\ 1/2\ 0)$ ,  $(1/2\ 0\ 1/2)$ ,  $(0\ 1/2\ 1/2)$ , и восемь неметаллических атомов в позициях  $8(c)$  с координатами  $(1/4\ 1/4\ 1/4)$ ,  $(3/4\ 3/4\ 1/4)$ ,  $(3/4\ 1/4\ 3/4)$ ,  $(1/4\ 3/4\ 3/4)$ ,  $(3/4\ 3/4\ 3/4)$ ,  $(1/4\ 1/4\ 3/4)$ ,  $(1/4\ 3/4\ 1/4)$ ,  $(3/4\ 1/4\ 1/4)$ . Структурная амплитуда структуры  $C1$  описывается достаточно громоздким выражением

$$F = f_1 \{1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(k+l)]\} + \\ + f_2 \{ \exp[-i\pi(h+k+l)/2] + \exp[-i\pi(3h+3k+l)/2] + \exp[-i\pi(3h+k+3l)/2] + \\ + \exp[-i\pi(h+3k+3l)/2] + \exp[-i\pi(3h+3k+3l)/2] + \exp[-i\pi(h+k+3l)/2] + \\ + \exp[-i\pi(h+3k+l)/2] + \exp[-i\pi(3h+k+l)/2] \}. \quad (2.45)$$

Значения квадрата структурной амплитуды  $F^2$  для отражений от различных плоскостей  $(hkl)$  рассмотренных кубических структур приведены в табл. 2.7.

Рассмотрим теперь несколько важных типов кристаллических структур, имеющих гексагональную решетку.

1. Вещества со структурой типа  $A3$  (типа магния  $Mg$ ) имеют гексагональную плотноупакованную решетку (пространственная группа  $P6_3/mmc\ (D_{6h}^4)$ ). Такую структуру имеют магний, бериллий, кобальт, кадмий,  $\alpha$ -титан,  $\alpha$ -цирконий,  $\alpha$ -гафний, многие редкоземельные металлы. Базис решетки содержит два атома в позициях  $2(c)$  с координатами  $(1/3\ 2/3\ 1/4)$  и  $(2/3\ 1/3\ 3/4)$ . Подставив в формулу (2.34) координаты базисных атомов, получим структурную амплитуду

$$F = f \{ \exp[-i\pi(4h+8k+3l)/6] + \exp[-i\pi(8h+4k+9l)/6] \}, \quad (2.46)$$

где  $f$  — фактор рассеяния атома металла. В табл. 2.8 приведены значения  $F^2$  для отражения от различных плоскостей  $(hkl)$ .

2. Гексагональная структура типа  $L'3$  (типа  $W_2C$ ) имеет пространственную группу  $P6_3/mmc\ (D_{6h}^4)$  и характерна для большинства низших нестехиометрических карбидов и нитридов  $M_2X_y$  ( $M = V, Nb, Ta$ ;  $X = C, N$ ) за исключением  $V_2N$ . В этой структуре атомы неметалла  $X$  неупорядоченно заполняют половину всех октаэдрических междоузлий подрешетки металла. В элементарной ячейке соединений со структурой типа  $W_2C$  два металлических атома занимают позиции  $2(c)$  с координатами  $(1/3\ 2/3\ 1/4)$  и  $(2/3\ 1/3\ 3/4)$ , т. е. такие же позиции, как в структуре типа  $A3$ . Один неметаллический атом статистически занимает позиции  $2(a)$  с координатами  $(0\ 0\ 0)$  и  $(0\ 0\ 1/2)$ . Поскольку нельзя точно указать, какой именно узел решетки занят атомом неметалла, а какой свободен, то для соединений со структурой  $W_2C$  вероятность обнаружения атома неметалла  $X$  на любом узле неметаллической подрешетки равна  $1/2$ . С учетом этого структурная амплитуда равна

$$F = f_1 \{ \exp[-i\pi(4h+8k+3l)/6] + \exp[-i\pi(8h+4k+9l)/6] \} + \\ + (f_2/2) \{ 1 + \exp(-i\pi l) \}, \quad (2.47)$$

где  $f_1$  и  $f_2$  — атомные факторы рассеяния металла и неметалла, соответственно.

3. Вещества, относящиеся к структурному типу  $B_h$  (чаще его называют тип  $WC$ ) имеют гексагональную решетку (пространственная группа  $P\bar{6}m2\ (D_{3h}^1)$ ), в которой как металлические, так и неметаллические атомы образуют простые гексагональные подрешетки. В структуре типа  $WC$  атомы металла расположены более плотно, чем в структуре типа  $B1$  ( $NaCl$ ). В элементарной ячейке соединений со структурой типа  $WC$  металлический атом занимает позицию  $1(a)$  с координатами  $(0\ 0\ 0)$ ,

Таблица 2.8. Фактор повторяемости  $P$  и структурные факторы  $F^2$  некоторых типов гексагональных структур\*

		$F^2$ для структур			$B_h$ (WC)		
$hkl$	$P$	A3(Mg)	$L'3(W_2C)$	B4 (вюрцит ZnS)	$hkl$	$P$	$F^2$
001	2	0	0	0	001	2	$(f_1 - f_2)^2$
100	6	$f^2$	$(f_1 - f_2)^2$	$(f_1 + f_2)^2$	100	3	$(f_1 - f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
002	2	$4f^2$	$(2f_1 - f_2)^2$	$4(f_1^2 + f_2^2)$	1-10	3	$(f_1 - f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
101	12	$3f^2$	$3f^2$	$3f_2^2/2 + 3(\sqrt{2}f_1 - f_2)^2/2$	1-11	6	$(f_1 + f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
102	12	$f^2$	$(f_1 + f_2)^2$	$(f_1^2 + f_2^2)$	101	6	$(f_1 + f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
2-10	6	$4f^2$	$(2f_1 + f_2)^2$	$4(f_1 + f_2)^2$	2-10	6	$(f_1 + f_2)^2$
003	2	0	0	0	002	2	$(f_1 + f_2)^2$
103	12	$3f^2$	$3f^2$	$3f_2^2/2 + 3(\sqrt{2}f_1 + f_2)^2/2$	2-11	12	$(f_1 - f_2)^2$
2-11	12	0	0	0	2-20	3	$(f_1 - f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
200	6	$f^2$	$(f_1 - f_2)^2$	$(f_1 + f_2)^2$	200	3	$(f_1 - f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
2-12	12	$4f^2$	$(2f_1 - f_2)^2$	$4(f_1^2 + f_2^2)$	102	6	$(f_1 - f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
2-13	12	0	0	0	1-12	6	$(f_1 - f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
201	12	$3f^2$	$3f^2$	$3f_2^2/2 + 3(\sqrt{2}f_1 - f_2)^2/2$	201	6	$(f_1 + f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
004	2	$4f^2$	$(2f_1 + f_2)^2$	$4(f_1 - f_2)^2$	2-21	6	$(f_1 + f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
202	12	$f^2$	$(f_1 + f_2)^2$	$(f_1^2 + f_2^2)$	2-12	12	$(f_1 + f_2)^2$
104	12	$f^2$	$(f_1 - f_2)^2$	$(f_1 - f_2)^2$	3-10	6	$(f_1 - f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
203	12	$3f^2$	$3f^2$	$3f_2^2/2 + 3(\sqrt{2}f_1 + f_2)^2/2$	3-20	6	$(f_1 - f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
3-10	12	$f^2$	$(f_1 - f_2)^2$	$(f_1 + f_2)^2$	003	2	$(f_1 - f_2)^2$
3-11	24	$3f^2$	$3f^2$	$3f_2^2/2 + 3(\sqrt{2}f_1 - f_2)^2/2$	2-22	6	$(f_1 - f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
2-14	12	$4f^2$	$(2f_1 + f_2)^2$	$4(f_1 - f_2)^2$	202	6	$(f_1 - f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
3-12	24	$f^2$	$(f_1 + f_2)^2$	$(f_1^2 + f_2^2)$	3-21	12	$(f_1 + f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
105	12	$3f^2$	$3f^2$	$3f_2^2/2 + 3(\sqrt{2}f_1 + f_2)^2/2$	3-11	12	$(f_1 + f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
204	12	$f^2$	$(f_1 - f_2)^2$	$(f_1 - f_2)^2$	1-13	6	$(f_1 + f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
300	6	$4f^2$	$(2f_1 + f_2)^2$	$4(f_1 + f_2)^2$	103	6	$(f_1 + f_2/2)^2 + 3f_2^2/4$
301	12	0	0	0	300	3	$(f_1 + f_2)^2$
3-31	6	0	0	0	3-30	3	$(f_1 + f_2)^2$
3-13	24	$3f^2$	$3f^2$	$3f_2^2/2 + 3(\sqrt{2}f_1 + f_2)^2/2$	301	6	$(f_1 - f_2)^2$
302	12	$4f^2$	$(2f_1 - f_2)^2$	$4(f_1^2 + f_2^2)$	3-31	6	$(f_1 - f_2)^2$
006	2	$4f^2$	$(2f_1 - f_2)^2$	$4(f_1^2 + f_2^2)$	2-13	12	$(f_1 - f_2)^2$

Для структур типа  $L'3$ , B4 и WC величины  $f_1$  и  $f_2$  есть атомные факторы рассеяния металла и неметалла или (в случае сплавов) факторы рассеяния атомов сорта 1 и 2, соответственно.

а неметаллический атом находится в позиции  $1(d)$  с координатами  $(1/3 \ 2/3 \ 1/2)$ . Структурная амплитуда соединений, имеющих структуру типа WC, имеет вид

$$F = f_1 + f_2 \{ \exp[-i\pi(2h + 4k + 3l)/3] \}. \quad (2.48)$$

4. Гексагональная структура типа B4 (типа вюрцита ZnS) имеет пространственную группу  $P6_3mc$  ( $C_{6v}^4$ ). Базис решетки содержит два атома металла в позициях



2(b) с координатами (1/3 2/3 0) и (2/3 1/3 1/2) и два неметаллических атома в позициях 2(b) с координатами (1/3 2/3 3/8) и (2/3 1/3 7/8). Структурная амплитуда соединений со структурой типа вюрцита равна

$$F = f_1 \{ \exp[-i\pi(2h + 4k)/3] + \exp[-i\pi(4h + 2k + 3l)/3] \} + \\ + f_2 \{ \exp[-i\pi(8h + 16k + 9l)/12] + \exp[-i\pi(16h + 8k + 21l)/12] \}. \quad (2.49)$$

Значения квадрата структурной амплитуды  $F^2$  для отражений от плоскостей ( $hkl$ ) рассмотренных гексагональных структур приведены в табл. 2.8.

Вполне естественно, что кристаллы с разной симметрией имеют отличающиеся наборы дифракционных отражений. Дифракционные спектры кристаллов с одинаковой симметрией решетки Браве, но с разным типом структуры, содержат одни и те же отражения, однако каждому структурному типу отвечает вполне определенное соотношение интенсивностей отражений. Таким образом, набор дифракционных отражений и соотношение их интенсивностей являются однозначной характеристикой кристаллической структуры.

**Влияние упорядочения на дифракционные спектры.** Структурные фазовые переходы беспорядок–порядок связаны с перераспределением атомов по узлам кристаллической решетки. Упорядочение изменяет симметрию кристалла, так как часть элементов симметрии неупорядоченного кристалла перестает быть элементами симметрии упорядоченного кристалла. Упорядочение непосредственно сказывается на дифракционном спектре. Изменение трансляционной симметрии при упорядочении приводит к увеличению основных векторов трансляции упорядоченного кристалла в сравнении с неупорядоченным и к такому же уменьшению основных трансляций обратной решетки.

Иначе говоря, в результате упорядочения возникает мелкомасштабная обратная решетка упорядоченного кристалла, вписанная в обратную решетку неупорядоченного кристалла. Этим узлам соответствуют структурные векторы обратной решетки и структурные отражения в дифракционном спектре. Остальные узлы обратной решетки упорядоченного кристалла называются сверхструктурными и на дифрактограмме им соответствуют сверхструктурные отражения. Таким образом, в результате упорядочения дифракционный спектр обогащается дополнительными сверхструктурными отражениями.

В неупорядоченном твердом растворе (сплаве) все параллельные атомные плоскости имеют одинаковый средний состав и одинаково рассеивают излучение, т.е. являются эквивалентными. Если излучение падает под таким углом скольжения  $\theta$ , что фазы волн, отраженных от соседних атомных плоскостей, отличаются на  $\pi$ , то соседние атомные плоскости дают одинаковые по величине и противоположные по знаку амплитуды рассеяния, которые взаимно гасятся. В результате интерференции этому углу  $\theta$  не будет соответствовать никакое правильное отражение; в предыдущем разделе это было показано на примере структур типа A2. В дифракционном спектре будут видны лишь те линии, которые соответствуют разности фаз, кратной  $2\pi$  для отражений от соседних атомных плоскостей.

При переходе раствора (сплава) в упорядоченное состояние атомы перераспределяются и число атомов какого-либо сорта в разных плоскостях будет различным, т.е. соседние плоскости станут неэквивалентными. Амплитуды излучения, рассеянного этими плоскостями, отличаются по величине и в сумме уже не будут компенсироваться. В результате в дифракционном спектре появляются дополнительные сверхструктурные отражения. Интенсивность сверхструктурных отражений слабее, чем интенсивность структурных отражений. Это можно показать на примере сплава

CuZn эквиатомного состава. В неупорядоченном состоянии атомы меди и цинка с равной вероятностью размещаются на всех узлах ОЦК решетки. Для неупорядоченного сплава рассеяние определяется средним атомным фактором рассеяния  $f = (f_1 + f_2)/2$ . В соответствии с этим амплитуда рассеяния равна

$$F = [(f_1 + f_2)/2]\{1 + \exp[-i\pi(h + k + l)]\}. \quad (2.50)$$

Для отражения от плоскостей (100) и (110) структурный фактор  $F^2$  равен нулю или  $(f_1 + f_2)^2$ , соответственно. Отражение (110) — первое структурное отражение неупорядоченного сплава. В упорядоченном состоянии сплав CuZn имеет структуру типа B2. Его структурная амплитуда описывается уравнением (2.40). Для отражений от тех же плоскостей (100) и (110) упорядоченного сплава структурный фактор  $F^2$  будет равен  $(f_1 - f_2)^2$  и  $(f_1 + f_2)^2$ , соответственно. Измеряемая интегральная интенсивность пропорциональна  $F^2$ . Поэтому интенсивность сверхструктурного отражения (100) будет значительно меньше, чем интенсивность структурного отражения (110). Интенсивность сверхструктурных отражений тем меньше, чем ближе по величине атомные факторы рассеяния  $f_1$  и  $f_2$ . Если  $f_1 = f_2$ , то сверхструктурные отражения вообще не будут наблюдаться в дифракционном спектре упорядоченного сплава со структурой типа  $\beta$ -латуни.

Следует отметить интересную особенность нейтронографического исследования упорядочения в твердых растворах. Если атомные факторы рассеяния рентгеновского излучения для всех элементов положительны, то амплитуды когерентного рассеяния нейтронов некоторыми элементами (например, Ti, Mn) отрицательны. В растворах, содержащих элементы с отрицательными амплитудами рассеяния, может наблюдаться необычное (в сравнении с рассеянием рентгеновских лучей) соотношение интенсивностей структурных и сверхструктурных линий. Пусть концентрация второго компонента в растворе равна  $c$ . В этом случае при разных знаках  $f_1$  и  $f_2$  интенсивность сверхструктурного отражения, пропорциональная  $|f_1 - f_2|^2$ , может оказаться больше интенсивности структурной линии, пропорциональной  $|f_1 - c(f_1 - f_2)|^2$ .

Рассеяние различного типа волн кристаллической решеткой упорядоченного раствора достаточно подробно рассмотрено в работах [38, 41]. Для целей данной работы существенно важен вывод о том, что интенсивность сверхструктурных отражений пропорциональна  $\eta^2$  ( $\eta$  — параметр дальнего порядка). Это позволяет определить из дифракционного спектра не только кристаллическую структуру упорядоченной фазы, но и степень дальнего порядка. Более подробно связь между интенсивностью сверхструктурных отражений и параметрами дальнего порядка будет рассмотрена в главе 5.

## Литература к главе 2

1. Федоров Е. С. Начала учения о фигурах. // Записки Имп. С-Петербургского Минералогического общества, 2 серия. 1885. Ч. 21. С. 1–289.
2. Федоров Е. С. Этюды по аналитической кристаллографии. Этюд второй. // Горный журнал. 1886. Т. 1, № 3. С. 395–425.
3. Федоров Е. С. Симметрия правильных систем фигур. // Записки Имп. С-Петербургского Минералогического общества, 2 серия. 1891. Ч. 28. С. 1–147.
4. Fedorov E. S. Theorie der Kristallstruktur. Einleitung. Regelmässige Punktsysteme. // Ztschr. Kristallogr. Min. 1895. Bd. 24, № 3. S. 209–252.

5. *Fedorov E. S.* Theorie der Kristallstruktur. I. Mogliche Structurarten (mit ubersichtlicher graphischer Darstellung der Symmorphen Structurarten). // Ztschr. Kristallogr. Min. 1895. Bd. 25, № 2–3. S. 113–124.
6. *Fedorov E. S.* Regulare Plan- und Raumvertheilung. // Abhandlungen der K.Bayer Akademie der Wissenschaft, Math.-Phys. Cl., Munchen. 1899–1900. Bd. XX. Abth. II. S. 465–588.
7. *Федоров Е. С.* Симметрия и структура кристаллов. М.: Наука, 1949. 630 с.
8. *Федоров Е. С.* Деление плоскости и пространства. Ленинград: Наука, 1979. 272 с.
9. *Fedorov E. S.* Symmetry of crystals. ACA Monograph № 7. New York: American Crystallographic Association, 1971. 315 pp.
10. *Schönflies A.* Uber regulare Gebietstheilungen des Raumes. // Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaft zu Goettingen. 1889, № 9. S. 223–237.
11. *Schönflies A.* Uber Gruppen von Transformationen des Raumes in sich. // Mathemat. Annalen. 1889. Bd. 34. H. 2. S. 172–203.
12. *Schoenflies A.* Krystallsysteme und Krystallstruktur. Leipzig: Teubner, 1891. 638 SS.
13. *Schoenflies A.* Theorie der Kristallstruktur. Berlin: Gebruder Borntraeger, 1923. 556 SS.
14. International Tables for X-ray Crystallography. Vol. A. Space group symmetry. Ed. T. Hahn. 4th revised edn. Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers, 1995. 878 pp.
15. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. М.: МГУ, 1960. 357 с.
16. *Ковалев О. В.* Неприводимые представления пространственных групп. Киев: АН УССР, 1961. 154 с.
17. *Ковалев О. В.* Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986. 368 с.
18. *Любарский Г. Я.* Теория групп и ее применение в физике. М.: Гостехтеориздат, 1957. 354 с.
19. *Ludwig W., Falter C.* Symmetries in Physics. Berlin–Heidelberg: Springer, 1988. 461 pp.
20. *Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Озеров Р. П.* Нейтронография магнетиков. М.: Атомиздат, 1981. 312 с.
21. *Wagner M.* Gruppentheoretische Methoden in der Physik. Berlin–Heidelberg: Springer, 1998. 461 SS.
22. *Киреев П. С.* Введение в теорию групп и ее применение в физике твердого тела. М.: Высшая школа, 1979. 207 с.
23. *Фларри Р.* Группы симметрии: Теория и химические приложения. М.: Мир, 1983. 400 с.
24. *Изюмов Ю. А., Сыромятников В. Н.* Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 248 с.
25. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
26. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 580 с.
27. *Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A. J.* Disorder and Order in Strongly Non-stoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides. Berlin–Heidelberg–New-York, 2001. 607 pp.
28. *Shechtman D., Blech I., Gratias D., Chan J. W.* Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53, № 20. P. 1951–1953.

29. *Field R. D., Fraser H. L.* Precipitates possessing icosahedral symmetry in a rapidly solidified Al–Mn alloy. // *Mater. Sci. Eng.* 1984. V. 68, № 2. P. L17–L21.
30. *Bravais O.* Memoire sur les systems formes par des points distribues regulierement sur un plan ou dans l'espace. // *J. Ecole Polytechn.* 1848. V. 19. P. 1–128.
31. *Азаров Л., Бургер М.* Метод порошка в рентгенографии. М.: Иностран. лит., 1961. 364 с.
32. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу. М.: Физматгиз, 1961. 864 с.
33. *International Tables for X-ray Crystallography. Vol. C. Mathematical, Physical and Chemical Tables.* Ed. A. J. C. Wilson. Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers, 1992. 883 pp.
34. *Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
35. *Giacovazzo C., Monaco H. L., Viterbo D., Scordari F., Gilli G., Zanotti G., Gatti M.* Fundamentals of Crystallography. Oxford: Oxford University Press, 1992. 654 pp.
36. *Von Laue M.* Röntgenstrahlinterferenzen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., 1941. 367 SS.
37. *Джеймс Р.* Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: Иностран. лит., 1950. 572 с.
38. *Кривоглаз М. А.* Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.
39. *Bee M.* Quasielastic Neutron Scattering: Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology, and Materials Science. Bristol–Philadelphia: Adam Hilg er, 1988. 437 pp.
40. *Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К.* Структурная нейтронография. М.: Атомиздат, 1979. 344 с.
41. *Кривоглаз М. А., Смирнов А. А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз, 1958. 388 с.

## Глава 3

### СИЛЬНО НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В этой главе дана общая характеристика сильно нестехиометрических соединений типа фаз внедрения, их кристаллических структур и областей гомогенности. Описаны основные методы приготовления нестехиометрических карбидов и нитридов. Подробно обсужден вопрос о положении нижней границы областей гомогенности. Последний раздел представляет собой систематизированный обзор экспериментальных данных по упорядочению в сильно нестехиометрических соединениях и их твердых растворах.

Нестехиометрическими соединениями обычно называют такие соединения, в которых имеется несоответствие химического состава соединения концентрации узлов кристаллической решетки, занимаемых компонентами соединения. Нестехиометрия возможна только для двух- и многокомпонентных веществ. Сильно нестехиометрическими называются соединения, содержащие структурные вакансии и имеющие такие области гомогенности, в пределах которых достигается концентрация вакансий, обеспечивающая их взаимодействие между собой [1–4].

Область гомогенности есть концентрационная область существования соединения (или твердого раствора замещения), в которой при изменении состава соединения (твердого раствора) тип его базисной кристаллической структуры сохраняется неизменным. Сочетание «сильно нестехиометрическое соединение» является названием группы соединений и его следует понимать как термин. Это название распространяется и на соединение стехиометрического состава, если оно входит в область гомогенности. Впервые, насколько нам известно, похожее словосочетание «сильно нестехиометрические фазы» (grossly nonstoichiometric phases) использовал Андерсон [5, 6] при обсуждении нестехиометрии в халькогенидах и сульфидах, но оно распространения не получило.

Группа сильно нестехиометрических соединений внедрения включает карбиды, нитриды и оксиды  $MX_y$  и  $M_2X_y$  (X–C, N, O) переходных металлов IV и V групп, а также родственные им тройные соединения с протяженными областями гомогенности.

Историю исследований этих в полном смысле слова уникальных соединений можно условно разделить на три периода.

В первый период (с начала XX века до 1940 года) карбиды и нитриды рассматривались как обычные химические соединения, обладающие постоянным составом. Большинство работ в это время было связано с определением типа кристаллической структуры и параметров элементарной ячейки полученных тем или иным способом карбидов и нитридов. Состав этих соединений предполагался стехиометрическим. В конце первого периода (1930–1940-е годы) получили развитие исследования термодинамических и разнообразных физических свойств карбидов и нитридов. В это время обнаружили массовые расхождения результатов различных работ по определению свойств одного и того же карбида или нитрида. Наблюдаемые расхождения нельзя было объяснить ошибками измерений или использованием разных

экспериментальных методик. Детальные кристаллохимические исследования показали, что наблюдаемые расхождения обусловлены разным содержанием атомов внедрения (углерода или азота) в одном и том же соединении. Оказалось, что в отличие от всех других соединений состав карбидов и нитридов переходных металлов IV и V групп при сохранении неизменной кристаллической структуры может изменяться в очень широких пределах.

Второй период исследований сильно нестехиометрических соединений типа фаз внедрения (1940–1970-е годы) почти полностью был связан с изучением зависимостей типа состав–свойство. Пик интереса к обсуждаемым соединениям пришелся на 60-е годы XX века, когда появились тысячи работ, в которых изучалось влияние состава на кристаллохимические, термодинамические, теплофизические, электрические, магнитные, оптические, механические и другие свойства этих веществ. В это же время сформировались основные качественные представления о природе химической связи в нестехиометрических соединениях. В 70-е годы XX века число фундаментальных исследований нестехиометрических соединений заметно уменьшилось при одновременном росте прикладных исследований. Среди большинства исследователей распространилось ошибочное мнение о том, что нестехиометрические соединения изучены практически полностью.

После обнаружения у нестехиометрических соединений широких областей гомогенности длительное время полагали, что неметаллические атомы внедрения и структурные вакансии (незаполненные междоузлия металлической подрешетки) распределены в решетке беспорядочно. Однако в 1967 и последующих годах появились кристаллографические исследования, которые показали, что при определенных условиях атомы внедрения и вакансии могут перераспределяться по узлам кристаллической решетки и образовывать различного типа упорядоченные структуры. Эти работы явились началом третьего периода в исследовании нестехиометрических соединений. Третий период связан с изучением упорядочения и его влияния на свойства сильно нестехиометрических соединений. В настоящее время уже ясно, что при температурах ниже 1000 К термодинамически равновесным состоянием нестехиометрических соединений является упорядоченное состояние, тогда как неупорядоченное состояние в этой же области температур метастабильно.

Начавшиеся в 80-е годы XX века исследования свойств сильно нестехиометрических соединений в зависимости от характера распределения атомов внедрения и вакансий показали, что изменения свойств 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.

### § 3.1. Методы приготовления и степень гомогенности

Впервые большинство карбидов переходных металлов IV–VI групп синтезировал в конце XIX в.–начале XX в. известный французский химик А. Муассан [7–10], лауреат Нобелевской премии по химии 1906 г. В основном он получал их восстановлением из оксидов в электрической дуговой печи.

Поликристаллические образцы карбидов и нитридов обычно синтезируют методами порошковой металлургии. Существуют два основных метода синтеза карбидов и нитридов — непосредственно из элементов или из соединений, содержащих эти элементы.

Наиболее чистые образцы карбидов  $MC_y$  с требуемым содержанием углерода и с наименьшим содержанием примесей получают твердофазным спеканием порошков металла и углерода (сажи) в вакууме:



Перед приготовлением шихты углерод для удаления влаги прокаливают в течение 4-х часов при температуре 700–900 К в вакууме 0,13 Па ( $10^{-3}$  мм рт. ст); подъем температуры от комнатной до 700 К происходит в течение 2-х часов. Порошки металла и прокаленного углерода, взятые в требуемых пропорциях, тщательно перемешивают и брикетируют в пресс-формах под давлением 2500–2700 кгс·см<sup>-2</sup>.

Разработанные авторами [3, 4, 11] температурные режимы твердофазного вакуумного синтеза карбидов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала спеканием порошков металла и углерода показаны на рис. 3.1. Температурные

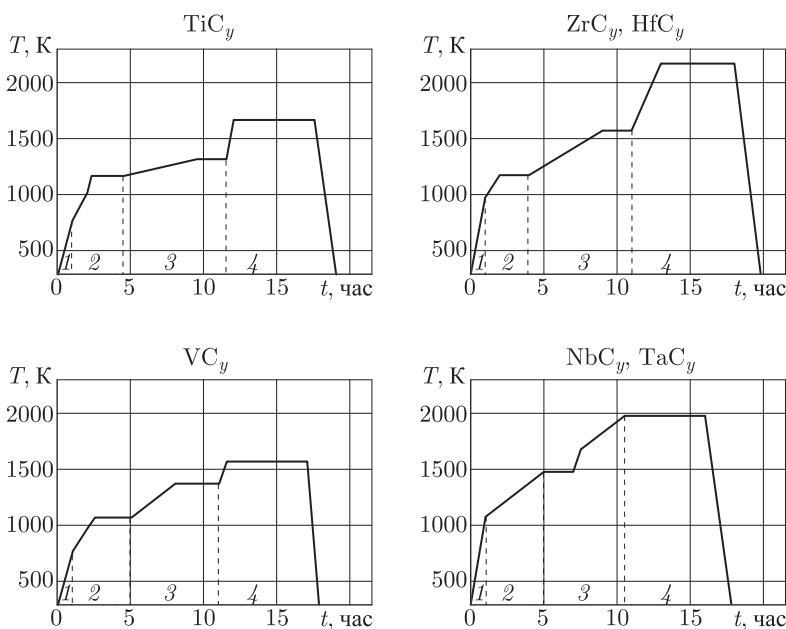


Рис. 3.1. Температурные режимы твердофазного вакуумного синтеза карбидов  $TiC_y$ ,  $ZrC_y$ ,  $HfC_y$ ,  $VC_y$ ,  $NbC_y$  и  $TaC_y$  [11]: 1 — стадия обезгаживания и вакуумирования; 2 — стадия предварительного спекания; 3 — стадия химического взаимодействия металла и углерода и образования карбида; 4 — стадия гомогенизации карбида

режимы синтеза (рис. 3.1) включают четыре стадии. Первая стадия нагрева длительностью 1 час обеспечивает обезгаживание и вакуумирование шихты. На второй стадии происходит предварительное твердофазное спекание шихты и в результате выделения из неё газов может наблюдаться кратковременное понижение вакуума. Основной стадией спекания является третья, во время которой происходит химическое взаимодействие металла и углерода и образование карбида. Четвертая стадия предназначена для гомогенизации карбида. Быстрое охлаждение (закалка) после четвертой стадии спекания позволяет получить нестехиометрические карбиды в неупорядоченном состоянии. Длительность и температура стадии гомогенизации зависят от того, конгруэнтно или инконгруэнтно и с какой скоростью испаряется



нестехиометрический карбид, и выбраны так, чтобы в процессе гомогенизации состав карбида не менялся.

Синтезированные описанным методом нестехиометрические карбиды отличаются самой высокой степенью гомогенности [11] и минимальным содержанием примесей и пригодны для прецизионных научных исследований.

Для получения нестехиометрических карбидов в состояниях с разной степенью порядка синтезированные образцы подвергают дополнительной термообработке; упорядоченные карбиды получают, как правило, в результате длительного отжига при температуре ниже 1300 К с медленным понижением температуры до 300 К. Некоторые режимы термообработки для получения нестехиометрических карбидов титана, ванадия, ниобия и тантала в упорядоченном состоянии показаны на рис. 3.2. Режим *а*, представляющий собой закалку от температуры 1850–2300 до 300 К со

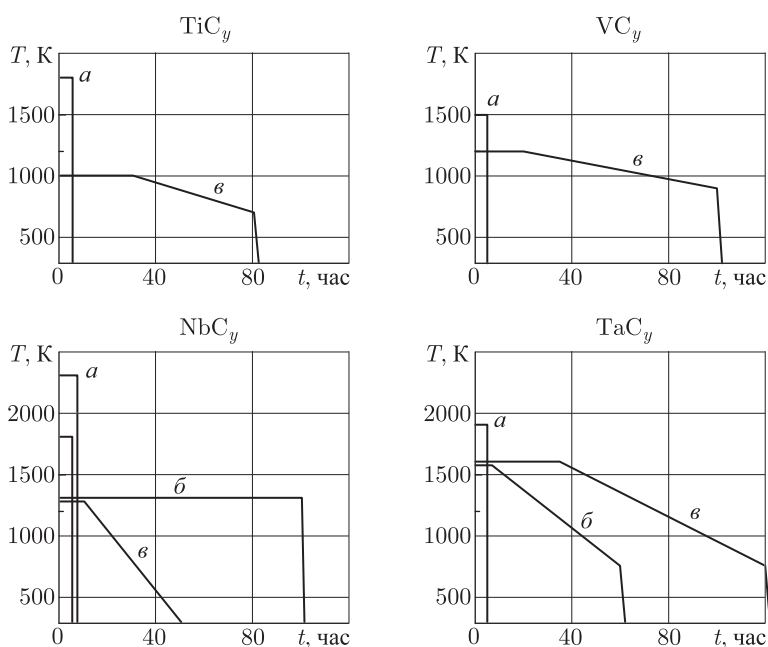


Рис. 3.2. Режимы термообработки для получения карбидов титана  $TiC_y$ , ванадия  $VC_y$ , ниобия  $NbC_y$  и тантала  $TaC_y$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях [11]: *а* — закалка для получения неупорядоченных карбидов; *б*, *в* — отжиг для получения нестехиометрических карбидов в состояниях с разной степенью дальнего порядка

скоростью  $2000\text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ , применяется для достижения неупорядоченного состояния, метастабильного при комнатной температуре. Режимы *б* и *в* используются для получения равновесного упорядоченного состояния с дальним порядком в расположении атомов углерода и структурных вакансий. Эти режимы представляют собой длительный (до 100 часов) отжиг с медленным понижением температуры от 1000–1600 К (в зависимости от сорта металлических атомов в карбиде) до 600–800 К. Скорость охлаждения составляет  $0,05\text{--}0,20\text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Режим *в*, отличающийся меньшей скоростью охлаждения, позволяет получать нестехиометрические карбиды с большей степенью дальнего порядка, чем режим *б*.



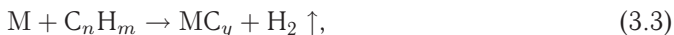
В фундаментальных исследованиях карбидных и нитридных систем для получения всего набора фаз, образующихся в системе М–Х, часто используют метод диффузии в твердом состоянии [12]. Этот метод требует длительного времени, но обеспечивает достаточно точный контроль химического и фазового состава.

Вариантами метода твердофазного синтеза карбидов являются дуговая плавка в вакууме или в инертной атмосфере и горячее прессование.

Карбиды также синтезируют спеканием гидридов металлов и углерода,



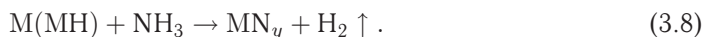
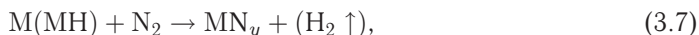
или взаимодействием металла с науглероживающим газом:



Синтез карбидов и нитридов осаждением из газовой фазы основан на взаимодействии хлоридов или карбониллов переходных металлов со смесью водорода и углеводорода или водорода и азота:



Нитриды получают азотированием порошков металлов или гидридов металлов в атмосфере азота или аммиака:



Состав и степень гомогенности получаемых нитридов зависят от температуры синтеза и давления газа, содержащего азот, а также от продолжительности реакции.

Для синтеза карбидов  $\text{MC}_y$  и нитридов  $\text{MN}_y$  методом термического разложения используют различные прекурсоры [13], в том числе карбонилы  $\text{M}(\text{CO})_n$ , амиды  $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ , координационные и металлоорганические соединения  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_n$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ , полимеры (например,  $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{Ti}]_n$ ).

Заметное распространение получил метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) карбидов и нитридов. СВС представляет собой быстро распространяющийся процесс твердого горения реагентов (металла и углерода в случае карбидов или металла в среде азота в случае нитридов) при температуре от 2500 до 3000 К [14].

В последнее десятилетие развивается получение карбидов методом механосинтеза (интенсивного размолла порошков металла и углерода) [15].

Наиболее дешевым и самым распространенным промышленным способом получения карбидов, по составу близких к стехиометрии, является карботермическое восстановление оксидов переходных металлов в инертной или восстановительной атмосфере:



Обычно эту реакцию проводят при наличии избытка углерода. Карботермическое восстановление оксидов в атмосфере азота применяется для синтеза нитридов:



Подробное описание различных методов синтеза карбидов и нитридов переходных металлов можно найти в работах [15–17]. Среди перечисленных методов оптимальным методом синтеза наиболее чистых и гомогенных нестехиометрических

карбидов с заданным содержанием структурных вакансий в углеродной подрешетке и минимальным содержанием примесей является прямое взаимодействие порошковых смесей металла и углерода при высокой температуре в вакууме [3, 4, 11, 18], т.е. твердофазное вакуумное спекание.

Для качественной характеристики того, насколько однородны та или иная многокомпонентная система или соединение, в химии (в частности, в физической химии и химии твердого тела) широко применяется понятие гомогенности. Учет гомогенности особенно важен при изучении нестехиометрических соединений. Методами аналитической химии степень гомогенности соединения оценить нельзя, поэтому вплоть до самого последнего времени не было даже попыток количественной оценки гомогенности. Между тем количественное определение степени гомогенности дает возможность для объективного сопоставления соединений, полученных разными методами. Это особенно важно в случае кристаллических соединений, состав которых может значительно отклоняться от стехиометрического. Количественно оценить степень гомогенности можно с помощью дифракционного исследования структуры соединения. Идея такой оценки предложена А. А. Ремпелем. Описанная далее методика оценки степени гомогенности разработана авторами [11, 19] и применима к любым нестехиометрическим соединениям.

Степень гомогенности можно представить как количественную характеристику, используя результаты дифракционного эксперимента и рассматривая негомогенность как нарушение идеальности, т.е. дефект структуры. Действительно, негомогенность есть флуктуация концентрации  $c$  в некотором объеме  $V$  твердого раствора или нестехиометрического соединения. Флуктуации концентрации в точках  $\mathbf{r}$  кристалла характеризуются непрерывной функцией флуктуационного распределения  $\delta c(\mathbf{r})$ , которую можно разложить в ряд Фурье, где  $c_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int \delta c(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) dV$  и  $\mathbf{k}$  — волновой вектор флуктуационной волны. Поскольку флуктуации сводятся только к перераспределению концентрации между разными участками кристалла, но не к ее изменению, то  $\int \delta c(\mathbf{r}) dV = 0$ . В результате флуктуаций концентрации в кристалле возникают неоднородности, которые приводят к неоднородным статическим смещениям.

В дифракционных экспериментах изучение дефектов структуры проводят по уширению дифракционных отражений от поликристалла. Любые типы дефектов вызывают смещения атомов из узлов решетки и поэтому изменяют структурный фактор, который определяет интенсивность брэгговских отражений и диффузного рассеяния. В работе [20] получено известное выражение интенсивности брэгговских отражений от дефектного кристалла, которое позволило условно разделить все дефекты на две группы. Дефекты первой группы только ослабляют интенсивность дифракционных отражений, но не приводят к уширению. За уширение отражений ответственны дефекты второй группы. Уширение может быть вызвано малым размером  $D$  кристаллитов ( $D < 150$  нм) и дефектами упаковки, причем в этих случаях величина уширения пропорциональна  $\sec \theta$ . Уширение, обусловленное микродеформациями решетки и хаотически распределенными дислокациями, пропорционально  $\operatorname{tg} \theta$ .

В нестехиометрических соединениях  $\text{MX}_y$ , которые стали интенсивно изучаться только в последние десятилетия, возможна еще одна причина для возникновения уширения — негомогенность, т.е. неоднородность состава соединения по объему образца.

Представим себе поликристалл как совокупность кристаллитов с разными составами  $y$  и размерами, превышающими несколько сотен нанометров. Пусть кристаллиты размещены в пространстве хаотичным неупорядоченным образом. В этом случае к уширению отражений приводит эффект, обусловленный флуктуациями числа дефектов в разных кристаллитах. Вследствие этих флуктуаций средние деформации и сдвиги максимумов идеальных отражений при введении в кристалл дефектов будут

разными для разных кристаллитов. Поскольку отражения от разных кристаллитов сливаются, то результирующее распределение интенсивности в окрестностях узлов обратной решетки оказывается уширенным.

Рассмотрим нестехиометрический карбид  $MC_{y_0}$  с базисной структурой  $B1$ . Если распределение концентрации углерода ( $y$ ) по карбиду описывается нормальным распределением Гаусса

$$g(y) = [1/(\Delta y \sqrt{2\pi})] \exp[-(y - y_0)^2/(2\Delta y^2)], \quad (3.11)$$

где  $y_0$  — относительное содержание углерода в карбиде и  $\Delta y$  — полуширина функции распределения  $g(y)$ , то в этом случае состав карбида  $MC_{y_0}$  задан с точностью  $y = y_0 \pm \Delta y$  и величина  $\Delta y$  есть степень негомогенности карбида. При этом выполняются обычные условия нормировки  $\int_{-\infty}^{\infty} g(y) dy = 1$  и  $\int_{-\infty}^{\infty} yg(y) dy = y_0$ .

Перейдем от распределения по  $y$  к распределению по углу дифракции  $\theta$ , используя уравнение Вульфа–Брэгга, записанное для дифракционных отражений первого порядка через период решетки,  $a_{B1}(y) = d_{hkl}(y) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ , в виде  $\theta_0 = \arcsin\left(\frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a_{B1}(y)}\right)$  ( $d_{hkl}$  — межплоскостное расстояние для отражения  $(hkl)$  с углом дифракции  $\theta_0$ ;  $a_{B1}(y)$  — зависимость периода решетки от состава карбида  $MC_y$ ;  $\lambda$  — длина волны дифрагирующего излучения). Тогда распределение (3.11) примет вид

$$g(\theta) = (1/\Delta y \sqrt{2\pi}) \exp[-(\theta - \theta_0)^2/(2\theta_y^2)], \quad (3.12)$$

где  $\theta_y = \frac{a'_{B1}(y)|_{y=y_0}}{K(\theta_0)} \Delta y$  и  $K(\theta_0) = \frac{\pi \lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{360} \frac{\cos \theta_0}{\sin^2 \theta_0}$  [нм · град<sup>-1</sup>] или  $K(\theta_0) = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2} \frac{\cos \theta_0}{\sin^2 \theta_0}$  [нм · рад<sup>-1</sup>]. Экспериментальная интенсивность дифракционного отражения  $I(\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} R(\theta' - \theta) g(\theta') d\theta'$  является сверткой теоретической функции распределения  $g(\theta)$  и функции разрешения прибора,

$$R(\theta) = (1/\theta_R \sqrt{2\pi}) \exp[-(\theta - \theta_0)^2/(2\theta_R^2)], \quad (3.13)$$

и имеет вид

$$I(\theta) = [1/\sqrt{2\pi(\theta_R^2 + \theta_y^2)}] \exp\{-(\theta - \theta_0)^2/[2(\theta_R^2 + \theta_y^2)]\}. \quad (3.14)$$

Из (3.14) ясно, что полуширину  $\theta_{\text{exp}}$  экспериментальной функции можно найти из уравнения

$$\theta_{\text{exp}}^2 = \theta_R^2 + \theta_y^2 = \theta_R^2 + \left[ \frac{a'_{B1}(y)|_{y=y_0}}{K(\theta_0)} \Delta y \right]^2, \quad (3.15)$$

а уширение  $\beta = \frac{a'_{B1}(y)|_{y=y_0}}{K(\theta_0)} \Delta y$ . С учетом угловой зависимости коэффициента  $K(\theta_0)$  отсюда следует, что величина уширения, вызванного негомогенностью  $\Delta y$ , пропорциональна  $(\sin^2 \theta)/\cos \theta$ . Размерное и деформационное уширения пропорциональны  $\sec \theta$  и  $\tg \theta$ , поэтому благодаря разной угловой зависимости имеется возможность разделить три разных вида уширения.

При отсутствии размерного и деформационного уширения негомогенность  $\Delta y$  можно определить по уширению дифракционных отражений:

$$\Delta y = \frac{K(\theta_0)}{a'_{B1}(y)|_{y=y_0}} \sqrt{\theta_{\text{exp}}^2 - \theta_R^2}. \quad (3.16)$$

Величину  $(1 - \Delta y)$  будем называть степенью гомогенности. Очевидно, чем ближе  $(1 - \Delta y)$  к единице, тем более гомогенным является кристалл нестехиометрического соединения. В формулах (3.15) и (3.16) полуширина  $\theta_{\text{exp}}$  экспериментальной функции и полуширина  $\theta_R$  функции разрешения выражены в углах  $\theta$ . Для распределения Гаусса полуширина  $\theta_R$ , выраженная в углах  $\theta$ , связана с полной шириной на половине высоты  $\text{FWHM}_R(2\theta) \equiv \Delta(2\theta_R)$  (full width at half maximum), измеренной в углах  $2\theta$ , известным соотношением  $\theta_R(\theta) = \Delta(2\theta_R)/(2 \times 2,35)$ . Это соотношение легко получить, интегрируя функцию, описываемую распределением Гаусса.

В качестве примера оценим, какова степень гомогенности неупорядоченного нестехиометрического карбида ниобия  $\text{NbC}_{0,83}$ , полученного методом твердофазного спекания по режиму, показанному на рис. 3.1. Структурная аттестация методом порошка на рентгеновских автодифрактометрах Siemens D-500 и STADI-P (STOE) свидетельствует о высокой степени гомогенности синтезируемых карбидов: расщепление  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -дублетов наблюдается уже для линий в малых углах  $2\theta$  с небольшими индексами Миллера. На рис. 3.3 в качестве типичного примера показан рентге-

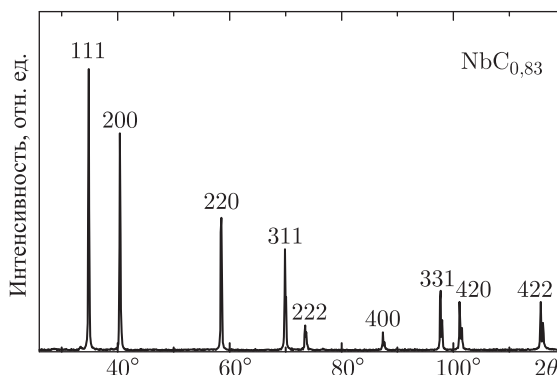


Рис. 3.3. Рентгеновский дифракционный спектр неупорядоченного нестехиометрического карбида ниобия  $\text{NbC}_{0,83}$ : о высокой степени гомогенности карбида свидетельствует расщепление дублетов  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ , наблюдаемое уже для отражения  $(311)_{B1}$

новский дифракционный спектр неупорядоченного нестехиометрического карбида ниобия  $\text{NbC}_{0,83}$ , для которого расщепление дублетов начинается уже с линии  $(311)$ ; дифракционный спектр снят в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении на автодифрактометре Siemens D-500 с геометрией съемки по Брэггу–Брентано. Полуширина  $\theta_R$  функции разрешения прибора была определена в специальных экспериментах на монокристалле гексагонального карбида кремния  $6\text{H-SiC}$  и на стехиометрическом карбиде вольфрама  $\text{WC}$ . Для излучения  $\text{CuK}\alpha_1$  и угла дифракции  $\theta = 35^\circ$  полуширина  $\theta_R = 0,0301^\circ$ . Согласно работе [11] для неупорядоченного карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  первая производная концентрационной зависимости периода решетки по величине  $y$  в точке  $y = 0,83$  равна  $a'_{B1}(y)|_{y=0,83} = 0,01655$  нм. Для первого расщепленного дублета  $(311)$  в случае  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения экспериментальная полная ширина на половине высоты  $\Delta(2\theta_{\text{exp}})$  равна  $0,15^\circ$ , поэтому измеренная в углах  $\theta$  экспериментальная полуширина,  $\theta_{\text{exp}}(\theta) = \Delta(2\theta_{\text{exp}})/(2 \times 2,35)$ , отражения  $(311)\alpha_1$  равна  $0,0319^\circ$  (полуширина, измеренная в углах  $2\theta$ , равна  $\theta_{\text{exp}}(2\theta) = \Delta(2\theta_{\text{exp}})/2,35$ ). Для отражения  $(311)\alpha_1$  с углом дифракции  $\theta_0 = 35^\circ$  коэффициент  $K(\theta_0) = 0,636$  нм  $\cdot$  рад $^{-1}$  ( $0,0111$  нм  $\times$  град $^{-1}$ ). С учетом значений  $K(\theta_0)$ ,  $a'_{B1}(y)|_{y=0,83}$ ,  $\theta_{\text{exp}}$  и  $\theta_R$  негомогенность  $\Delta y$ , определенная по уширению отражения  $(311)\alpha_1$ , равна  $0,007$ , т. е. степень гомогенности

синтезированного нестехиометрического карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  составляет 0,993 и близка к единице. Оценки, выполненные по другим отражениям, дают то же значение степени гомогенности,  $(1 - \Delta y) = 0,993$ , карбида ниобия  $\text{NbC}_{0,83}$ . Заметим, что другими методами получить нестехиометрические карбиды  $\text{MC}_y$  с такой малой степенью негомогенности невозможно; оценки показывают, что для карбидов, полученных методами карботермического восстановления или самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, значение  $\Delta y$  составляет от 0,015 до 0,025 и даже больше.

Таким образом, применение показанных режимов (рис. 3.1) позволяет получать высокочистые гомогенные карбиды  $\text{TiC}_y$ ,  $\text{ZrC}_y$ ,  $\text{HfC}_y$ ,  $\text{VC}_y$ ,  $\text{NbC}_y$ ,  $\text{TaC}_y$  в виде объемных образцов и порошков с заданным содержанием углерода  $y$  с точностью не хуже  $\pm (0,005-0,007)$ . Полученные порошки нестехиометрических карбидов имеют узкое распределение частиц по размерам: гранулометрический анализ показывает, что 80 % всех частиц имеют размер 2–3 мкм. Размер зерен в объемных образцах неупорядоченных нестехиометрических карбидов  $\text{MC}_y$  составляет от 1–2 мкм при  $y \approx 1,0$  до 10–15 мкм при  $y \leq 0,70$ .

В рентгеновском эксперименте с использованием  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучения свидетельством гомогенности нестехиометрического соединения служит расщепление дифракционных отражений. Расщепление линий  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  наблюдается, если расстояние  $\Delta(2\theta(\alpha_1, \alpha_2))$  между дублетами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  больше, чем удвоенная полуширина экспериментальной функции (рис. 3.4), т.е.  $\Delta(2\theta(\alpha_1, \alpha_2)) \geq 2\theta_{\text{exp}}(2\theta) = \Delta(2\theta_{\text{exp}})/1,175$ , откуда

$$\Delta(2\theta_{\text{exp}}) \leq 1,175\Delta(2\theta(\alpha_1, \alpha_2)). \quad (3.17)$$

С учетом (3.15) и того, что  $\theta_{\text{exp}} = \Delta(2\theta_{\text{exp}})/4,7$  и  $\theta_R = \Delta(2\theta_R)/4,7$ , неравенство (3.17)

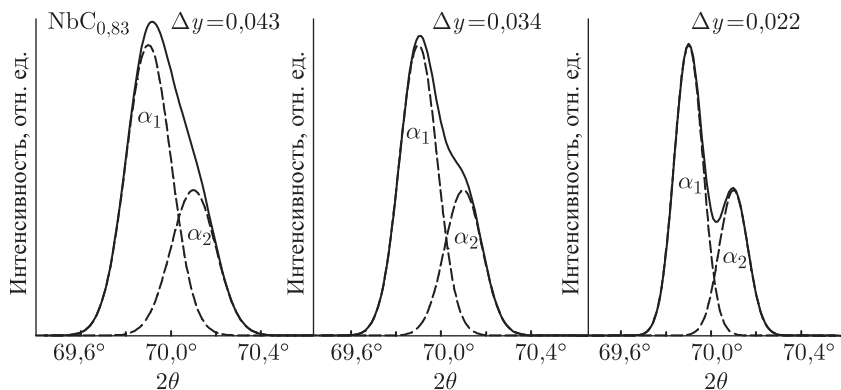


Рис. 3.4. Расщепление дифракционного отражения  $(111)_{B1}$  на дублеты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в зависимости от степени гомогенности  $\Delta y$  нестехиометрического карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  (меньшая величина  $\Delta y$  соответствует более гомогенному карбиду)

можно представить как условие расщепления дублетов на рентгенограмме в виде

$$[\Delta(2\theta_R)]^2 + \left[ 4,7 \times \frac{a'_{B1}(y)|_{y=y_0}}{K(\theta_0)} \Delta y \right]^2 \leq [1,175\Delta(2\theta(\alpha_1, \alpha_2))]^2. \quad (3.18)$$

Неравенство (3.18) позволяет оценить степень гомогенности  $\Delta y$  соединения  $\text{MX}_y$  по расстоянию  $\Delta(2\theta(\alpha_1, \alpha_2))$  между дублетами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  первого расщепленного отражения. На рис. 3.4 показано, как увеличение гомогенности карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  (уменьшение величины  $\Delta y$ ) приводит к сужению линий  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  и расщеплению

отражения (311) на дублеты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . Описанный анализ дифракционных рентгеновских отражений нестехиометрических соединений дает возможность найти степень их гомогенности. Предложенный [11, 19] количественный показатель гомогенности позволяет контролировать и оптимизировать условия синтеза для получения сильно нестехиометрических карбидов с высокой степенью гомогенности. Степень гомогенности полезна для характеристики как неупорядоченных, так и упорядоченных нестехиометрических карбидов, поскольку позволяет отличать негомогенность образцов от двухфазности. Количественный показатель степени гомогенности применим ко всем веществам, обладающим нестехиометрией, и к твердым растворам замещения (сплавам).

### § 3.2. Кристаллическая структура и области гомогенности

Соединения переходных металлов IV и V групп с углеродом, азотом и кислородом имеют простое одноклассное строение и широкие области гомогенности. В литературе соединения этой группы называют фазами внедрения, соединениями или сплавами внедрения, соединениями переменного состава [21–27]. Наиболее удачное название — сильно нестехиометрические соединения типа фаз внедрения или сильно нестехиометрические соединения [1–4, 28–31]. Это название всесторонне и верно характеризует принципиальные особенности обсуждаемых соединений.

Впервые термин «фаза внедрения» был использован Хэггом [21] при обсуждении структуры карбидов, нитридов, гидридов и боридов переходных металлов. Хэгг применил этот термин только к тем веществам, в которых «атомы H, B, C или N размещаются внутри простой металлической решетки». Действительно, особенностью структуры рассмотренных Хэггом веществ является наличие гранцентрированной кубической (ГЦК) или гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки металла, тогда как неметаллические атомы располагаются в центре октаэдрических междоузлий металлической решетки. Вместе с тем симметрия решетки металла в карбидах и нитридах отличается от симметрии кристаллической решетки переходных металлов, так как при образовании карбидов и нитридов кристаллическая структура металла изменяется (исключением является торий). Переходные металлы IV группы (титан, цирконий, гафний), имеющие ГПУ структуру, образуют карбиды и нитриды с ГЦК металлической подрешеткой. Переходные металлы с объемноцентрированной кубической (ОЦК) структурой (ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден, вольфрам) образуют карбиды и нитриды с ГЦК или ГПУ металлической подрешеткой. Изменение кристаллической структуры металла при образовании карбида или нитрида свидетельствует о достаточно сильных взаимодействиях между атомами металла и неметалла, поэтому применение к данным веществам термина «фаза внедрения» не совсем верно. Дело в том, что истинными фазами внедрения являются только ограниченные твердые растворы внедрения.

Согласно работам [27–32], в полном смысле слова сильно нестехиометрическими соединениями внедрения являются только карбиды, нитриды и низшие оксиды переходных металлов  $MX_y$  со структурой типа  $B1$ , гексагональные карбиды и нитриды  $M_2X_y$  со структурой типа  $L'3$  ( $W_2C$ ) и некоторые родственные им тройные соединения (карбосилициды  $M_5Si_3C_x$ , силиконитриды  $M_5Si_3N_x$  и силикобориды  $M_5Si_3B_x$  со структурой типа  $D8_8$  ( $Mn_5Si_3$ ), алюминидонитриды  $M_2AlN_x$  и  $M_3Al_2N_x$  со структурами типа  $Cr_2AlC$  и  $A13$  ( $\beta$ -Mn), соответственно). К сильно нестехиометрическим соединениям можно отнести также сложные оксиды типа никелита лития  $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$  ( $Li_{1-x-z}\square_yNi_{1+x}O_2$ ), в которых атомы щелочного и переходного металлов взаимно замещают друг друга, а металлическая подрешетка



содержит большое количество структурных вакансий; заметим, что сложные оксиды  $L_{1-x-z}\square_yM_{1+x}O_2$  ( $L$  — щелочной металл,  $M$  — переходный металл) в обычных условиях являются упорядоченными. Все отмеченные соединения имеют заметные области гомогенности, и элементом их структуры является правильный или искаженный октаэдр из шести атомов переходного металла.

Гидриды, бориды и силициды переходных металлов не следует включать в группу сильно нестехиометрических соединений. Дело в том, что стабильность гидридов и предельное содержание в них водорода сильно зависят от давления и температуры. Тип химической связи в гидридах при одном и том же содержании водорода может меняться в зависимости от внешних условий. Отсюда видно, что различие между гидридами переходных металлов и твердыми растворами водорода в переходных металлах становится нечетким. Что касается боридов и, в особенности, силицидов, то они практически не имеют областей гомогенности. Кроме того, в них важную роль играют прямые связи B–B и Si–Si. В нестехиометрических карбидах, нитридах и оксидах прямые взаимодействия между атомами неметалла пренебрежимо малы.

Исследованию строения и свойств сильно нестехиометрических соединений посвящены сотни оригинальных работ, большое число обзоров и монографий, в том числе [1–5, 21–31, 33–50]. Книги по карбидам и нитридам, особенно изданные до 1975–1980 годов [22–24, 33–37] или излагающие представления 70-х годов [44, 45], уже устарели и представляют только исторический интерес. Тем не менее в литературе имеется достаточно сведений о нестехиометрических соединениях. Это позволяет в данном разделе ограничиться кратким упоминанием основных особенностей их кристаллического строения.

Эмпирические правила построения кристаллических структур нестехиометрических соединений внедрения предложил Хэгг [21]. В настоящее время известны исключения из этих правил, но их основные положения справедливы. Согласно работе [21], нестехиометрические соединения внедрения образуются, если атомные радиусы металла  $R_M$  и неметалла  $R_X$  удовлетворяют условию  $0,41 < R_X/R_M < 0,59$ . При выполнении этого условия атомы неметалла размещаются в самых больших междоузлиях решетки металла, которые несколько меньше, чем внедряющиеся атомы неметалла. Изменение симметрии и некоторое расширение решетки металла при образовании карбида, нитрида или оксида обеспечивают устойчивость возникшей структуры. Значения  $R_X/R_M$  для углерода, азота, кислорода и переходных металлов IV–VI групп приведены в табл. 3.1. Если  $R_X/R_M > 0,59$ , то образуются соединения с более сложной структурой, не имеющие областей гомогенности: например,  $R_C/R_{Cr} = 0,609$  и карбиды хрома  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_3C_2$  не имеют областей гомогенности.

Характерная особенность нестехиометрических соединений — как бы независимое существование металлической подрешетки, которая служит матрицей для атомов, внедряющихся в ее междоузельные пустоты и образующих нематаллическую подрешетку. Незаполненные междоузлия (структурные вакансии  $\square$ ) в первом приближении являются аналогами атомов внедрения. Структурные вакансии и атомы внедрения образуют в нематаллической подрешетке раствор замещения.

Высокая концентрация структурных вакансий — наиболее важное свойство сильно нестехиометрических соединений. Влияние концентрации и характера распределения вакансий на свойства нестехиометрических соединений весьма велико. Большинство экспериментальных и теоретических данных по влиянию распределения атомов и вакансий на структуру и свойства сильно нестехиометрических соединений обобщено в работах [1–4, 28–31, 46–50].

Сильно нестехиометрические соединения внедрения и их твердые растворы являются наиболее твердыми и самыми тугоплавкими из всех известных соединений.

Таблица 3.1. Атомные радиусы переходных металлов IV–VI групп, углерода, азота и кислорода (для координационного числа 12) и отношение атомных радиусов неметалла и металла  $R_X/R_M$

Элемент	$R$ , нм	$R_C/R_M$	$R_N/R_M$	$R_O/R_M$
Ti	0,1467	0,526	0,504	0,450
Zr	0,1597	0,483	0,463	0,414
Hf	0,1585	0,486	0,467	0,417
Th	0,1796	0,430	0,412	0,367
V	0,1338	0,576	0,553	0,493
Nb	0,1456	0,530	0,508	0,453
Ta	0,1457	0,529	0,508	0,453
Cr	0,1267	0,609	0,584	0,521
Mo	0,1386	0,556	0,534	0,476
W	0,1394	0,553	0,531	0,473
U	0,1530	0,505	0,484	0,431
C	0,0772	—	—	—
N	0,0740	—	—	—
O	0,0660	—	—	—

Кроме того, нестехиометрические соединения внедрения являются сверхпроводниками с температурами перехода в сверхпроводящее состояние около 18 К и ниже. Благодаря большой концентрации структурных вакансий они обладают радиационной стойкостью [51, 52]. Величины, характеризующие тугоплавкость, твердость и сверхпроводимость типичных сильно нестехиометрических соединений приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Максимальные величины температуры плавления  $T_m$ , микротвердости  $H_V$  и температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ , достигаемые в области гомогенности сильно нестехиометрических неупорядоченных карбидов и нитридов

Соединение $MX_y$	Структура	$T_m \pm 50$ , К	$H_V \pm 0,2$ , ГПа	$T_c \pm 0,1$ , К
TiC <sub>y</sub>	B1 (NaCl)	3340 (TiC <sub>0,78</sub> ) [37, 41]	<sup>1)</sup> 27,9 (TiC <sub>0,96</sub> ) [55]	< 0,1 [36]
		—	<sup>2)</sup> 28,6 (TiC <sub>0,97</sub> ) [55]	—
		—	<sup>3)</sup> 27,7 (TiC <sub>0,98</sub> ) [55]	—
ZrC <sub>y</sub>	B1 (NaCl)	3710 (ZrC <sub>0,82</sub> ) [37, 41]	<sup>1)</sup> 25,6 (ZrC <sub>0,96</sub> ) [55]	< 0,1 [36]
		—	<sup>3)</sup> 25,8 (ZrC <sub>0,96</sub> ) [55]	—
HfC <sub>y</sub>	B1 (NaCl)	4200 (HfC <sub>0,94</sub> ) [37, 41]	<sup>1)</sup> 25,5 (HfC <sub>0,98</sub> ) [55]	< 1,7 [36]
		—	<sup>3)</sup> 24,6 (HfC <sub>0,98</sub> ) [55]	—
VC <sub>y</sub>	B1 (NaCl)	3020 (VC <sub>0,88</sub> ) [37, 41]	<sup>1)</sup> 31,0 (VC <sub>0,88</sub> ) [56]	< 0,1 [36]
NbC <sub>y</sub>	B1 (NaCl)	3880 (NbC <sub>0,80</sub> ) [37, 41]	<sup>1)</sup> 33,0 (NbC <sub>0,77</sub> ) [56]	11,1 (NbC <sub>1,00</sub> ) [36]
TaC <sub>y</sub>	B1 (NaCl)	4250 (TaC <sub>0,88</sub> )	<sup>1)</sup> 28,9 (TaC <sub>0,81</sub> ) [56]	10,5 (TaC <sub>1,00</sub> ) [36]



Таблица 3.2 (продолжение)

Соединение $MX_y$	Структура	$T_m \pm 50$ , К	$H_V \pm 0,2$ , ГПа	$T_c \pm 0,1$ , К
		[37, 41]		
		—	<sup>2)</sup> 29,0 (TaC <sub>0,85</sub> ) [56]	—
WC	$B_h$ (WC)	3060 (WC <sub>1,00</sub> ) [34, 36]	<sup>4)</sup> 18,0–20,8 (WC <sub>1,00</sub> ) [34, 39]	1,3 (WC <sub>1,00</sub> ) [36]
WC <sub>1-x</sub>	B1 (NaCl)	3045 (WC <sub>0,63</sub> ) [34, 36]	—	10,0 (WC <sub>1,00</sub> ) [36]
W <sub>2</sub> C <sub>y</sub>	$L'3$ (W <sub>2</sub> C)	3060 (WC <sub>0,46</sub> ) [34, 36]	<sup>4)</sup> 14,5–18,1 (WC <sub>0,50</sub> ) [34, 39]	2,7 (WC <sub>0,50</sub> ) [36]
TiN <sub>y</sub>	B1 (NaCl)	3320 (TiN <sub>1,00</sub> ) [57]	23,0 (TiN <sub>0,50</sub> ) [57]	5,8 (TiN <sub>1,00</sub> ) [57]
		—	17,0 (TiN <sub>1,00</sub> ) [57]	—
ZrN <sub>y</sub>	B1 (NaCl)	3250 (ZrN <sub>1,00</sub> ) [57]	15,0 (ZrN <sub>1,00</sub> ) [57]	8,7 (ZrN <sub>0,85</sub> ) [57]
		—	—	10,5 (ZrN <sub>1,00</sub> ) [57]
HfN <sub>y</sub>	B1 (NaCl)	3600 (HfN <sub>1,06</sub> ) [57]	13,9 (HfN <sub>0,94</sub> ) [57]	8,7 (HfN <sub>0,85</sub> ) [57]
		—	15,9 (HfN <sub>1,00</sub> ) [57]	6,9 (HfN <sub>1,00</sub> ) [57]
VN <sub>y</sub>	B1 (NaCl)	2620 (VN <sub>1,00</sub> ) [57]	13,0 (VN <sub>0,70</sub> ) [57]	2,7 (VN <sub>0,76</sub> ) [57]
		—	5,7 (VN <sub>1,00</sub> ) [57]	8,9 (VN <sub>1,00</sub> ) [57]
NbN <sub>y</sub>	B1 (NaCl)	разлагается	13,0 (NbN <sub>0,84</sub> ) [57]	13,8 (NbN <sub>0,84</sub> ) [57]
		—	11,0 (NbN <sub>1,00</sub> ) [57]	17,2 (NbN <sub>1,00</sub> ) [57]
TaN <sub>y</sub>	CoSn	разлагается	32,0 (TaN <sub>1,00</sub> ) [57]	8,9 (TaN <sub>0,94</sub> ) [57]

<sup>1)</sup> Микротвердость измерена на образцах, полученных карбидизацией металла.

<sup>2)</sup> Микротвердость измерена на образцах, полученных горячим прессованием.

<sup>3)</sup> Микротвердость измерена на образцах, полученных дуговой плавкой.

<sup>4)</sup> Структурная анизотропия микротвердости.

В современной технике эти соединения используются в производстве конструкционных и инструментальных материалов, способных работать при высокой температуре, в агрессивных средах, при больших нагрузках и т. д. Сильно нестехиометрические соединения являются предметом тщательного изучения не только в связи с практической значимостью, но и как удобные модельные объекты для получения информации о взаимосвязи кристаллического и электронного строения, состава и свойств.

**Ячеистый беспорядок в нестехиометрических соединениях.** В общем случае беспорядок всегда нарушает регулярность кристалла. Однако в неупорядоченных твердых растворах замещения симметрия кристаллической решетки сохраняется, так как известна вероятность заполнения любого узла  $r$  атомом того или иного сорта.

В модели идеальных растворов, не учитывающей межатомное взаимодействие, замещение атомов одного сорта атомами другого сорта происходит без искажения кристаллической решетки. Эта модель описывает идеальный беспорядок замещения, при котором вероятности заполнения узлов атомами того или иного сорта совпадают с их концентрациями.

В реальных твердых растворах такая модель реализуется только в области малых концентраций и лишь для некоторых элементов, атомы которых имеют подобное электронное строение и близкие размеры. В большинстве реальных твердых растворов замена атома сорта А атомом сорта В приводит к заметным искажениям

кристаллической решетки и статическим смещениям атомов из идеальных позиций. Модель статистического беспорядка не учитывает смещения атомов, поэтому необходимо ввести понятие ячеистого беспорядка.

В физике твердого тела каждому атому ставится в соответствие ячейка Вигнера–Зейтца (см. п. 2.1). Введение понятия ячеистого беспорядка, т.е. рассмотрение кристалла как совокупности ячеек Вигнера–Зейтца, позволяет обойти проблему, связанную с искажениями решетки твердого раствора и смещениями атомов. В первом приближении ячейки можно считать одинаковыми, хотя атомы в них располагаются с некоторым смещением,  $\mathbf{u}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_n$ , относительно центра ячейки ( $\mathbf{R}_n$  — вектор, определяющий положение  $n$ -го атома в реальной решетке с учетом смещения;  $\mathbf{r}_n$  — положение атома в идеальной решетке, т.е. центр ячейки). Если в растворе замещения отсутствует регулярное расположение атомов разного сорта, то можно говорить о ячеистом беспорядке в нем. В этом случае вероятность заполнения узла  $\mathbf{r}_n$  атомом данного сорта можно представить в виде

$$P(\mathbf{r}_n) = \int_V n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r}, \quad (3.19)$$

где  $n(\mathbf{r})$  — функция распределения атомов в кристалле;  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  — дельта-функция Дирака ( $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = 0$  при  $\mathbf{r} \neq \mathbf{R}_n$  и  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = 1$  при  $\mathbf{r} = \mathbf{R}_n$ ); интегрирование в (3.19) ведется по объему  $V$  ячейки Вигнера–Зейтца.

Представление об ячеистом беспорядке можно применить к нестехиометрическим соединениям внедрения, поскольку в их неметаллической подрешетке существует твердый раствор замещения между атомами внедрения и структурными вакансиями.

Действительно, в нестехиометрических соединениях число позиций в неметаллической подрешетке больше, чем число атомов внедрения. При определенных условиях распределение атомов внедрения по имеющимся позициям будет случайным и вероятности заполнения ими узлов неметаллической подрешетки будут равными. Это означает, что в неупорядоченном нестехиометрическом соединении все узлы неметаллической подрешетки кристаллографически эквивалентны.

Большинство нестехиометрических соединений с широкими областями гомогенности имеет высокосимметричную структуру типа  $B1$ , сохраняющуюся при неупорядоченном распределении атомов внедрения и вакансий. Результатом неупорядоченного распределения является несохранение симметрии локального окружения каждого отдельного атома. Искажение локальной симметрии приводит к появлению статических смещений атомов,  $\mathbf{u}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_n$ . В отличие от динамических смещений, обусловленных тепловыми колебаниями атомов, статические смещения являются следствием асимметричного углового распределения связей между соседними атомами и различия в энергиях этих связей.

Кубическая симметрия неупорядоченных нестехиометрических соединений со структурой типа  $B1$  разрешает только сферически-симметричное распределение статических смещений атомов, так как иначе нарушалась бы кристаллографическая эквивалентность различных узлов кристалла. В неупорядоченных нестехиометрических соединениях симметричное распределение статических смещений обеспечивается случайным распределением вакансий. В настоящее время методами рентгеновской и нейтронной дифракции определены статические смещения для большинства карбидов и нитридов переходных металлов. Результаты исследований статических атомных смещений обобщены в работах [24, 42, 43] и будут подробно обсуждены в главе 4.

Ясно, что к неупорядоченным нестехиометрическим соединениям применимо понятие ячеистого беспорядка. Однако нужно учитывать, что идеальный ячеистый

беспорядок достигается редко из-за наличия корреляций между атомами, расположенными на соседних узлах решетки.

Для нестехиометрических соединений с высоким содержанием структурных вакансий при температуре 300 К термодинамически равновесно упорядоченное состояние. Для его достижения требуются, как правило, длительный отжиг или другие специальные термообработки, обеспечивающие диффузионное перераспределение атомов по узлам кристаллической решетки. Напротив, состояние с ячеистым беспорядком реализуется достаточно легко: например, при охлаждении соединений, полученных высокотемпературным спеканием, от температуры синтеза до 300 К со скоростью  $25 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$  и выше.

Таким образом, в результате высокотемпературного синтеза получают, как правило, именно неупорядоченные нестехиометрические соединения. Это послужило причиной широкого распространения ошибочного представления о том, что неупорядоченное (статистическое) распределение атомов внедрения и вакансий — основное и едва ли не единственное структурное состояние этих соединений, а упорядоченное распределение является чем-то редким. В действительности неупорядоченное состояние нестехиометрических соединений термодинамически равновесно лишь при температуре выше 1200–1500 К. При температуре ниже 1000 К термодинамически равновесным является только упорядоченное состояние, тогда как неупорядоченное состояние является метастабильным. Поэтому возникает вопрос, насколько верны и близки к реальности многочисленные теоретические расчеты электронного энергетического спектра неупорядоченных нестехиометрических соединений, выполненные без учета термического возбуждения (т.е. для температуры 0 К), хотя при 0 К равновесно только упорядоченное состояние.

**Структура и области гомогенности.** Данные о кристаллической структуре и областях гомогенности неупорядоченных карбидов, нитридов и оксидов, входящих в группу сильно нестехиометрических соединений внедрения, приведены в табл. 3.3.

Структуру нестехиометрических соединений изучают различными дифракционными методами, позволяющими определить симметрию кристаллической решетки. Однако для полной характеристики структуры необходимо знать концентрацию структурных вакансий в неметаллической и металлической подрешетках нестехиометрического соединения. Вакансии могут содержаться или в одной из подрешеток, или в обеих одновременно. Для определения концентрации вакансий или степени заполнения подрешетки нужно знать не только химический состав нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$ , но и его плотность. Рассмотрим соединение  $\text{A}_{p_1}\text{B}_{p_2} \dots \text{S}_{p_j}$ , которое имеет плотность  $d$ , объем элементарной ячейки  $V$ , молярную массу  $M$  и в котором массовая доля  $j$ -го элемента равна  $c_j = A_j/M$ . Если элементарная ячейка содержит  $N$  формульных единиц соединения, то масса  $j$ -го элемента в одной формульной единице рассматриваемого соединения равна  $m_j = Vc_jd/N$ . Значения  $N$  для двойных нестехиометрических соединений со структурами разного типа приведены в табл. 3.3. Если атомы  $j$ -го элемента занимают все узлы своей подрешетки, то массовое количество этого элемента в одной формульной единице равно  $p_jA_jm_u$ , где  $p_j$  — число атомов  $j$ -го элемента в одной стехиометрической формульной единице ( $p_j$  всегда целое число и  $p_j \equiv 1$  для соединений  $\text{MX}_y$ );  $A_j$  — атомная масса  $j$ -го элемента;  $m_u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$  — единица атомной массы. С учетом этого степень заполнения  $j$ -м элементом узлов своей подрешетки можно представить как отношение  $m_j$  к  $p_jA_jm_u$ , т.е.

$$k_j = Vc_jd/(Np_jA_jm_u) \equiv Vd/(Np_jMm_u). \quad (3.20)$$

Таблица 3.3. Области гомогенности и кристаллическая структура неупорядоченных сильно нестехиометрических двойных соединений внедрения

Стехиометрический состав	Область гомогенности при 1700 К	Кристаллическая структура					
		пространственная группа	тип структуры	<sup>1)</sup> N	состав	периоды решетки, нм	
						a	c
1	2	3	4	5	6	7	8
TiC	TiC <sub>0,48</sub> –TiC <sub>1,00</sub>	$Fm\bar{3}m$	B1 (NaCl)	4	TiC <sub>0,48</sub>	0,4296	—
					TiC <sub>1,00</sub>	0,4326	—
ZrC	ZrC <sub>0,60</sub> –ZrC <sub>0,98</sub>	$Fm\bar{3}m$	B1 (NaCl)	4	ZrC <sub>0,63</sub>	0,4694	—
					ZrC <sub>0,98</sub>	0,4698	—
HfC	HfC <sub>0,56</sub> –HfC <sub>1,00</sub>	$Fm\bar{3}m$	B1 (NaCl)	4	HfC <sub>0,60</sub>	0,4602	—
					HfC <sub>1,00</sub>	0,4641	—
ThC	ThC <sub>0,72</sub> –ThC <sub>1,00</sub>	$Fm\bar{3}m$	B1 (NaCl)	4	ThC <sub>0,78</sub>	0,5317	—
	(при 300 К)				ThC <sub>1,00</sub>	0,5342	—
VC	VC <sub>0,65</sub> –VC <sub>0,875</sub>	$Fm\bar{3}m$	B1 (NaCl)	4	VC <sub>0,65</sub>	0,4128	—
					VC <sub>0,87</sub>	0,4164	—
V <sub>2</sub> C	VC <sub>0,42</sub> –VC <sub>0,50</sub>	$P6_3/mmc$	L'3 (W <sub>2</sub> C)	1	VC <sub>0,50</sub>	0,2902	0,4577
NbC	NbC <sub>0,70</sub> –NbC <sub>1,00</sub>	$Fm\bar{3}m$	B1 (NaCl)	4	NbC <sub>0,70</sub>	0,4425	—
					NbC <sub>1,00</sub>	0,4470	—
Nb <sub>2</sub> C	NbC <sub>0,35</sub> –NbC <sub>0,50</sub>	$P6_3/mmc$	L'3 (W <sub>2</sub> C)	1	NbC <sub>0,50</sub>	0,3127	0,4972
TaC	TaC <sub>0,71</sub> –TaC <sub>1,00</sub>	$Fm\bar{3}m$	B1 (NaCl)	4	TaC <sub>0,71</sub>	0,4406	—
					TaC <sub>0,99</sub>	0,4456	—
Ta <sub>2</sub> C	TaC <sub>0,38</sub> –TaC <sub>0,50</sub>	$P6_3/mmc$	L'3 (W <sub>2</sub> C)	1	TaC <sub>0,50</sub>	0,3106	0,4945
<sup>2)</sup> γ-MoC	MoC <sub>0,64</sub> –MoC <sub>0,98</sub>	$P\bar{6}m2$	B <sub>h</sub> (WC)	1	MoC <sub>0,67</sub>	0,2898	0,2809
δ-WC (WC)	WC <sub>0,98</sub> –WC <sub>1,02</sub>	$P\bar{6}m2$	B <sub>h</sub> (WC)	1	WC <sub>1,00</sub>	0,2906	0,2837
<sup>3)</sup> γ-WC <sub>1-x</sub>	WC <sub>0,58</sub> –WC <sub>0,65–0,92</sub>	$Fm\bar{3}m$	B1 (NaCl)	4	WC <sub>0,61</sub>	0,4220	—
β-W <sub>2</sub> C	WC <sub>0,36</sub> –WC <sub>0,52</sub>	$P6_3/mmc$	L'3 (W <sub>2</sub> C)	1	WC <sub>0,52</sub>	0,2992	0,4722
UC	очень узкая	$Fm\bar{3}m$	B1 (NaCl)	4	UC <sub>1,00</sub>	0,4961	—
<sup>4)</sup> TiN	TiN <sub>0,38</sub> –TiN <sub>1,00</sub>	$Fm\bar{3}m$	B1 (NaCl)	4	TiN <sub>0,38</sub>	0,4210	—
					TiN <sub>1,00</sub>	0,4244	—
ZrN	ZrN <sub>0,55</sub> –ZrN <sub>1,00</sub>	$Fm\bar{3}m$	B1 (NaCl)	4	ZrN <sub>0,55</sub>	0,4565	—
					ZrN <sub>0,99</sub>	0,4566	—
HfN	HfN <sub>0,74</sub> –HfN <sub>1,00</sub>	$Fm\bar{3}m$	B1 (NaCl)	4	HfN <sub>0,74</sub>	0,4518	—
					HfN <sub>1,00</sub>	0,4524	—
ThN	очень узкая	$Fm\bar{3}m$	B1 (NaCl)	4	ThN <sub>1,00</sub>	0,5155	—

Таблица 3.3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
VN	$VN_{0,72}-VN_{1,00}$	$Fm\bar{3}m$	$B1$ (NaCl)	4	$VN_{0,72}$	0,4060	—
					$VN_{1,00}$	0,4134	—
$V_2N$	$VN_{0,48}-VN_{0,50}$	$P312$	$\varepsilon-Fe_2N?$	3	$VN_{0,50}$	0,2839	0,4560
<sup>5)</sup> $\delta-NbN$	$NbN_{0,88}-NbN_{0,98}$	$Fm\bar{3}m$	$B1$ (NaCl)	4	$NbN_{0,88}$	0,4383	—
					$NbN_{0,98}$	0,4391	—
$Nb_2N$	$NbN_{0,40}-NbN_{0,50}$	$P6_3/mmc$	$L'3$ ( $W_2C$ )	1	$NbN_{0,50}$	0,3056	0,4957
<sup>6)</sup> $TaN$	$TaN_{0,98}-TaN_{1,00}$	$P6/mmm$	$B35$ (CoSn)	3	$TaN_{1,00}$	0,5191	0,2910
$Ta_2N$	$TaN_{0,30}-TaN_{0,50}$	$P6_3/mmc$	$L'3$ ( $W_2C$ )	1	$TaN_{0,41}$	0,3048	0,4915
$CrN$	<sup>7)</sup> узкая	$Fm\bar{3}m$	$B1$ (NaCl)	4	$CrN$	0,4149	—
$Cr_2N$	$CrN_{0,42}-CrN_{0,50}$	—	гексагональная		$CrN_{0,50}$	0,4759	0,4438
$MoN$	<sup>7)</sup> узкая	—	гексагональная		$MoN$	0,5725	0,5608
$Mo_2N$	$MoN_{0,42}-MoN_{0,50}$	$Fm\bar{3}m$	$B1$ (NaCl)	4	$MoN_{0,50}$	0,4165	—
$WN$	<sup>7)</sup> узкая	$P\bar{6}m2$	$B_h$ (WC)	1	$WN$	0,2893	0,2826
$W_2N$	<sup>7)</sup> узкая	$Fm\bar{3}m$	$B1$ (NaCl)	4	$WN_{0,50}$	0,4126	—
$UN$	очень узкая	$Fm\bar{3}m$	$B1$ (NaCl)	4	$UN_{1,00}$	0,4889	—
<sup>8)</sup> $TiO$	$TiO_{0,80}-TiO_{1,25}$	$Fm\bar{3}m$	$B1$ (NaCl)	4	$TiO_{0,80}$	0,4192	—
					$TiO_{1,25}$	0,4169	—
<sup>9)</sup> $VO$	$VO_{0,85}-VO_{1,23}$	$Fm\bar{3}m$	$B1$ (NaCl)	4	$VO_{0,85}$	0,4024	—
					$VO_{1,23}$	0,4130	—
<sup>10)</sup> $NbO$	<sup>7)</sup> узкая	$Fm\bar{3}m$	$B1$ (NaCl)	4	$NbO$	0,440	—
$TaO$	<sup>7)</sup> узкая	$Fm\bar{3}m$	$B1$ (NaCl)	4	$TaO$	0,439	—

<sup>1)</sup>  $N$  — число формульных единиц в элементарной ячейке.

<sup>2)</sup> Предполагается, что карбид имеет состав  $Mo_3C_2$ ; существует несколько модификаций  $MoC$  с разной последовательностью упаковки атомных слоев.

<sup>3)</sup> Кубическая модификация  $WC_{1-x}$  монокарбида  $WC$  существует при температуре от 2800 до 3020–3050 K.

<sup>4)</sup> В ультрадисперсном состоянии существует кубический нитрид  $Ti_{0,96}N$  с вакансиями в металлической подрешетке.

<sup>5)</sup> Существует несколько родственных модификаций  $NbN$ , в том числе гексагональные.

<sup>6)</sup> Серия политипов, структура которых зависит от состава.

<sup>7)</sup> Границы области гомогенности неизвестны.

<sup>8)</sup> Кубический оксид стехиометрического состава  $TiO$  содержит по 16,7 ат. % вакансий в металлической и кислородной подрешетках, т. е. имеет состав  $Ti_{0,833}O_{0,833}$ .

<sup>9)</sup> Кубический оксид  $VO$  содержит вакансии в металлической и кислородной подрешетках.

<sup>10)</sup> Предполагается, что оксид ниобия  $NbO$  не имеет области гомогенности и является самостоятельной фазой с примитивной кубической решеткой, в которой отсутствуют каждый четвертый атом ниобия и каждый четвертый атом кислорода.

Истинная плотность  $d$  определяется экспериментально наиболее надежным пикнометрическим методом. Прецизионное измерение плотности тонкодисперсных порошков позволяет исключить влияние микропор, полостей, трещин на величину  $d$ . Относительное содержание вакансий в  $j$ -й подрешетке равно  $c_j = 1 - k_j$ .

Рассмотрим как пример определение содержания вакансий в металлической и неметаллической подрешетках монооксида  $\text{TiO}_y$  [58]. Истинная плотность  $d$  закаленных образцов  $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z$  была измерена методом пикнометрии на тонкодисперсных порошках со средним размером частиц 3–5 мкм при стабилизированной температуре 298 К; в качестве рабочей жидкости использовали воду и высокочистый керосин с плотностью 0,7886 г·см<sup>-3</sup>. Ошибка измерения плотности  $d$  не превышала 0,8 %. Степень заполнения атомами титана узлов металлической подрешетки определяли по формуле (3.20), записанной в виде  $x \equiv k_{\text{Ti}} = Vd_{\text{exp}}/(Np_{\text{Ti}}Mm_u)$ , где  $d_{\text{exp}}$  — измеренная пикнометрическая плотность,  $V = a_{B1}^3$  — объем элементарной ячейки,  $M = A_{\text{Ti}} + yA_{\text{O}}$  — молярная масса монооксида  $\text{TiO}_y$  без учета дефектности металлической подрешетки, т.е. для  $p_{\text{Ti}} = 1$ , и  $N = 4$  — число формульных единиц монооксида  $\text{TiO}_y$  в элементарной ячейке. Относительное содержание вакансий в подрешетке титана равно  $c_{\text{Ti}} = 1 - k_{\text{Ti}} \equiv 1 - x$ . Степень заполнения узлов неметаллической подрешетки атомами кислорода равна  $k_{\text{O}} = k_{\text{Ti}y} \equiv z = xy$ , а относительное содержание структурных вакансий в подрешетке кислорода составляет  $c_{\text{O}} = 1 - k_{\text{O}} \equiv 1 - z$ . Измеренная плотность неупорядоченного монооксида титана  $\text{TiO}_{0,920}$  была равна  $d_{\text{exp}} = 5,025$  г·см<sup>-3</sup>, период решетки  $a_{B1} = 0,4187$  нм,  $M = 62,6$ . С учетом этих значений  $x \equiv k_{\text{Ti}} = 0,887$  и  $z = xy \equiv k_{\text{Ti}y} = 0,816$ , т.е. с учетом концентрации вакансий в обеих подрешетках монооксид титана имеет состав  $\text{Ti}_{0,887}\text{O}_{0,816}$ .

Большинство нестехиометрических карбидов и нитридов содержит вакансии только в неметаллической подрешетке. Наличие структурных вакансий в неметаллической и металлической подрешетках характерно для кубических оксидов титана и ванадия, а также оксикарбидов и оксинитридов этих металлов. Сверхстехиометрические нитриды, образующиеся в тонких пленках и ультрадисперсных порошках, содержат структурные вакансии в металлической подрешетке.

Переходные металлы IV и V групп образуют наиболее тугоплавкие карбиды с ГЦК или ГПУ подрешеткой атомов металла. Верхней границе области гомогенности кубических монокарбидов соответствует, как правило, карбид стехиометрического состава  $\text{MC}_{1,0}$ .

Металлы IV группы (титан, цирконий, гафний) образуют только монокарбиды  $\text{TiC}_y$ ,  $\text{ZrC}_y$ ,  $\text{HfC}_y$  со структурой типа B1 (NaCl). Эти монокарбиды имеют наиболее широкие области гомогенности: например, карбид титана имеет область гомогенности от  $\text{TiC}_{1,00}$  до  $\text{TiC}_{0,48}$ , т.е. на нижней границе области гомогенности углеродная подрешетка содержит более 50 ат.% структурных вакансий.

Особое место среди кубических монокарбидов  $\text{M}^{(\text{IV})}\text{C}$  занимает карбид тория  $\text{ThC}_y$ . Дело в том, что металлический  $\alpha$ -Th имеет ГЦК решетку и образование карбида  $\text{ThC}_y$  со структурой типа B1 происходит без изменения структуры металла. Октаэдрические междоузлия подрешетки тория настолько велики, что в них может размещаться по два атома углерода. При температуре от 300 до 1500 К в системе Th—C наряду с карбидом  $\text{ThC}_y$  существует моноклинный дикарбид  $\alpha$ - $\text{ThC}_2$ , в интервале температур от 1500 до 1700 К существует тетрагональный дикарбид  $\beta$ - $\text{ThC}_2$  и при  $T > 1700$  К существует кубический дикарбид  $\gamma$ - $\text{ThC}_2$  со структурой типа KCN. При температуре от 1400 до 1700 К кубический монокарбид тория  $\text{ThC}_y$  имеет очень широкую область гомогенности от  $\text{ThC}_{0,01}$  до  $\text{ThC}_{1,00}$ . При более высокой температуре нижняя и верхняя границы области гомогенности  $\text{ThC}_y$  смещаются в сторону увеличения содержания углерода. Например, при 2200 К кубический карбид  $\text{ThC}_y$  имеет область гомогенности от  $\text{ThC}_{0,25}$  до  $\text{ThC}_{1,86}$ .

Переходные металлы V группы (ванадий, ниобий, тантал) наряду с кубическими карбидами  $VC_y$ ,  $NbC_y$ ,  $TaC_y$  образуют низшие карбиды  $V_2C_y$ ,  $Nb_2C_y$ ,  $Ta_2C_y$  с ГПУ структурой типа  $L'3$  ( $W_2C$ ). Области гомогенности монокарбидов переходных металлов V группы заметно уже, чем для монокарбидов металлов IV группы, но все еще достаточно широки. Кубический карбид ванадия стехиометрического состава в нормальных условиях не существует; верхней границей области гомогенности этого соединения является карбид  $VC_{0,87}$ , содержащий 13 ат.% структурных вакансий в подрешетке углерода. Низшие карбиды  $M_2C_y$  имеют узкие области гомогенности.

Карбиды металлов VI группы, за исключением  $MoC$ ,  $W_2C$  и высокотемпературного кубического карбида вольфрама  $WC_{1-x}$  ( $\gamma$ - $WC_{1-x}$ ), не имеют областей гомогенности. Данные о структуре карбидов молибдена противоречивы. Известно пять структур карбида  $MoC$ . Возникновение той или иной модификации карбида  $MoC$  зависит от способа синтеза и условий термической обработки. Например, карбид  $MoC$  с ГЦК структурой можно получить в термобарических условиях (температура до 2800 К, давление от 4 до 7 ГПа) [53] или в тонкой пленке при совместном испарении молибдена и углерода при 1500 К [54]. Неустойчивый характер структуры карбида молибдена подтверждается легкостью ее изменения введением легирующих добавок. Например, малые добавки  $NbC$  в  $MoC$  стабилизируют структуру типа  $B1$ , а добавки  $WC$  стабилизируют в карбиде молибдена простую гексагональную структуру типа  $WC$  (рис. 3.5). Интересно, карбид  $\gamma$ - $MoC$  с гексагональной структурой типа  $WC$

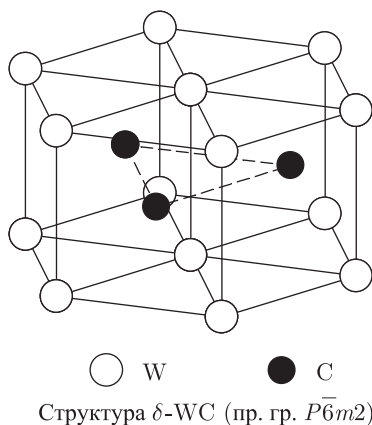


Рис. 3.5. Гексагональная структура высшего карбида вольфрама  $\delta$ - $WC$  ( $WC$ ): ● — атомы углерода C, ○ — атомы вольфрама W. Показаны три элементарные ячейки

имеет область гомогенности, а сам гексагональный карбид вольфрама  $WC$  области гомогенности практически не имеет. Высокотемпературная модификация  $\beta$ - $Mo_2C$  имеет неупорядоченную структуру типа  $L'3$  ( $W_2C$ ).

Согласно работам [59, 60], низший карбид вольфрама  $W_2C$  имеет три модификации, которые имеют области гомогенности и устойчивы в разных температурных интервалах. Наиболее высокотемпературная гексагональная (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) модификация  $\beta$ - $W_2C$  имеет структуру с собственным структурным типом  $L'3$  (тип  $W_2C$ ). В элементарной ячейке низшего карбида  $\beta$ - $W_2C$  атомы C статистически, с вероятностью 1/2, занимают узлы неметаллической подрешетки; таким образом, гексагональная фаза  $\beta$ - $W_2C$  является неупорядоченной. Фаза  $\beta$ - $W_2C$  имеет область гомогенности от  $WC_{0,34}$  до  $WC_{0,52}$  и устойчива в температурном интервале от 2670–2720 вплоть



до температуры плавления 3000–3050 К. Следующая модификация  $\beta'$ -W<sub>2</sub>C низшего карбида вольфрама обладает ромбической структурой, имеет область гомогенности от WC<sub>0,34</sub> до WC<sub>0,49</sub> и существует в интервале температур от 2370 до 2670–2750 К. Самая низкотемпературная фаза  $\beta''$ -W<sub>2</sub>C является упорядоченной; предполагается, что она имеет структуру типа C6 с пространственной группой  $P3m1$ . При температуре ~ 2300 К область гомогенности фазы  $\beta''$ -W<sub>2</sub>C составляет от WC<sub>0,34</sub> до WC<sub>0,48</sub>; понижение температуры сопровождается сужением области гомогенности и при 1523 К эта фаза с составом WC<sub>0,48</sub> уже не имеет области гомогенности. При  $T < 1523$  К низший карбид  $\beta''$ -W<sub>2</sub>C распадается на W и высший гексагональный карбид вольфрама  $\delta$ -WC (WC). Однако нейтронографические исследования не подтвердили существование ромбической фазы  $\beta'$ -W<sub>2</sub>C и ромбоэдрической фазы  $\beta''$ -W<sub>2</sub>C; оказалось, что единственной упорядоченной фазой низшего карбида вольфрама является тригональная (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) фаза  $\varepsilon$ -W<sub>2</sub>C со структурой типа  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>N.

Фаза  $\gamma$ -WC<sub>1-x</sub> имеет кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуру типа B1, типичную для большинства нестехиометрических монокарбидов и мононитридов MX<sub>y</sub> переходных металлов. Первоначально эту фазу рассматривали как еще одну высокотемпературную модификацию низшего карбида W<sub>2</sub>C, но более правильно считать ее структурной модификацией высшего карбида WC. Согласно работам [59, 60], однофазный кубический карбид  $\gamma$ -WC<sub>1-x</sub> существует при температуре 2810–3020 К, устойчив в интервале составов WC<sub>0,58</sub>–WC<sub>0,65</sub> и обнаруживается также в двухфазных областях. По данным [61], положение нижней границы области гомогенности кубического карбида  $\gamma$ -WC<sub>1-x</sub> не зависит от температуры и соответствует WC<sub>0,59</sub>, тогда как верхняя граница с ростом температуры смещается в сторону большего содержания углерода и может достигать состава WC<sub>1,00</sub>. В частности, при температуре 3000–3040 К кубический карбид  $\gamma$ -WC<sub>1-x</sub> имеет более широкую область гомогенности WC<sub>0,59</sub>–WC<sub>0,92</sub>, чем следует из данных работы [59, 60]. При температуре ~ 2810 К происходит эвтектидный распад кубического карбида на  $\beta$ -W<sub>2</sub>C и  $\delta$ -WC (WC). По разным данным, полученным на образцах различного состава, период элементарной ячейки  $\gamma$ -WC<sub>1-x</sub> составляет от 0,4215 до 0,4248–0,4266 нм.

Кубический монокарбид урана в интервале температур от 300 до 1700 К имеет стехиометрический состав UC<sub>1,0</sub> и не обладает областью гомогенности. При  $T > 1700$  К в октаэдрических междоузлиях подрешетки урана может размещаться по два атома углерода; при 2100 К карбид урана имеет область гомогенности UC<sub>1,00</sub>–UC<sub>1,10</sub>.

Нитриды переходных металлов по структуре близки к карбидам. Нитриды титана, циркония и гафния MN<sub>y</sub> имеют структуру типа B1 и широкие области гомогенности. Нитрид тория ThN<sub>y</sub> со структурой типа B1 при  $T < 1700$  К имеет очень узкую область гомогенности вблизи стехиометрического состава ThN<sub>1,00</sub>. С ростом температуры область гомогенности ThN<sub>y</sub> расширяется и при 2300 К составляет ThN<sub>0,87</sub>–ThN<sub>1,07</sub>. Переходные металлы V группы наряду с кубическими мононитридами MN<sub>y</sub> образуют низшие гексагональные нитриды M<sub>2</sub>N<sub>y</sub>. Нитрид тантала TaN<sub>y</sub> при температуре ниже 1800 К имеет гексагональную структуру типа CoSn. Кубическая фаза TaN<sub>y</sub> ( $y \approx 1,0$ ) со структурой типа B1 в массивных образцах наблюдается только при  $T > 1800$  К, а при комнатной температуре может существовать в тонких пленках.

Нитриды CrN, Mo<sub>2</sub>N и W<sub>2</sub>N имеют структуру типа B1, а Cr<sub>2</sub>N, MoN и WN имеют гексагональную структуру. Нитриды переходных металлов VI группы мало устойчивы и разлагаются при небольших температурах. Например, кубический нитрид хрома CrN, который почти не имеет области гомогенности, при температуре ниже 280 К превращается в тетрагональное антиферромагнитное соединение. Все нитриды металлов VI группы имеют очень узкие области гомогенности, точные



границы которых неизвестны. Например, кубический нитрид  $UN_y$  со структурой  $B1$  при температуре от 1100 до 2500 К имеет очень узкую область гомогенности вблизи стехиометрического состава, а при  $T < 1000$  К область гомогенности настолько мала, что ее невозможно определить.

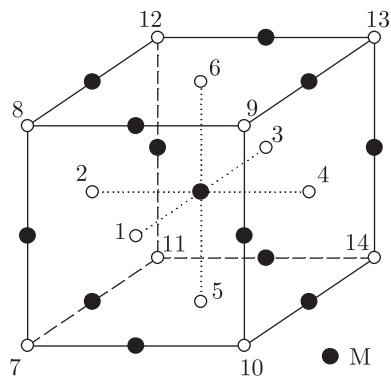
Характерным представителем нестехиометрических монооксидов является  $TiO_y \equiv Ti_xO_z$ , имеющий структуру типа  $B1$ . В этом соединении возможны большие отклонения от стехиометрии с образованием структурных вакансий в подрешетках кислорода и титана. Вопрос о существовании монооксидов циркония и гафния до настоящего времени окончательно не решен. Монооксид ванадия  $VO_y$ , как и  $TiO_y$ , имеет структуру типа  $B1$  и содержит большое число вакансий в обеих подрешетках. Кубические монооксиды  $NbO$  и  $TaO$  имеют узкие области гомогенности и образуются при окислении тонких металлических пленок. В объемных образцах эти монооксиды наблюдаются только в присутствии высших оксидов.

Таким образом, нестехиометрические карбиды, нитриды и оксиды переходных металлов имеют, в основном, кубическую и гексагональную структуры. Эти структуры можно представить в виде последовательно чередующихся слоев из атомов разного сорта. Например, в случае монокарбидов и мононитридов со структурой типа  $B1$  перпендикулярно направлению  $[111]_{B1}$  (или перпендикулярно эквивалентным направлениям) чередуются плоскости, содержащие узлы только металлической и только неметаллической подрешеток. Расстояние между этими плоскостями составляет  $\sqrt{3}a/6$ , а расстояние между ближайшими атомами, лежащими в одной плоскости, равно  $\sqrt{2}a/2$  ( $a$  — период решетки кристалла). Чередование металлических атомных плоскостей дает последовательность типа  $ABCABC\dots$ , т.е. плотнейшую кубическую упаковку. Слои, образованные узлами неметаллической подрешетки, чередуются в такой же последовательности  $XYZXYZ\dots$ . Общая последовательность чередования атомных слоев в направлении  $[111]_{B1}$  кубической структуры типа  $B1$  имеет вид  $AXBVCZ AXBVCZ\dots$

В нестехиометрических соединениях  $MX_y$  со структурой типа  $B1$  (рис. 3.6) атомы неметалла статистически заполняют октаэдрические междоузлия металлической подрешетки: любой узел неметаллической подрешетки находится в октаэдрическом окружении шести ближайших узлов металлической подрешетки, а каждый атом металла находится в октаэдрическом окружении шести ближайших узлов неметаллической подрешетки. В табл. 3.4 для структуры типа  $B1$  приведено распределение узлов металлической и неметаллической подрешеток по координационным сферам, в центре которых находится узел неметаллической подрешетки. Структура типа  $B1$  инвариантна относительно взаимной замены узлов одной подрешетки на узлы другой подрешетки, поэтому для рассмотрения последовательности координационных сфер, построенных вокруг узла металлической подрешетки, в табл. 3.4 достаточно заменить  $M$  на  $X$ , а  $X$  на  $M$ .

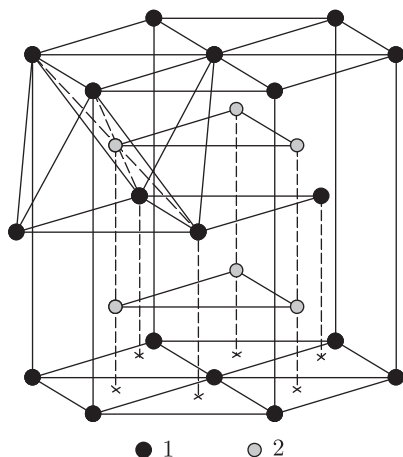
Большинство низших нестехиометрических карбидов и нитридов  $M_2X_y$  ( $M = V, Nb, Ta; X = C, N$ ) за исключением  $V_2N$  имеет структуру типа  $L'3$  (рис. 3.7). В этой структуре атомы неметалла статистически заполняют половину всех октаэдрических междоузлий подрешетки металла. В направлении оси  $c$  чередуются слои  $A$  и  $B$  из атомов металла и слои из узлов неметаллической подрешетки  $X$  в общей последовательности  $AXBXAXBX\dots$

Помимо двойных нестехиометрических соединений внедрения имеется много тройных нестехиометрических соединений. Они образуются в тройных системах  $M-Si-B$ ,  $M-Si-C$ ,  $M-Si-N$ ,  $M-Al-C$ ,  $M-Al-N$ , а также в сложных оксидных системах  $L-M-O$  ( $M$  — переходный металл,  $L$  — щелочной металл). Подробное описание тройных нестехиометрических соединений внедрения, содержащих бор, углерод,



Структура типа  $B1$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ )

Рис. 3.6. Структура типа  $B1$  ( $\text{NaCl}$ ) и ближайшее окружение атома металла; узлы неметаллической подрешетки обозначены цифрами. Первую координационную сферу атома металла образуют шесть узлов (с 1-го по 6-й) неметаллической подрешетки, расположенные в центрах граней; третью координационную сферу образуют восемь узлов (с 7-го по 14-й) неметаллической подрешетки, расположенные в вершинах куба. Вторая координационная сфера атома металла образована двенадцатью атомами металла, расположенными на серединах ребер. Показана одна элементарная ячейка



Структура типа  $W_2C$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ )

Рис. 3.7. Гексагональная плотноупакованная структура типа  $L/3$  ( $W_2C$ ): 1 — атомы металла ●; 2 — узлы неметаллической подрешетки ●, статистически наполовину занятые атомами неметалла. Показаны три элементарные ячейки

азот, кремний, а также тройных соединений внедрения, имеющих области гомогенности, но не обладающих нестехиометрией, можно найти в обзоре [32]. Структурные характеристики тройных бескислородных соединений, входящих в группу сильно нестехиометрических соединений внедрения, приведены в табл. 3.5. Фазовые равновесия в тройных системах переходных металлов  $M-X-X'$  и  $M-Al-X$  ( $X = B, C,$

N, Si) изучены заметно меньше, чем в двойных системах M–X, поэтому в табл. 3.5 могут отсутствовать некоторые тройные нестехиометрические соединения. Больше всего тройных нестехиометрических соединений внедрения обнаружено в системах M–Si–C и M–Si–N. Самой распространенной структурой тройных нестехиометрических соединений является гексагональная структура типа  $D8_8$  ( $Mn_5Si_3$ ).

Сильно нестехиометрические двойные и тройные соединения внедрения принадлежат к классу октаэдрических структур. Основным элементом структуры двойных и тройных нестехиометрических соединений является идеальный или искаженный

Таблица 3.4. Распределение узлов металлической (M) и неметаллической (X) подрешеток по координационным сферам (КС) структуры типа  $B1$  (NaCl) (центром координационных сфер является узел неметаллической подрешетки)

Координационная сфера		Координаты узла, входящего в $j$ -ую координационную сферу			Подрешетка, узлы которой образуют КС	Номера КС, образованных узлами подрешетки		Координационное число $z_j$	Радиус КС <sup>1)</sup> $R_j/a$
$j$	$hkl$	$x/a$	$y/a$	$z/a$		X	M		
0	000	0	0	0	X	0	—	1	0
1	100	1/2	0	0	M	—	1	6	1/2
2	110	1/2	1/2	0	X	1	—	12	$\sqrt{2}/2$
3	111	1/2	1/2	1/2	M	—	2	8	$\sqrt{3}/2$
4	200	1	0	0	X	2	—	6	1
5	210	1	1/2	0	M	—	3	24	$\sqrt{5}/2$
6	211	1	1/2	1/2	X	3	—	24	$\sqrt{6}/2$
7	220	1	1	0	X	4	—	12	$\sqrt{2}$
8	$\left\{ \begin{matrix} 221 \\ 300 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 3/2 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 0 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1/2 \\ 0 \end{matrix} \right\}$	M	—	4	30	3/2
9	310	3/2	1/2	0	X	5	—	24	$\sqrt{10}/2$
10	311	3/2	1/2	1/2	M	—	5	24	$\sqrt{11}/2$
11	222	1	1	1	X	6	—	8	$\sqrt{3}$
12	320	3/2	1	0	M	—	6	24	$\sqrt{13}/2$
13	321	3/2	1	1/2	X	7	—	48	$\sqrt{14}/2$
14	400	2	0	0	X	8	—	6	2
15	$\left\{ \begin{matrix} 322 \\ 410 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 3/2 \\ 2 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1/2 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 0 \end{matrix} \right\}$	M	—	7	48	$\sqrt{17}/2$
16	$\left\{ \begin{matrix} 330 \\ 411 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 3/2 \\ 2 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 3/2 \\ 1/2 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 0 \\ 1/2 \end{matrix} \right\}$	X	9	—	36	$\sqrt{18}/2$
17	331	3/2	3/2	1/2	M	—	8	24	$\sqrt{19}/2$
18	420	2	1	0	X	10	—	24	$\sqrt{5}$
19	421	2	1	1/2	M	—	9	48	$\sqrt{21}/2$
20	332	3/2	3/2	1	X	11	—	24	$\sqrt{22}/2$
21	422	2	1	1	X	12	—	24	$\sqrt{6}$

Радиус  $j$ -й координационной сферы равен  $R_j = (a/2)\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ , где  $a$  — период базисной решетки со структурой типа  $B1$ .

октаэдр из шести атомов переходного металла М. Октаэдрическое междоузлие может быть занято неметаллическим атомом внедрения В, С, N или быть вакантно.

Таблица 3.5. Тройные неупорядоченные сильно нестехиометрические соединения внедрения [32]

Соединение	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	<sup>1)</sup> N	Параметры элементарной ячейки, нм	
				<i>a</i>	<i>c</i>
1	2	3	4	5	6
<sup>2)</sup> Zr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (B)	гексагональная, тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	0,7788	0,5558
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>y</sub>	гексагональная, тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	—	—
Zr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>y</sub>	гексагональная, тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	0,7914–0,7909	0,5559–0,5579
V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>y</sub>	гексагональная, тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	0,7135	0,4842
Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>y</sub>	гексагональная, тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	0,7536	0,5249
Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>y</sub>	гексагональная, тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	0,7494	0,5242
Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>y</sub>	гексагональная, тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	0,6980–0,6983	0,4726–0,4737
Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>y</sub>	гексагональная, тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	0,7285–0,7303	0,5030–0,5057
Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>y</sub>	гексагональная, тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	0,6915	0,4823
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>y</sub> 0 ≤ <i>y</i> ≤ 1,0	гексагональная, твердый раствор N в Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	—	—
Zr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>y</sub> 0,1 ≤ <i>y</i> ≤ 0,3	гексагональная, тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	0,7949	0,5573
Hf <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>y</sub> <i>y</i> ≤ 0,1	гексагональная, тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	0,7801	0,5523
V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>y</sub> 0,2 ≤ <i>y</i> ≤ 1,0	гексагональная, тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	0,7121	0,4847
Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>y</sub> <i>y</i> ≤ 0,3	гексагональная, тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	0,7517	0,5249–0,5310
Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>y</sub> 0,3 ≤ <i>y</i> ≤ 1,2	гексагональная, тип D <sub>8h</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	2	0,7501	0,5229–0,5246
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>y</sub>	кубическая, тип E <sub>21</sub> (CaTiO <sub>3</sub> )	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	1	0,4156	—
Mn <sub>3</sub> AlC <sub>y</sub>	кубическая, тип E <sub>21</sub> (CaTiO <sub>3</sub> )	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	1	0,3869	—
Fe <sub>3</sub> AlC <sub>y</sub>	кубическая, тип E <sub>21</sub> (CaTiO <sub>3</sub> )	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	1	0,3728–0,3788	—

1	2	3	4	5	6
$\text{Co}_3\text{AlC}_y$	кубическая, тип $E2_1$ ( $\text{CaTiO}_3$ )	$Pm\bar{3}m$	1	0,3697	—
$\text{Ni}_3\text{AlC}_y$	кубическая, твёрдый раствор C в $\text{Ni}_3\text{Al}$ , тип $L1_2$ ( $\text{Cu}_3\text{Au}$ )	$Pm\bar{3}m$	1	0,3583–0,3617	—
$\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{C}_{5-y}$	гексагональная	$P31c$	2	0,3345	0,7734
$\text{ZrAlC}_{2-y}$	гексагональная	$P6_3/mmc$	6	0,3345	2,7610
$\text{ZrAlC}_{2-y}$	гексагональная, тип $D8_8$ ( $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ )	$P6_3/mcm$	2	0,7734	0,5245
$\text{Ti}_2\text{AlN}_y$	гексагональная, тип $\text{Cr}_2\text{AlC}$	$P6_3/mmc$	6	0,2991–0,3040	1,361–1,369
$\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{N}_y$ $0,1 \leq y \leq 0,9$	гексагональная, тип $D8_8$ ( $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ )	$P6_3/mcm$	2	0,8170–0,8240	0,5655–0,5694
$\text{Hf}_5\text{Al}_3\text{N}_y$	гексагональная, тип $D8_8$ ( $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ )	$P6_3/mcm$	2	0,8062	0,5603
$\text{Ta}_5\text{Al}_3\text{N}_y$	тетрагональная, тип $D8_l$ ( $\text{Cr}_5\text{B}_3$ )	$I4/mcm$	4	—	—
$\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{N}$	кубическая, тип $A13$ ( $\beta\text{-Mn}$ )	$P4_132$	4	0,7031–0,7039	—

<sup>1)</sup>  $N$  — число формульных единиц в элементарной ячейке.

<sup>2)</sup> Тройное соединение  $\text{Zr}_5\text{Si}_3(\text{B})$  может содержать от 5 до 8 ат. % бора.

Возможность полного или частичного заполнения октаэдрических междоузлий обуславливает наличие узких или широких областей гомогенности. В кубических карбидах и нитридах  $\text{MX}_y$  со структурой типа  $B1$  октаэдры  $\square\text{M}_6$  или  $\text{XM}_6$  связаны всеми двенадцатью ребрами (рис. 3.8) и образуют наиболее плотную упаковку. В гексаго-

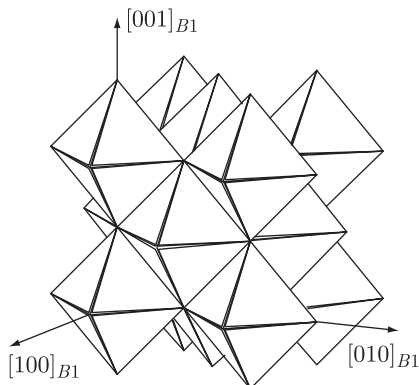


Рис. 3.8. Изображение структуры типа  $B1$  ( $\text{NaCl}$ ) нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  с помощью октаэдров  $\text{XM}_6$

нальных низших карбидах и нитридах  $\text{M}_2\text{X}_y$  со структурой типа  $L'3$  октаэдрические группировки атомов металла в направлении оси  $c$  соединяются противоположными гранями, а в плоскостях, перпендикулярных оси  $c$ , октаэдры имеют общие ребра

(рис. 3.7). Различие структур тройных нестехиометрических соединений состоит в способе, которым пустые  $\square M_6$  или заполненные  $XM_6$  октаэдры связаны между собой. В гексагональных соединениях  $M_5Si_3X_y$  и  $M_5Al_3X_y$  со структурой типа  $D_{8h}$  ( $Mn_5Si_3$ ) октаэдры  $XM_6$  соединены между собой противоположными гранями (рис. 3.9). В соединениях  $M_3AlX_y$  с кубической структурой типа  $E2_1$  (тип перовскита

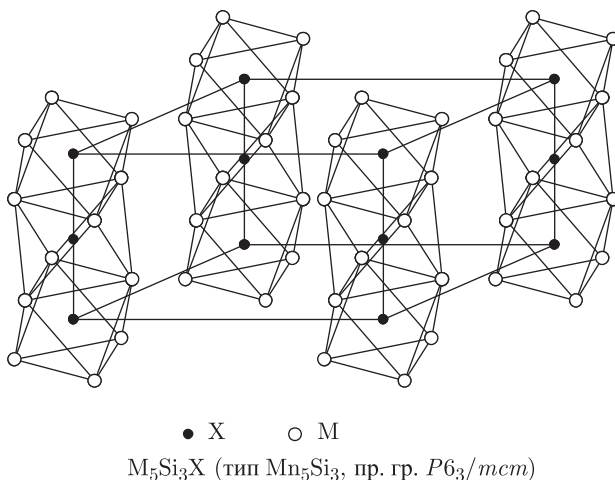
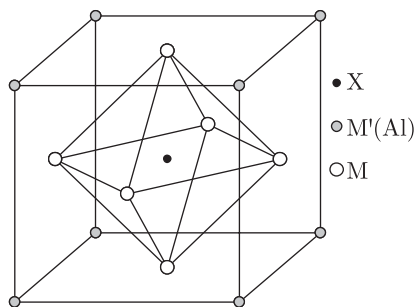


Рис. 3.9. Кристаллическая структура типа  $D_{8h}$  ( $Mn_5Si_3$ ) тройных гексагональных соединений  $M_5Si_3X_y$  и  $M_5Al_3X_y$  (пр. гр.  $P6_3/mcm$ ). Показаны только атомы переходного металла М в позициях  $6(g)$  и неметаллические атомы внедрения Х в позициях  $2(b)$ , образующие октаэдры  $XM_6$ . Октаэдры  $XM_6$  соединены между собой двумя гранями и образуют колонки, направленные вдоль оси  $[001]$

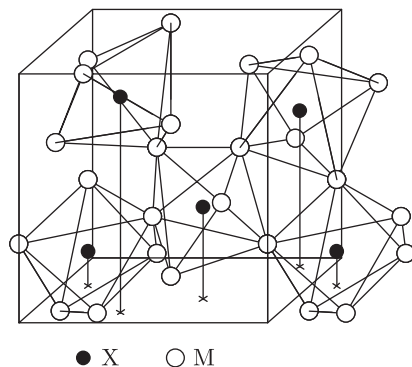
$CaTiO_3$ ) октаэдры соединяются между собой всеми шестью вершинами (рис. 3.10). В соединениях  $M_3Al_2X_y$  с кубической структурой типа  $A13$  ( $\beta$ -Mn) искаженные октаэдры  $XM_6$  также связаны между собой всеми шестью вершинами (рис. 3.11). В гексагональных соединениях  $M_2AlX_y$  со структурой типа  $Cg_2AlC$  октаэдры  $XM_6$  соединяются шестью ребрами, в результате образуется октаэдрический слой состава  $M_2X$  (рис. 3.12). Тройные нестехиометрические соединения внедрения, в отличие от двойных нестехиометрических соединений, имеют более рыхлую структуру. Действительно, в тройных соединениях объем  $V/n$ , приходящийся на один атом, больше, чем в двойных ( $V$  — объем элементарной ячейки,  $n$  — число атомов в элементарной ячейке) [32]. Атомы третьего элемента усложняют и разрыхляют кристаллическую структуру тройного соединения по сравнению с аналогичным двойным соединением переходного металла.

Двойные и тройные нестехиометрические соединения могут находиться в неупорядоченном или упорядоченном состояниях. Явление упорядочения хорошо изучено в двойных нестехиометрических соединениях внедрения [1–4, 28–31, 48–50], однако об упорядочении в тройных бескислородных нестехиометрических соединениях  $M_5Si_3X_y$ ,  $M_5Al_3X_y$ ,  $M_3Al_2X_y$ ,  $M_3AlX_y$ ,  $M_2AlX_y$  до настоящего времени ничего не известно.



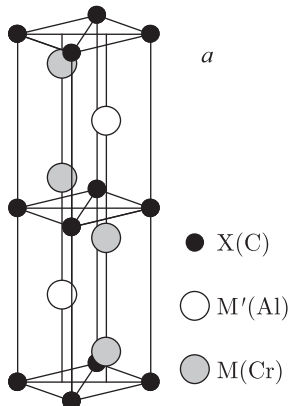
$M_3M'X$  (тип  $\text{CaTiO}_3$ , пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ )

Рис. 3.10. Элементарная ячейка тройных соединений  $M_3AlX_y$  с кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) структурой типа  $E2_1$  (типа перовскита  $\text{CaTiO}_3$ )



$M_3M'_2X$  (тип  $\beta\text{-Mn}$ , пр. гр.  $P4_132$ )

Рис. 3.11. Кристаллическая структура типа  $A13$  ( $\beta\text{-Mn}$ ) тройных кубических соединений  $M_3Al_2X_y$  (пр. гр.  $P4_132$ ). Показаны только атомы переходного металла  $M$  в позициях  $12(d)$  и неметаллические атомы внедрения  $X$  в позициях  $4(a)$ . Эти атомы образуют искаженные октаэдры  $XM_6$ , связанные между собой всеми вершинами



$M_2M'X$  (тип  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , пр. гр.  $P6_3/mmc$ )

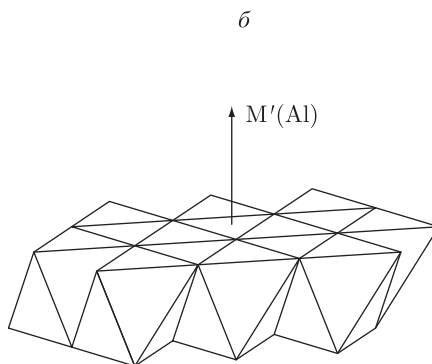


Рис. 3.12. Кристаллическая структура типа  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  тройных гексагональных соединений  $M_2M'X_y$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ): *a* — элементарная ячейка; *б* — слой октаэдров  $XM_6$ , соединенных между собой шестью ребрами; атомы непереходного металла  $M'$  (Al) располагаются над тетраэдрическими пустотами

### § 3.3. Химическая связь в нестехиометрических соединениях

При расчетах электронной структуры твердого тела в настоящее время используются зонные и кластерные методы, в основе которых лежит одноэлектронное приближение.

В методах расчета энергетических зон главное внимание уделяется особенностям энергетического спектра, обусловленным учетом трансляционной симметрии. Твердое тело рассматривается как бесконечный регулярный кристалл. Зонные состояния существенно делокализованы и описывают движение электрона, распределенного по всем элементарным ячейкам бесконечного кристалла. По этой причине зонные методы достаточно эффективны при описании свойств, обусловленных делокализованными электронами. Напротив, при описании локальных свойств применение зонных методов вызывает определенные трудности. Таким образом, недостатком зонного подхода является значительное усложнение расчетов энергетических зон при любом отклонении от модели идеального кристалла и нарушении трансляционной периодичности, т. е. при наличии примесей, дефектов, поверхностей раздела и т. д. Вместе с тем достаточно адекватное описание кристаллов с теми или иными нарушениями трансляционной симметрии в рамках зонного подхода возможно с использованием функций Грина.

Одноэлектронное состояние в твердом теле можно моделировать в кластерном приближении. В этом случае одноэлектронную орбиталь раскладывают по базису атомных орбиталей, локализованных на атомах кластера. Кластерные методы описывают электронную структуру как набор дискретных уровней энергии сравнительно небольшой группы атомов, выбранных в кристалле в качестве кластера. Эти методы достаточно просты и применимы к соединениям различного состава с разными кристаллическими структурами. Кластерные методы используются для расчета электронных состояний в разупорядоченных твердых телах, содержащих дефекты разного типа. Недостатком кластерных методов является трудность описания кристаллов с широкими зонами. Кроме того, применение кластерных методов сталкивается с проблемой определения граничных условий или учета окружения кластера в кристаллической решетке.

Согласно современным представлениям, в нестехиометрических соединениях внедрения  $\text{MX}_y$  реализуется комбинированный ковалентно-металлически-ионный тип химической связи [25, 29, 38, 42, 43]. Это соответствует такой особенности нестехиометрических соединений как сочетание основных признаков металлов (простая структура; большие тепло- и электропроводность, убывающие с температурой) и ковалентных соединений (большая твердость; малая пластичность). Детальный обзор зонной структуры карбидов и нитридов переходных металлов выполнен автором [62].

Авторы работ [38, 42, 43] проанализировали результаты многочисленных расчетов, выполненных зонными и кластерными методами, и сформулировали закономерности строения валентной зоны нестехиометрических соединений внедрения  $\text{MX}_y$  со структурой типа  $B1$ . Согласно работам [38, 42, 43], валентная зона включает три полосы: низкоэнергетическую  $2s(\text{X})$ -полосу, содержащую малые вклады  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояний металла; основную валентно-связующую полосу, образованную сильным смешиванием волновых  $2p(\text{X})$ - и  $d(\text{M})$ -функций; высокоэнергетическую частично заполненную полосу проводимости, сформированную преимущественно  $d(\text{M})$ -функциями с примесью  $2p(\text{X})$ -,  $p(\text{M})$ - и  $s(\text{M})$ -функций. При переходе от карбидов к нитридам и оксидам низкоэнергетическая  $2s(\text{X})$ -полоса, основная гибридная  $2p(\text{X})$ - $d(\text{M})$ -полоса и высокоэнергетическая делокализованная  $d$ ,  $s(\text{M})$ -полоса сужаются и смещаются в область меньших энергий. Перераспределение отдельных атомных состояний в нестехиометрических соединениях приводит к частичному переносу заряда между атомами металла и неметалла. Это обуславливает ионную составляющую химической связи. Результаты рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии, а также большинства теоретических расчетов указывают на перенос электронов от металла к неметаллу. В ряду карбид–нитрид–оксид величина



переносимого заряда несколько возрастает. Это приводит к повышению ионной составляющей химической связи.

Впервые о существенном изменении электронно-энергетического спектра карбидов и появлении в нем локальных пиков вследствие образования вакансий в подрешетке углерода заявили авторы работ [63, 64]. Образование вакансий в неметаллической подрешетке обсуждаемых соединений приводит к увеличению ширины и заселенности  $d$ -полосы металла, сужению  $2p(X)$ -полосы и уменьшению локализованного на атомах заряда. Одновременно в полосе проводимости ниже уровня Ферми появляется дополнительный вакансионный пик плотности электронных состояний. В целом такие изменения электронно-энергетического спектра можно интерпретировать как усиление взаимодействий металл–металл при одновременном ослаблении ковалентной и ионных составляющих связей металл–неметалл.

Достаточно подробно влияние структурных вакансий на электронное строение карбида и нитрида титана рассмотрено в работах [65, 66], детальный анализ изменения электронного спектра при увеличении содержания структурных вакансий в карбидах и нитридах титана, ванадия, циркония и ниобия выполнили авторы работ [67, 68]. Зонная структура карбидов и нитридов в работах [67, 68] рассчитана методом Корринги–Кона–Ростока в приближении когерентного потенциала (ККР–КП). Расчет зонной структуры кубических карбидов,  $TiC_y$ ,  $ZrC_y$ ,  $VC_y$ ,  $NbC_y$  и нитридов,  $TiN_y$ ,  $ZrN_y$ ,  $VN_y$ ,  $NbN_y$ , выполненный [67, 68] во всей области гомогенности этих соединений, показал, что при отклонении состава этих карбидов  $MC_y$  или нитридов  $MN_y$  от стехиометрии вид распределения плотности электронных состояний  $N(E)$  меняется аналогичным образом — кривая  $N(E)$  становится менее структурированной и все пики постепенно сглаживаются (рис. 3.13–3.20).

В первую очередь уменьшается степень заполнения гибридной  $M-C$  ( $M-N$ ) полосы и снижается интенсивность пиков, в которые основной вклад вносят  $p$ -электроны неметалла. Вблизи минимума плотности состояний между  $M-C$  ( $M-N$ ) и  $M-M$  полосами, т. е. между полосами  $p-d$ - и  $d$ -состояний, появляются вакансионные пики, заполняемые в основном электронами, высвобождающимися из связей  $M-C$  ( $M-N$ ). Отклонение от стехиометрии и появление вакансий в наименьшей степени влияет на высокоэнергетические пики, расположенные выше уровня Ферми, т. е. на полосу проводимости, имеющую преимущественно металлический характер. Уровень Ферми при отклонении состава карбида или нитрида от стехиометрии незначительно смещается в область меньших энергий (в случае  $ZrC_y$  энергия  $E_F$  почти постоянна), где расположены вакансионные пики, и плотность состояний  $N(E_F)$  для  $TiC_y$ ,  $TiN_y$ ,  $ZrC_y$ ,  $ZrN_y$  увеличивается, для  $VC_y$  и  $NbC_y$  сначала уменьшается, а затем растет; для  $VN_y$  и  $NbN_y$  плотность состояний  $N(E_F)$  уменьшается (см. рис. 3.13–3.20). Привлекательной стороной результатов расчета зонной структуры карбидов  $MC_y$  и нитридов  $MN_y$  [67, 68] и, в особенности, найденных зависимостей плотности электронных состояний  $N(E_F)$  на уровне Ферми от состава нестехиометрических соединений является их хорошее качественное согласие с экспериментальными концентрационными зависимостями тех физических свойств, которые определяются электронной подсистемой — например, с концентрационными зависимостями магнитной восприимчивости  $\chi(y)$  (подробно это описано в п. 11.5).

Кратко рассмотрим результаты расчетов электронных энергетических спектров гексагональных и кубических карбидов вольфрама  $W_2C$  и  $WC$ , выполненных в работах [69–75].

Авторы работы [69] рассчитали электронную структуру гексагонального карбида вольфрама  $WC$  несамосогласованным методом присоединенных плоских волн ППВ (APW). Более корректное исследование зонной структуры объемного (bulk) гексагонального карбида  $WC$ , а также зонной структуры поверхности этого карбида

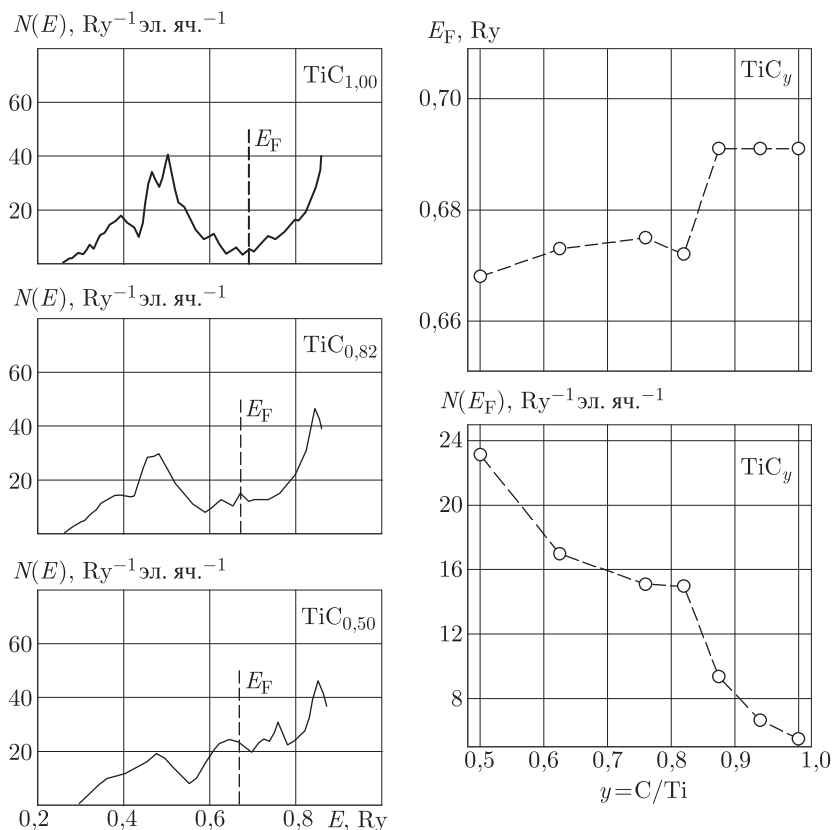


Рис. 3.13. Полная плотность электронных состояний  $N(E)$  карбидов титана  $\text{TiC}_{1,00}$ ,  $\text{TiC}_{0,82}$ ,  $\text{TiC}_{0,5}$  и зависимости энергии Ферми  $E_F$  и плотности состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , от состава карбида  $\text{TiC}_y$  [67]

проведено самосогласованным линейным методом присоединенных плоских волн ЛППВ (LAPW) в работе [70]. Рассчитанная в работе [70] кривая плотности электронных состояний объемного гексагонального карбида WC показана на рис. 3.21 а. Уровень Ферми расположен вблизи минимума кривой и плотность электронных состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , для карбида WC сравнительно невелика и составляет  $\sim 0,34 \text{ эВ}^{-1}$  ( $\sim 4,6 \text{ Ry}^{-1}$ ) в расчете на элементарную ячейку. Согласно работе [70], поверхность Ферми гексагонального WC имеет вблизи точек  $K$  и  $L$  зоны Бриллюэна малые дырочные и электронные карманы.

Авторы работы [71] рассчитали электронную структуру гексагонального карбида WC псевдопотенциальным методом локальных орбиталей. Полученная кривая плотности электронных состояний представлена на рис. 3.21 б (в работе [71] рассчитана спиновая плотность состояний  $N_{\text{sp}}(E)$ ; для удобства сравнения с результатами [70] на рис. 3.21 б вместо спиновой показана электронная плотность состояний  $N(E) = 2N_{\text{sp}}(E)$ ). Как видно, кривые плотности состояний гексагонального карбида WC [70, 71] достаточно хорошо согласуются между собой. Согласно работе [71] уровень Ферми, как и в расчете [70], расположен в явно выраженном минимуме плотности состояний, величина  $N(E_F)$  равна  $\sim 0,3 \text{ эВ}^{-1}$  в расчете на элементарную ячейку.

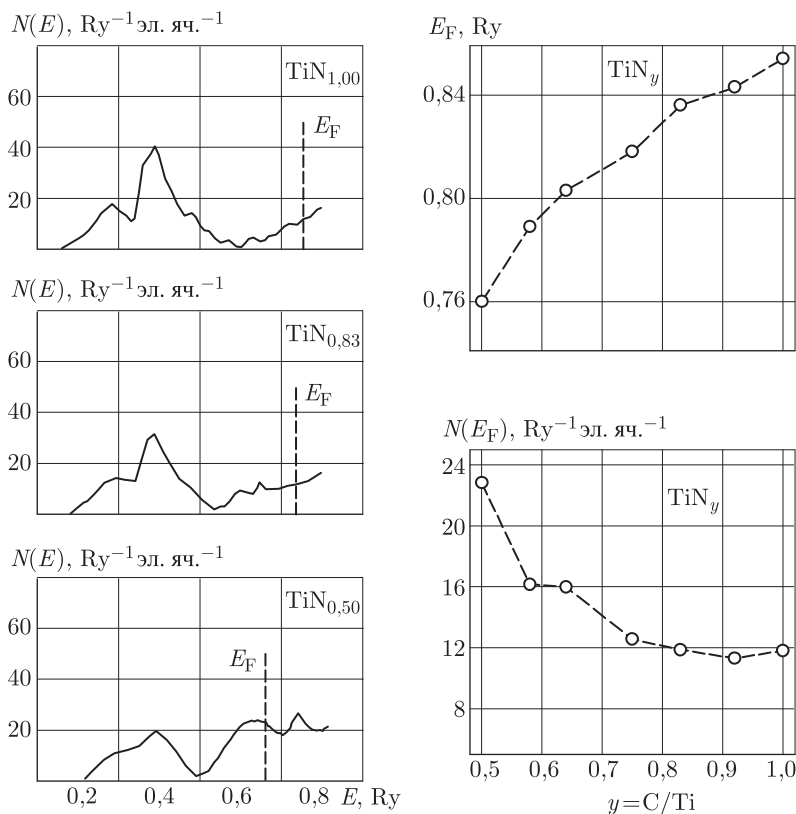


Рис. 3.14. Изменение полной плотности электронных состояний  $N(E)$ , энергии Ферми  $E_F$  и плотности состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , в зависимости от состава нитрида титана  $\text{TiN}_y$  [67]

По мнению авторов работ [70, 71], высокая стабильность гексагонального карбида  $\text{WC}$  обусловлена именно малой плотностью электронных состояний на уровне Ферми. Авторы работы [71] считают, что низкая температура перехода этого карбида в сверхпроводящее состояние (около 1,3 K [76]) также объясняется малой величиной  $N(E_F)$ .

В работе [72] линейным методом muffin-tin-орбиталей в приближении атомной сферы ЛМТО-ПАС (LMTO-ASA) вычислены плотности состояний не только для высшего гексагонального карбида вольфрама  $\text{WC}$ , но также для низшего гексагонального карбида  $\text{W}_2\text{C}$  и для кубического (со структурой  $B1$ ) монокарбида  $\text{WC}$  (как показано в п. 3.2, к настоящему времени экспериментально обнаружен нестехиометрический кубический карбид  $\text{WC}_y$  с  $y \leq 0,82$ , хотя по данным [61] верхняя граница области гомогенности кубического карбида вольфрама доходит до  $\text{WC}_{1,0}$ ). Рассчитанные кривые  $N(E)$  показаны на рис. 3.22.

Кривая плотности электронных состояний  $N(E)$  гексагонального карбида  $\text{WC}$  [72] (рис. 3.22a) отличается от кривых  $N(E)$  этого же карбида (см. рис. 3.21), рассчитанных в работах [70, 71], прежде всего положением уровня Ферми. Согласно работам [70, 71], уровень Ферми лежит в минимуме кривой  $N(E)$  между валентно-связующей и высокоэнергетической металлической полосами, поэтому плотность

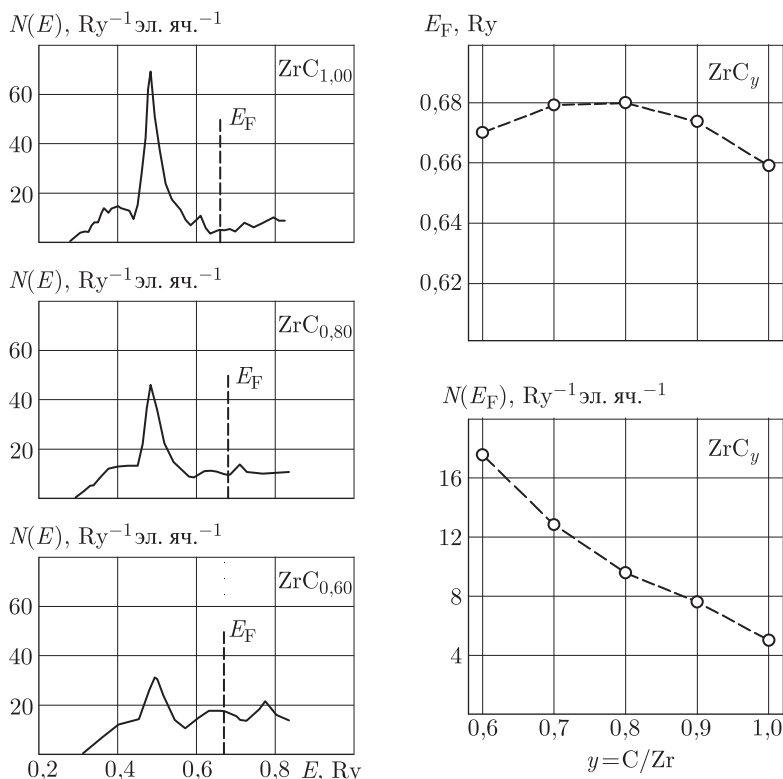


Рис. 3.15. Полная плотность электронных состояний  $N(E)$  карбидов циркония,  $\text{ZrC}_{1.0}$ ,  $\text{ZrC}_{0.80}$ ,  $\text{ZrC}_{0.60}$ , и зависимости энергии Ферми  $E_F$  и плотности состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , от состава карбида  $\text{ZrC}_y$  [68]

состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  невелика и составляет не более  $0,35 \text{ эВ}^{-1}$  ( $4,6 \text{ Ry}^{-1}$ ) в расчете на элементарную ячейку. По расчету [72] в гексагональном карбиде WC уровень Ферми расположен в полосе, сформированной в основном  $5d(W)$ -состояниями, и плотность  $N(E_F) = 0,78 \text{ эВ}^{-1}$  ( $10,6 \text{ Ry}^{-1}$ ), т.е. почти вдвое больше, чем следует из расчетов [70, 71]. Несколько позднее авторы работы [72] опубликовали статью [73], в которой для гексагонального карбида WC приведена другая кривая  $N(E)$ , более близкая к рассчитанным в работах [70, 71], и с другим положением уровня Ферми вблизи минимума  $N(E)$  в области перекрывания валентно-связующей и металлической полос. Величина  $N(E_F)$  для гексагонального карбида WC в работе [73] тоже меньше, чем в [72].

Кривая плотности электронных состояний для кубического карбида WC (рис. 3.22 б) в целом подобна кривым плотности состояний кубических карбидов MC других переходных металлов ( $M = \text{Ti, Zr, Nb, Ta}$ ) и содержит низкоэнергетическую  $2s(C)$ -полосу с малыми вкладами  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояний вольфрама, основную валентно-связующую полосу, образованную гибридизацией  $2p(C)$ - и  $5d(W)$ -состояний, а также высокоэнергетическую полосу, сформированную в основном  $5d$ -состояниями вольфрама с примесью  $6s(W)$ -состояний. По сравнению с кривой  $N(E)$  карбида тантала TaC (ближайшего к карбиду вольфрама типичного нестехиометрического

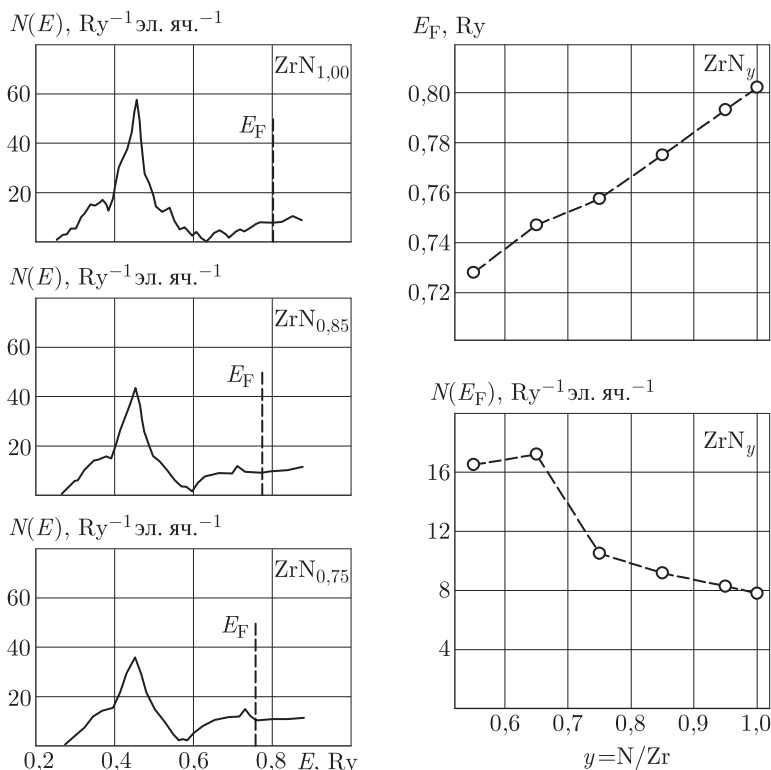


Рис. 3.16. Полная плотность электронных состояний  $N(E)$  нитридов циркония,  $\text{ZrN}_{1.0}$ ,  $\text{ZrN}_{0.85}$ ,  $\text{ZrN}_{0.75}$ , и зависимости энергии Ферми  $E_F$  и плотности состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , от состава нитрида  $\text{ZrN}_y$  [68]

карбида) полосы  $2s(\text{C})$  и  $2p(\text{C})$ - $5d(\text{W})$  кубического карбида вольфрама несколько уширены вследствие меньшего периода кристаллической решетки  $\text{WC}$ .

Зонная структура  $\text{W}_2\text{C}$ , как отмечено в работе [72], по своему строению занимает промежуточное положение между зонными структурами металлического ОЦК вольфрама  $\text{W}$  и гексагонального монокарбида  $\text{WC}$ . Основное отличие кривой плотности состояний низшего гексагонального карбида  $\text{W}_2\text{C}$  (рис. 3.22 *в*) от кривых  $N(E)$  гексагонального и кубического монокарбидов  $\text{WC}$  (рис. 3.22 *а, б*) состоит в том, что полосы  $\text{W}_2\text{C}$  более узкие, вследствие чего плотность состояний в гибридной валентно-связующей и в металлической  $5d(\text{W})$ -полосе значительно выше, чем для монокарбидов  $\text{WC}$ . Плотность электронных состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , для карбида  $\text{W}_2\text{C}$  также выше, чем для высших гексагонального и кубического карбидов вольфрама  $\text{WC}$ : вычисленные авторами [72] значения  $N(E_F)$  гексагонального карбида  $\text{WC}$ , кубического карбида  $\text{WC}$  и низшего гексагонального карбида  $\text{W}_2\text{C}$  в расчете на элементарную ячейку равны 10,6, 11,7 и 29,5  $\text{Ry}^{-1}$  (или 0,78, 0,86 и 2,17  $\text{эВ}^{-1}$ ), соответственно.

Используя результаты расчета зонной структуры карбидов вольфрама, авторы работы [72] вычислили для них также параметры решетки, модуль всестороннего сжатия  $B$  (другое общепринятое обозначение —  $K$ ) и температуру Дебая  $\theta_D$ . Согласно работе [72], модуль упругости гексагонального карбида  $\text{WC}$  равен 655 ГПа

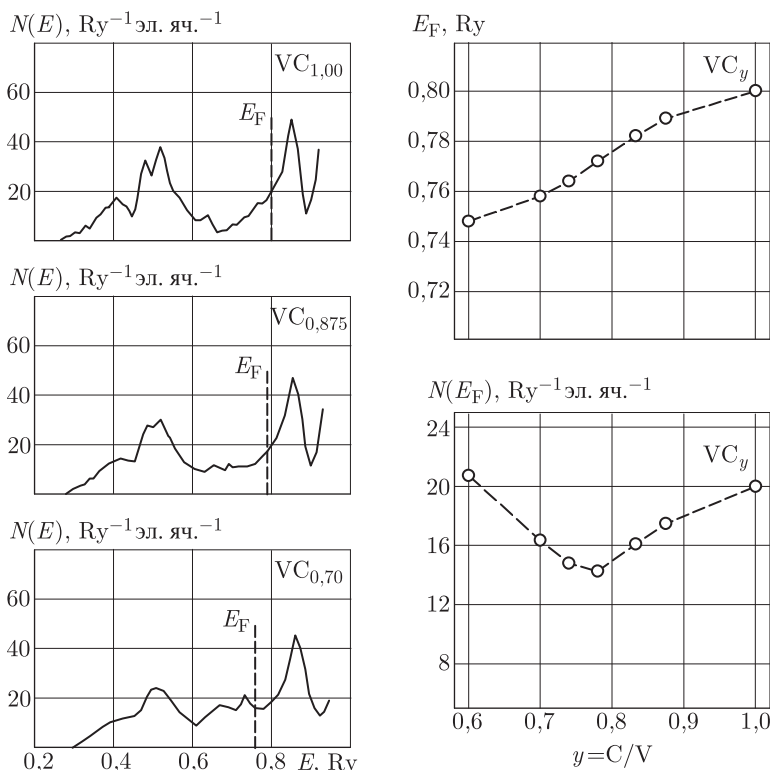


Рис. 3.17. Изменение полной плотности электронных состояний  $N(E)$ , энергии Ферми  $E_F$  и плотности состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , в зависимости от состава карбида ванадия  $VC_y$  [67]

(6,55 Мбар) и значительно больше, чем модуль упругости  $B = 490$  ГПа низшего карбида  $W_2C$ , что качественно согласуется с экспериментальными данными. В работе [73] те же авторы приводят для гексагонального карбида  $WC$  другое рассчитанное значение  $B = 699$  ГПа. Эти значения модуля упругости  $B$  на 60–70 % больше, чем величина  $B = 413$  ГПа (4,13 Мбар), полученная в расчете [70]. Наименьший модуль всестороннего сжатия, равный 375 ГПа, получен в работе [72] для кубического карбида  $WC$ , а рассчитанный для него же период решетки  $a_{B1}$  равен 7,98 ат. ед. или 0,422 нм. По мнению [42, 43, 72, 74], малый модуль упругости кубического карбида  $WC$  обусловлен метастабильностью этого соединения: энергия валентных электронов в кубическом карбиде  $WC$  на  $\sim 0,9$  Ry ( $\sim 12,2$  эВ) выше, чем для гексагонального карбида  $WC$ .

Авторы работы [77] в облученном гексагональном карбиде  $WC$  методом времени жизни позитронов обнаружили вакансии в углеродной и металлической подрешетках. С учетом этого экспериментального результата авторы работы [75] попытались выявить влияние металлических и углеродных вакансий на зонную структуру  $WC$ . Расчет [75] выполнен самосогласованным неэмпирическим полнопотенциальным методом ЛМТО-ПП. Для моделирования стехиометрического и дефектных карбидов использовали сверхъячейку, содержащую по восемь узлов подрешеток вольфрама и углерода, состав сверхъячеек был  $W_8C_8$  ( $WC$ ),  $W_8C_7$  ( $WC_{0,875}$ ) и  $W_7C_8$  ( $W_{0,875}C$ ).

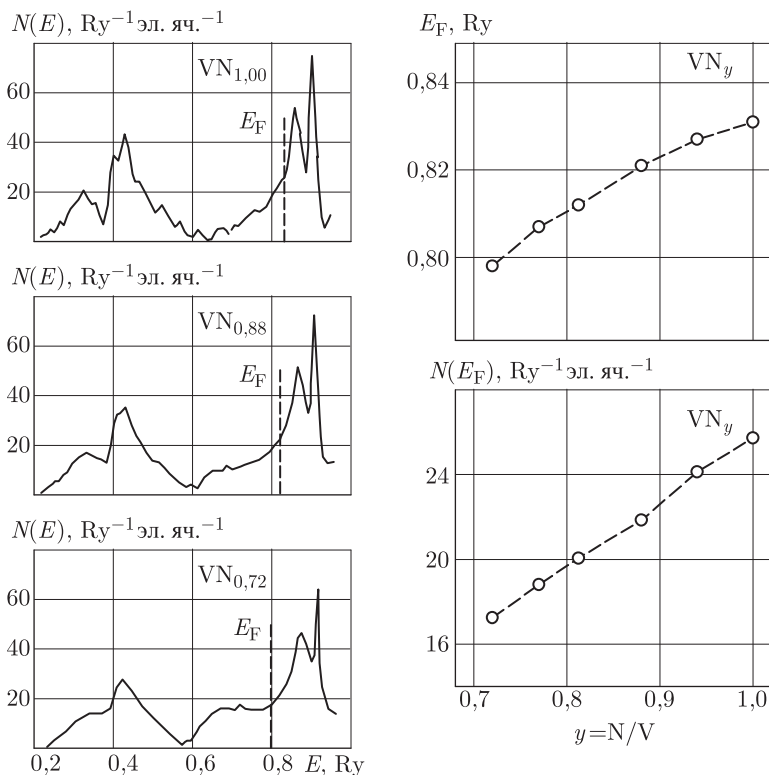


Рис. 3.18. Полная плотность электронных состояний  $N(E)$  нитридов ванадия,  $VN_{1,00}$ ,  $VN_{0,88}$ ,  $VN_{0,72}$ , и зависимости энергии Ферми  $E_F$  и плотности состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , от состава нитрида  $VN_y$  [67]

Рассчитанная полная плотность электронных состояний карбидов вольфрама показана на рис. 3.23. В соответствии с предшествующими расчетами [70–74] валентная зона гексагонального стехиометрического карбида  $WC$  состоит из двух подполос, разделенных запрещенной щелью. Нижняя подполоса  $A$  в основном сформирована  $2s(C)$ -состояниями, а более высокоэнергетическая подполоса  $B$  является гибридной и образована  $2p(C)$ - $5d(W)$ -состояниями. Уровень Ферми ( $E_F = 25,3$  эВ,  $N(E_F) = 0,23$  эВ $^{-1}$ яч. $^{-1}$ ) расположен вблизи минимума кривой плотности состояний (рис. 3.23 а). Введение углеродной вакансии привело к появлению чуть выше уровня Ферми вакансионного пика  $C$ , к росту  $N(E_F)$  до  $0,61$  эВ $^{-1}$ яч. $^{-1}$  и к формированию более тонкой структуры полосы  $B$  (рис. 3.23 б). Наличие вакансии в подрешетке вольфрама также приводит к появлению вблизи уровня Ферми небольшого вакансионного пика и росту  $N(E_F)$  до  $0,69$  эВ $^{-1}$ яч. $^{-1}$  (рис. 3.23 в). Введение как углеродной, так и металлической вакансии сопровождается уменьшением энергии Ферми  $E_F$  до  $25,0$  и  $22,0$  эВ, соответственно. Распределение электронной плотности в сферах вольфрамовой и углеродной вакансий и заряд вакансий ( $q_{\square C} = 0,67e$ ,  $q_{\square W} = 0,51e$ ), рассчитанные в работе [75], качественно согласуются с временем жизни позитронов [77] в этих вакансиях: заряд углеродной вакансии больше, а время жизни позитронов в ней меньше, чем в вакансии подрешетки вольфрама ( $\tau_{\square C} = 136$  пс и  $\tau_{\square W} = 175$  пс).

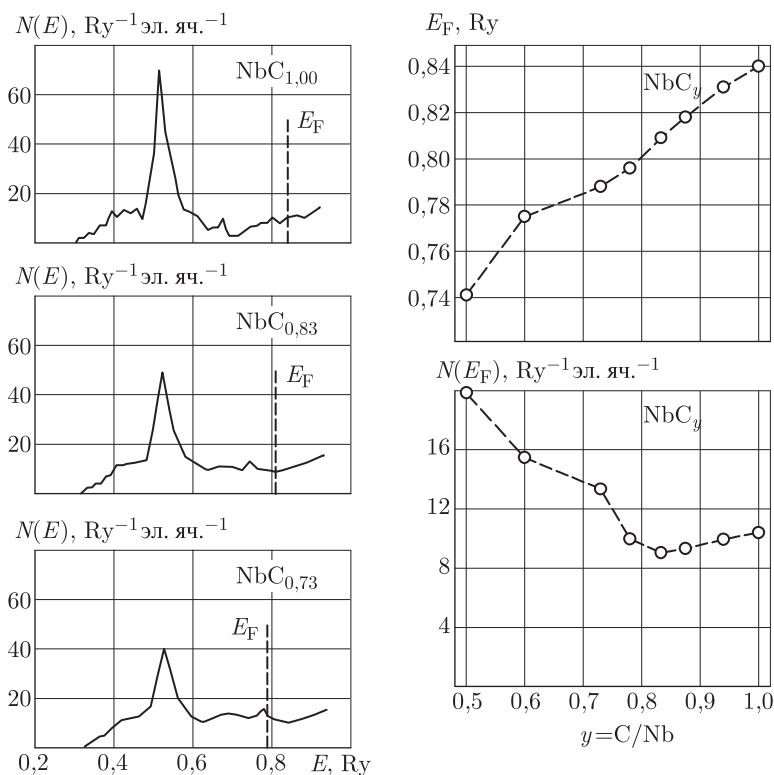


Рис. 3.19. Полная плотность электронных состояний  $N(E)$  карбидов ниобия,  $\text{NbC}_{1.0}$ ,  $\text{NbC}_{0.83}$ ,  $\text{NbC}_{0.73}$ , и зависимости энергии Ферми  $E_F$  и плотности состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , от состава карбида  $\text{NbC}_y$  [68]

В целом по результатам расчетов [69–75] зонная структура карбидов вольфрама в основных чертах сходна и включает три основных полосы — низкоэнергетическую  $2s(\text{C})$ -полосу, основную гибридную валентно-связующую полосу  $2p(\text{C})$ - $5d(\text{W})$  и высокоэнергетическую полосу, сформированную в основном  $5d$ -состояниями вольфрама.

Особенности электронного строения и химической связи в тройных нестехиометрических соединениях внедрения рассмотрены авторами [78].

В последние годы в изучении электронного строения неупорядоченных нестехиометрических соединений внедрения достигнуты заметные успехи, однако полностью эта задача еще не решена. Дело в том, что все теоретические расчеты электронной структуры неупорядоченных нестехиометрических соединений выполнены для основного состояния, т. е. для состояния при 0 К. Однако неупорядоченное состояние нестехиометрических соединений стабильно лишь при высоких температурах  $T > 1300$  К, тогда как при низких температурах в термодинамическом равновесии находятся упорядоченные фазы нестехиометрических соединений. Ясно, что в теоретических расчетах основного состояния электронной структуры необходимо учитывать степень порядка в распределении атомов и вакансий по кристаллической решетке нестехиометрического соединения. Тем не менее до настоящего времени теоретические расчеты электронного энергетического спектра, учитывающие упорядочение



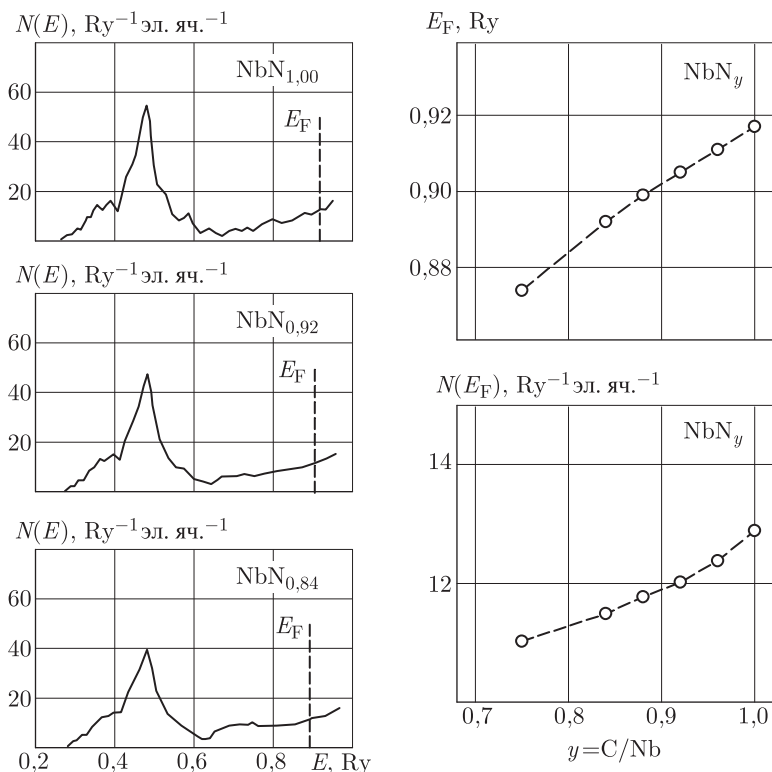


Рис. 3.20. Изменение полной плотности электронных состояний  $N(E)$ , энергии Ферми  $E_F$  и плотности состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , в зависимости от состава нитрида ниобия  $\text{NbN}_y$  [68]

нестехиометрических соединений, достаточно редки. В их числе можно упомянуть расчеты электронной структуры упорядоченного нитрида циркония  $\text{Zr}_3\text{N}_4$  ( $\text{Zr}_{0,75}\text{N}$ ) с дефектной металлической подрешеткой [79] и упорядоченных карбида и нитрида титана  $\text{Ti}_4\text{C}_3$  ( $\text{TiC}_{0,75}$ ) и  $\text{Ti}_4\text{N}_3$  ( $\text{TiN}_{0,75}$ ) [65, 66]. Следует отметить, что реально такие упорядоченные фазы не существуют. Кроме того, в работах [80, 81] была предпринята попытка рассчитать энергию упорядочения карбидов и нитридов переходных металлов, исходя из электронной структуры этих соединений в неупорядоченном состоянии. Полученные результаты по энергиям парных взаимодействий в неметаллической подрешетке были использованы для предсказания возможного типа упорядочения.

Таким образом, при расчете основного состояния электронной подсистемы нестехиометрических соединений нужно рассматривать равновесное, т. е. упорядоченное состояние этих соединений. Расчеты электронной структуры неупорядоченных нестехиометрических соединений нужно выполнять с учетом термического возбуждения, т. е. для  $T > 0 \text{ K}$ .

Конечной целью квантовохимических расчетов электронной структуры твердого тела является теоретическое объяснение различных макроскопических свойств на основе атомных и электронных представлений. В общем случае решение этой задачи распадается на два этапа. Первый этап связан с определением электронного

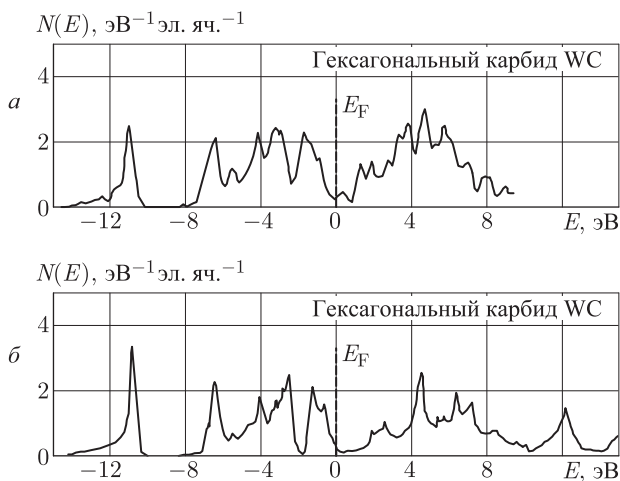


Рис. 3.21. Кривые полной плотности электронных состояний  $N(E)$  для гексагонального (пр. гр.  $P\bar{6}m2$ ) карбида вольфрама WC:  $a$  — расчет [70],  $b$  — расчет [71] (для удобства сравнения приведенная в работе [71] спиновая плотность состояний  $N_{sp}(E)$  пересчитана и представлена на этом рисунке как электронная плотность состояний  $N(E) = 2N_{sp}(E)$ )

энергетического спектра соединения в адиабатическом приближении, когда предполагается, что ядра (ионные остовы) неподвижны. На втором этапе для рассмотрения равновесных свойств нужно найти статистическую сумму для всех допустимых положений ядер и термодинамический потенциал кристалла как функцию независимых термодинамических переменных. В современной квантовой химии нестехиометрических соединений разными методами решается только первая часть задачи, что само по себе приводит к ограниченности и неполноте полученных результатов.

Рассмотрим также, насколько применимо адиабатическое приближение к нестехиометрическим соединениям. Основной критерий адиабатичности — отсутствие в электронном спектре возбуждений с энергией, близкой к энергии колебаний ядер  $\hbar\omega$  ( $\omega = \langle v_{nucl} \rangle / \Delta R$  — частота колебаний ядер;  $\langle v_{nucl} \rangle$  — средняя скорость колебаний;  $\Delta R$  — смещение ядер), т. е.

$$\hbar\omega = \hbar\langle v_{nucl} \rangle / \Delta R \ll \Delta E_e, \quad (3.21)$$

где  $\Delta E_e$  — энергия возбуждения или энергетическая щель между энергией внешних (валентных) электронов в основном состоянии и энергией первого возбужденного уровня. Для веществ с металлической проводимостью, к которым относятся нестехиометрические карбиды и нитриды, этот критерий не выполняется, так как вблизи поверхности Ферми возможны электронные переходы со сколь угодно малой энергией возбуждения и энергетический спектр не имеет щели, т. е.  $\Delta E_e = 0$ . Это означает, что при описании нестехиометрических соединений для улучшения электронного энергетического спектра, полученного в статической решетке, нужно учесть электрон-фононное возбуждение, которое приводит к перенормировке электронов на уровне Ферми. Существующие теоретические расчеты электронной структуры нестехиометрических соединений внедрения этого не учитывают.

Таким образом, при описании нестехиометрических соединений методами квантовой химии гамильтониан системы должен включать не только кинетическую энергию электронов и потенциальные энергии межэлектронных взаимодействий

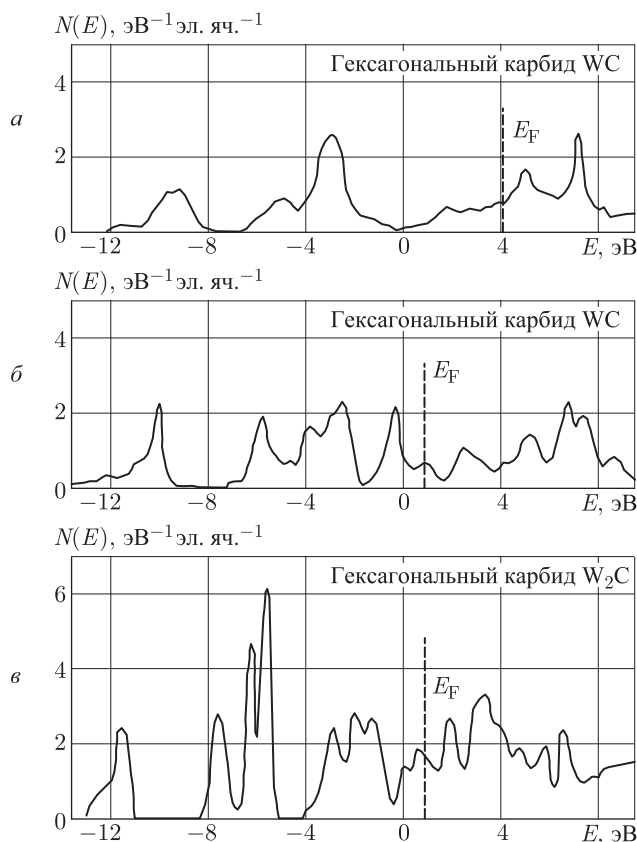


Рис. 3.22. Кривые плотности электронных состояний  $N(E)$  карбидов вольфрама [72]: *а* — гексагональный (пр. гр.  $P\bar{6}m2$ ) монокристалл WC, *б* — кубический (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , структура типа  $B1$ ) монокристалл WC, *в* — низший гексагональный (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) карбид  $W_2C$

и взаимодействий между электронами и ядрами (ионными остовами), но также кинетическую энергию ядер (остовов) и потенциальную энергию взаимодействия ядер. Кроме того, особым образом должно учитываться термическое возбуждение системы. Последнее особенно важно при описании неупорядоченных нестехиометрических соединений.

### § 3.4. Границы структурной устойчивости

Большинство неупорядоченных нестехиометрических карбидов и нитридов  $MX_y$  переходных металлов IV и V групп имеют структуру типа  $B1$  и обладают широкими областями гомогенности (см. табл. 3.3). В этих соединениях атомы металла образуют металлическую ГЦК подрешетку, в октаэдрических междоузлиях которой размещаются неметаллические атомы внедрения. В зависимости от состава соединения  $MX_y \equiv MX_{1-z}$  атомы внедрения могут заполнить все октаэдрические междоузлия или только их часть. Таким образом, октаэдрические междоузлия являются позициями неметаллической ГЦК подрешетки, в узлах которой могут находиться атомы

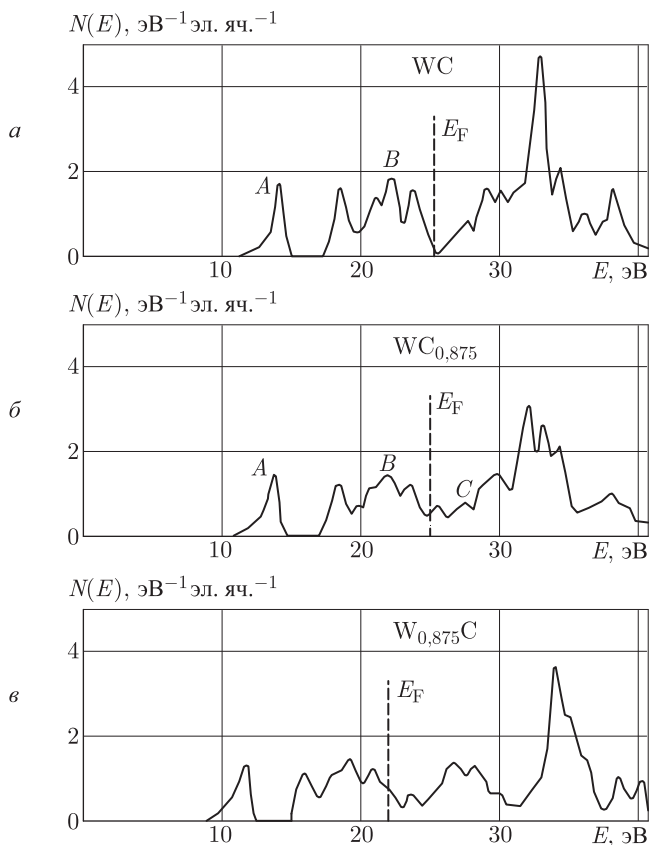


Рис. 3.23. Влияние вакансий на полную плотность электронных состояний  $N(E)$  гексагонального карбида вольфрама [75]: а — стехиометрический карбид WC, б — карбид  $\text{WC}_{0.875}$  ( $\text{W}_8\text{C}_7$ ) с углеродными вакансиями, в — карбид  $\text{W}_{0.875}\text{C}$  ( $\text{W}_7\text{C}_8$ ) с вакансиями в подрешетке вольфрама

внедрения или вакансии. Сохранение типа кристаллической структуры нестехиометрического неупорядоченного соединения при изменении концентрации структурных вакансий обуславливает наличие области гомогенности.

Верхней границей области гомогенности нестехиометрических соединений является, как правило, соединение стехиометрического состава ( $\text{MX}_{1.0}$ ,  $\text{M}_5\text{Si}_3\text{X}_{1.0}$  и т. д.), в кристаллической структуре которого все октаэдрические междоузлия заполнены атомами внедрения. Исключением является кубический карбид ванадия, верхней границей области гомогенности которого служит карбид  $\text{VC}_{0.875}$ . Положение нижней границы области гомогенности для каждого нестехиометрического соединения индивидуально. В двойных кубических карбидах и нитридах концентрация структурных вакансий вблизи нижней границы области гомогенности составляет от 30 до 50 ат. % и более.

Изменение состава неупорядоченных кубических карбидов и нитридов  $\text{MX}_y$  от верхней до нижней границы области гомогенности, т. е. рост концентрации структурных вакансий, сопровождается уменьшением периода кристаллической решетки  $a_{B1}$  (слабый максимум зависимости  $a_{B1}(y)$  наблюдается для карбидов  $\text{TiC}_y$ ,  $\text{ZrC}_y$  и  $\text{HfC}_y$  при  $y > 0,9$ ).

В карбидах со структурой  $B1$  каждый атом металла находится в октаэдрическом окружении шести узлов неметаллической подрешетки, а каждый узел неметаллической подрешетки окружен шестью атомами металла (рис. 3.6). Наличие одной или нескольких структурных вакансий в ближайшем окружении атома металла приводит к его статическим смещениям из-за асимметрии общего воздействия ближайших соседей. Обсудим, в каком направлении могут смещаться атомы металла, чтобы обеспечить наблюдаемое уменьшение периода решетки карбидов  $MC_y$  при увеличении концентрации структурных вакансий.

Если атомы металла смещаются к вакансиям, то сжатию вакантных октаэдрических междоузлий  $\square M_6$  будут препятствовать  $M-C$  взаимодействия в соседних заполненных октаэдрах  $CM_6$ . Рост концентрации вакантных междоузлий, имеющих меньший линейный размер по сравнению с заполненными октаэдрическими междоузлиями, будет сопровождаться уменьшением периода  $a_{B1}$ , если создаваемые вакансией статические смещения атомов металла монотонно уменьшаются и асимптотически стремятся к нулю при увеличении расстояния от вакансии. Уменьшение периода решетки будет происходить даже в том случае, если создаваемые вакансией возмущения распространяются только на первую координационную сферу. Однако в этом случае нельзя объяснить появление слабого максимума на зависимостях  $a_{B1}(y)$  периода решетки от состава карбидов титана, циркония и гафния.

Если ближайшие к вакансии атомы металла смещаются от нее, то для уменьшения периода атомы металла, образующие следующую координационную сферу вакансии, должны смещаться в противоположном направлении, т.е. к вакансии. Таким образом, создаваемое вакансией поле возмущений должно распространяться не менее чем на две координационные сферы атомов металла. В этом случае затухание возмущений с увеличением расстояния от вакансии представляет собой осцилляции Фриделя. Судя по оценкам [79–83], в карбидах  $MC_y$  эффективный радиус возмущения превышает период элементарной ячейки и возмущение распространяется более чем на две координационные сферы. Пока концентрация вакансий мала и создаваемые ими в решетке области возмущений не перекрываются, рост концентрации вакансий сопровождается увеличением периода  $a_{B1}$ . Перекрывание областей возмущений приводит к взаимной компенсации статических атомных смещений, создаваемых соседними вакансиями, и уменьшению периода решетки. Таким образом, на зависимости  $a_{B1}(y)$  неупорядоченных нестехиометрических соединений  $MX_y$  должен наблюдаться максимум. Положение максимума зависит от величины эффективного радиуса возмущения вокруг вакансии. По-видимому, в карбидах переходных металлов V группы создаваемые вакансией возмущения являются более дальнедействующими и распространяются на большее число координационных сфер, чем в карбидах переходных металлов IV группы. В результате в карбидах  $M^{(V)}C_y$  перекрывание областей возмущений происходит при малой концентрации вакансий  $c_{\square} = 1 - y < 0,01$  и максимум зависимости  $a_{B1}(y)$  экспериментально не удастся наблюдать. В карбидах  $M^{(IV)}C_y$  эффективный радиус возмущений меньше, и максимум зависимости  $a_{B1}(y)$  наблюдается при концентрации вакансий  $c_{\square} = 1 - y \approx 0,05-0,07$ . Результаты [82–88] подтверждают, что в нестехиометрических карбидах атомные смещения осциллируют по направлению и величине и металлические атомы первой координационной сферы смещаются от вакансии. В главе 11 будет показано, что смещение атомов от вакансии в первой координационной сфере позволяет объяснить также рост периода базисной решетки нестехиометрических карбидов вследствие упорядочения.

Таким образом, появление структурных вакансий приводит к возникновению статических искажений кристаллической решетки. По-видимому, устойчивость структуры типа  $B1$  к образованию структурных вакансий обусловлена способностью

заполненных октаэдрических группировок  $\text{XM}_6$  удерживать систему упаковки металлических атомов, противодействуя возникающим вокруг вакансии напряжениям.

Очень долгое время в литературе имелись лишь качественные рассуждения относительно причин, определяющих положение нижней границы области гомогенности нестехиометрических соединений. Этот пробел заполнили работы [29, 89–91], в которых предложен количественный метод оценки предельной концентрации структурных вакансий, соответствующей нижней границе области гомогенности нестехиометрических соединений.

**Условие потери устойчивости кристаллической решетки при образовании структурных вакансий.** Рассмотрим неупорядоченное нестехиометрическое соединение  $\text{MX}_{1-z} \equiv \text{MX}_y$  со структурой типа  $B1$ . В неупорядоченном состоянии атомы неметалла и вакансии находятся в кристаллографически эквивалентных позициях и образуют в неметаллической подрешетке раствор замещения. Согласно многочисленным экспериментальным данным, зависимость периода решетки от состава нестехиометрических соединений (например, карбидов  $\text{MC}_y$ ) нелинейна и период  $a_{B1}$  уменьшается при приближении к нижней границе области гомогенности (рис. 3.24).

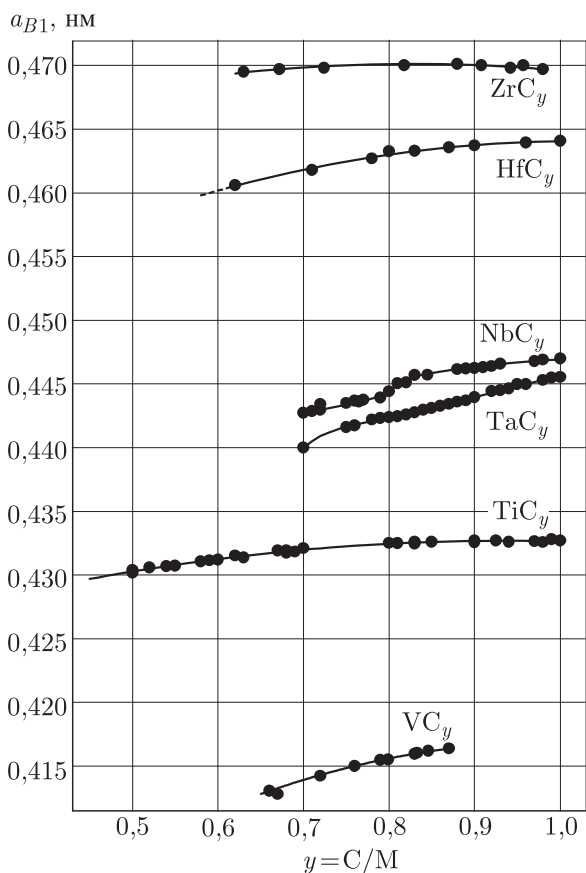


Рис. 3.24. Изменение периода кристаллической решетки  $a_{B1}$  в областях гомогенности неупорядоченных нестехиометрических карбидов  $\text{TiC}_y$ ,  $\text{ZrC}_y$ ,  $\text{HfC}_y$ ,  $\text{VC}_y$ ,  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$

Измеряемый дифракционными методами период решетки является результатом статистического усреднения размеров множества элементарных ячеек, поэтому для соединения  $\text{MX}_y$  со структурой типа B1, содержащего  $z = 1 - y$  вакансий, период  $a_{B1}$  можно представить в виде

$$a_{B1}(y) = 2[R_M^* + yR_X^* + (1 - y)R_\square], \quad (3.22)$$

где  $R_M^*$ ,  $R_X^*$  — атомные радиусы металла и неметалла в рассматриваемом соединении;  $R_\square$  — радиус вакансии (радиус незаполненного октаэдрического междоузлия). Рост перекрывания областей возмущений при увеличении содержания вакансий эквивалентен уменьшению радиуса вакансии  $R_\square$  при  $y \rightarrow y_c$  ( $y_c$  — относительное содержание неметаллических атомов на нижней границе области гомогенности соединения  $\text{MX}_y$ ). Если полагать, что атомный радиус металла  $R_M^*$  в области гомогенности соединения  $\text{MX}_y$  не меняется, то наблюдаемое изменение периода решетки карбидов (см. рис. 3.24) обусловлено уменьшением  $R_\square$ .

Предположим, что нижней границе области гомогенности соответствует некоторый минимальный радиус незаполненного октаэдрического междоузлия  $R_\square^{\min}$ , при котором локальные смещения атомов металла вокруг вакансии приводят к изменению типа ее ближайшего окружения, т. е.

$$R_\square^{\min} = \inf\{R_\square : z_c - z\}, \quad (3.23)$$

где  $z_c = 1 - y_c$  — критическая концентрация структурных вакансий, соответствующая нижней границе области гомогенности. Очевидно, для потери устойчивости всего кристалла концентрация вакансий, имеющих минимальный допустимый радиус  $R_\square^{\min}$ , должна быть достаточна для образования в неметаллической подрешетке непрерывного (бесконечного) вакансионного кластера, пронизывающего весь кристалл. В этом случае локальные смещения атомов металла, достаточные для изменения структуры, распространяются по всему объему кристалла и приведут к потере его устойчивости.

Таким образом, можно указать необходимое и достаточное условия, определяющие потерю устойчивости кристаллической решетки нестехиометрического соединения при образовании структурных вакансий, т. е. нижнюю границу области гомогенности. Необходимое условие потери устойчивости заключается в появлении структурных вакансий наименьшего допустимого размера  $R_\square^{\min}$ . Достаточным условием потери устойчивости является достижение такой концентрации вакансий с наименьшим размером  $R_\square^{\min}$ , при которой в кристалле образуется бесконечный вакансионный кластер.

Из этого ясно, что определение нижней границы области гомогенности нестехиометрического соединения сводится к определению величины  $R_\square^{\min}$  и расчету концентрации вакансий, достаточной для образования бесконечного вакансионного кластера.

Переход нижней границы области гомогенности нестехиометрического соединения сопровождается возникновением новой фазы с другой кристаллической структурой, т. е. является следствием бифуркационной неустойчивости неупорядоченной атомной решетки. Критические явления в неупорядоченных системах эффективно описывает теория протекания [92–94]. В обсуждаемом случае системой, к которой можно применить теорию протекания, является неупорядоченный раствор атомов внедрения и структурных вакансий в неметаллической подрешетке нестехиометрического соединения.

Рассмотрим неметаллическую подрешетку как граф  $G$  с множеством вершин  $\nu$ , которыми являются узлы неметаллической подрешетки. Состояние такой системы можно описать комбинацией двух чисел 1 и  $-1$  (значение  $-1$  соответствует



вакантному узлу, а значение 1 соответствует занятому узлу). В этом случае пространство конфигураций всей системы можно представить в виде  $S = \prod_{\nu} \{-1, 1\}$  [94].

Для неупорядоченного соединения  $MX_y \equiv MX_{1-z}$  каждый узел неметаллической подрешетки является свободным (вакантным) с некоторой вероятностью  $p = 1 - y \equiv z$ , при этом состояния всех узлов независимы. Будем называть вакансии, являющиеся ближайшими соседями в неметаллической подрешетке, связанными, а совокупность связанных вакансий — проводящим кластером  $W(\nu)$  узла  $\nu$ . Иначе говоря, проводящим кластером  $W(\nu)$  узла  $\nu$  является объединение всех узлов и ребер графа  $G$ , которые достижимы из узла  $\nu$  путем, проходящим только через вакантные узлы. Когда концентрация вакансий мала ( $z \ll 1$ ), они изолированы друг от друга. Действительно, в неметаллической ГЦК подрешетке с координационным числом 12 вероятность того, что данная вакансия является изолированной, равна  $P_1 = (1 - p)^{12} = (1 - z)^{12}$  и, при  $z \ll 1$ , близка к единице. Вероятность того, что произвольно выбранная вакансия не изолирована, равна  $P = 1 - (1 - z)^{12}$  и при  $z \ll 1$  близка к нулю.

С увеличением концентрации вакансий ( $0 < z < 1$ ) вероятность изоляции одной вакансии от другой быстро уменьшается и в неметаллической подрешетке образуются вакансионные кластеры  $W(\nu)$  разной величины. При некоторой концентрации  $z_c^*$  в системе образуется единый кластер, пронизывающий всю решетку. Такой кластер называют бесконечным. При дальнейшем росте концентрации вакансий  $z_c > z_c^*$ , как показано в работах [95, 96], в системе существуют две области значений параметра  $p = z$  с резко различающимся поведением системы: при  $p < p_c = z_c^*$  в системе нет вакансионных кластеров, тогда как при  $p \gg p_c = z_c^*$  с вероятностью 1 существует один бесконечный вакансионный кластер. В соответствии с этим критической вероятностью или порогом протекания называется величина

$$p_c = \sup\{p : \theta(p) = 0\} : \theta(p) = 0, \text{ при } p < p_c, \text{ и } \theta(p) \geq 0, \text{ при } p \geq p_c, \quad (3.24)$$

где  $\theta(p)$  — предел вероятности образования бесконечного кластера при заданной вероятности  $p$  и  $\nu \rightarrow \infty$ .

Оценка порога протекания в задаче касающихся сфер показала [97], что протекание возникает, когда доля объема системы, занимаемая всеми сферами, описанными вокруг свободных узлов, будет равна или превысит некоторое критическое значение  $f_c$ , не зависящее от типа решетки. Более того, экспериментальное определение порога протекания в задаче твердых сфер показало, что критическая доля объема  $f_c$  не зависит также и от соотношения радиусов сфер, заполняющих пространство решетки [93]. Для трехмерных систем  $f_c = 0,16$  [93], а критический объем, при котором возникает протекание по бесконечному кластеру, равен  $f_c V$ , где  $V$  — полный объем системы. Следовательно, бесконечный кластер образуется в том случае, если  $V_p \geq f_c V$  ( $V_p$  — объем сфер, описанных около свободных узлов).

В нестехиометрических соединениях  $MX_y$  неупорядоченной системой, в которой возможно образование бесконечного кластера, является неметаллическая подрешетка. Поскольку для нестехиометрических соединений  $V = V_M + V_X$  ( $V_M$ ,  $V_X$  — объемы металлической и неметаллической подрешеток, соответственно), то  $V_p \geq f_c V = f_c(V_M + V_X) = f_c V_M + f_c V_X$ . Отсюда следует, что для неметаллической подрешетки должно выполняться неравенство

$$V_{pX} \geq f_c V_X, \quad (3.26)$$

где  $V_{pX}$  — полный объем вакансий в неметаллической подрешетке. Объем неметаллической подрешетки кристалла со структурой типа  $B1$ , включающего  $N \gg 1$

элементарных ячеек с периодом  $a$  (3.22), равен

$$V_X = N[a(y)]^3[a(y) - 2R_M^*]^3 / \{[a(y) - 2R_M^*]^3 + (2R_M^*)^3\}. \quad (3.27)$$

Как было отмечено, решетка нестехиометрического соединения  $MX_y \equiv MX_{1-z}$  теряет устойчивость, если бесконечный вакансионный кластер образован вакансиями наименьшего допустимого размера. В этом случае

$$V_{pX} \geq z_c n N V_{\square}^{\min} \equiv (1 - y_c) n N V_{\square}^{\min}, \quad (3.28)$$

где  $n$  — число формульных единиц, приходящихся на одну элементарную ячейку ( $n = 4$  для структуры типа  $B1$ );  $V_{\square}^{\min} = 4\pi(R_{\square}^{\min})^3/3$  — минимальный допустимый объем вакансии. С учетом уравнений (3.26)–(3.28) условие потери устойчивости кристаллической решетки неупорядоченного нестехиометрического соединения  $MX_y \equiv MX_{1-z}$  можно записать в виде

$$(1 - y_c) n V_{\square}^{\min} \geq f_c [a(y)]^3 [a(y) - 2R_M^*]^3 / \{[a(y) - 2R_M^*]^3 + (2R_M^*)^3\}. \quad (3.29)$$

Неравенство (3.29) допускает решение относительно  $z_c = 1 - y_c$  — критической концентрации структурных вакансий, соответствующей нижней границе области гомогенности нестехиометрического соединения  $MX_y \equiv MX_{1-z}$ .

**Расчет положения нижней границы областей гомогенности кубических карбидов.** Рассчитаем положение нижней границы областей гомогенности кубических карбидов  $MC_y$  переходных металлов IV и V групп. Зависимость периода решетки от состава карбидов представим в виде полинома  $a(y) = \sum_{k=0}^m a_k y^k$ ; с учетом точности экспериментальных измерений для описания  $a(y)$  можно ограничиться полиномом второй степени. Приведенные в табл. 3.6 коэффициенты аппроксимирующих полиномов

Таблица 3.6. Критическая концентрация структурных вакансий  $z_c = 1 - y_c$  и положение нижней границы области гомогенности нестехиометрических карбидов  $MC_y$

Карбид $MC_y$	Коэффициенты полинома $a_{B1}(y) = a_0 + a_1 y + a_2 y^2$			$R_M^*$ , нм	$R_{\square}^{\min}$ , нм	$z_c = 1 - y_c$	Состав карбида $MC_y$ , соответствующий нижней границе области гомогенности	
	$a_0$ , нм	$a_1$ , нм	$a_2$ , нм				расчет	эксперимент
TiC <sub>y</sub>	0,42159	0,02370	−0,01266	0,1417	0,0587	0,462	TiC <sub>0,54</sub>	TiC <sub>0,48</sub> [28], TiC <sub>0,49</sub> [33]
ZrC <sub>y</sub>	0,45644	0,03339	−0,02018	0,1583	0,0656	0,355	ZrC <sub>0,64</sub>	ZrC <sub>0,62</sub> [101]
HfC <sub>y</sub>	0,44115	0,04494	−0,02203	0,1560	0,0646	0,360	HfC <sub>0,64</sub>	HfC <sub>0,56</sub> [28, 29], HfC <sub>0,60</sub> [33]
VC <sub>y</sub>	0,38285	0,06899	−0,03475	0,1322	0,0655	0,343	VC <sub>0,66</sub>	VC <sub>0,65</sub> [28, 29]
NbC <sub>y</sub>	0,40926	0,07007	−0,03224	0,1461	0,0683	0,301	NbC <sub>0,70</sub>	NbC <sub>0,70</sub> [28, 29], NbC <sub>0,72</sub> [33]
TaC <sub>y</sub>	0,42131	0,03417	−0,00992	0,1456	0,0669	0,329	TaC <sub>0,67</sub>	TaC <sub>0,71</sub> [29], TaC <sub>0,74</sub> [28, 36]

найлены на основе экспериментальных зависимостей периодов решетки TiC<sub>y</sub>, VC<sub>y</sub>, NbC<sub>y</sub> и TaC<sub>y</sub>, полученных в работах [88, 98–100]. Коэффициенты полиномов  $a(y)$ , описывающих зависимости периода решетки неупорядоченных кубических карбидов ZrC<sub>y</sub> и HfC<sub>y</sub>, рассчитаны по данным [101, 102]. Для бездефектного карбида  $MC_{1,0}$  ( $z = 0$ ) период решетки  $a_0 = 2(R_M^* + R_C^*)$ . Однако экспериментальные значения  $a_0$  не

совпадают с величинами  $2(R_M + R_C)$ , где  $R_M$ ,  $R_C$  — атомные радиусы переходных металлов и углерода для координационного числа 12 (см. табл. 3.1). Несовпадение является следствием изменения размеров атомов металла и углерода при образовании карбида. Поэтому при расчете  $z_c = 1 - y_c$  были использованы значения атомных радиусов, нормированные на  $a_0$ :  $R_M^* = a_0 R_M / [2(R_M + R_C)]$  и  $R_C^* = a_0 R_C / [2(R_M + R_C)]$ . Численные значения  $R_M^*$  для карбидов различных переходных металлов приведены в табл. 3.6.

Для расчета концентрации вакансий на нижней границе области гомогенности нужно знать минимальный допустимый размер вакансии  $R_{\square}^{\min}$ . Величина  $R_{\square}^{\min}$  зависит от того, в равновесии с какой фазой находится нестехиометрическое соединение на нижней границе области гомогенности. Карбиды переходных металлов IV группы на нижней границе области гомогенности находятся в равновесии с ОЦК металлами (исключением является карбид гафния, находящийся в равновесии с  $\alpha$ -Hf, имеющим ГПУ структуру). Размеры октаэдрических междоузлий в структуре металлов гораздо меньше, чем минимальный возможный размер октаэдрических междоузлий ГЦК металлической подрешетки карбидов, равный  $(\sqrt{2} - 1)R_M^*$ . Из кристаллохимии [103] известно, что такой размер октаэдрического междоузлия является пределом устойчивости структуры типа B1, которую имеют карбиды. С учетом этого можно полагать, что для карбидов переходных металлов IV группы минимальный допустимый размер незаполненного октаэдрического междоузлия  $R_{\square}^{\min} \approx 0,414R_M^*$ .

Нестехиометрические кубические карбиды переходных металлов V группы  $MC_y$  на нижней границе области гомогенности находятся в равновесии с низшими карбидами  $M_2C_y$ , имеющими структуру типа L'3. В этой структуре атомами углерода статистически занята половина октаэдрических междоузлий ГПУ подрешетки металла, остальные октаэдрические междоузлия вакантны. Очевидно, что размер незаполненного октаэдрического междоузлия  $R_{\square}^{\text{hex}}$  в низшем карбиде  $M_2C$  одновременно является минимальным допустимым размером вакансии  $R_{\square}^{\min}$  в кубическом карбиде  $MC_y$ . Благодаря этому  $R_{\square}^{\min}$  можно найти следующим образом. Диагональ октаэдра, образованного шестью атомами металла в гексагональной решетке низшего карбида  $M_2C$ , равна  $d = \sqrt{(16a^2 + 3c^2)}/12$ , где  $a$ ,  $c$  — периоды элементарной ячейки карбида  $M_2C$ . Найденный размер октаэдра является средней величиной от размеров заполненных и незаполненных атомами углерода октаэдрических междоузлий ГПУ подрешетки металла. Число заполненных и вакантных междоузлий в структуре типа L'3 одинаково, поэтому  $d = 1/2[2(R_M^* + R_C^*) + 2(R_M^* + R_{\square}^{\text{hex}})]$ . Величина  $2(R_M^* + R_C^*)$  есть размер заполненного октаэдрического междоузлия и равна периоду решетки  $a_0$  стехиометрического кубического карбида  $MC_{1,0}$ , а  $R_{\square}^{\min} = R_{\square}^{\text{hex}}$ . С учетом этого для нестехиометрических карбидов переходных металлов V группы  $R_{\square}^{\min} = R_{\square}^{\text{hex}} = d - 0,5a_0 - R_M^*$ . Значения  $R_{\square}^{\min}$ , использованные для расчета критической концентрации структурных вакансий,  $z_c = 1 - y_c$ , в карбидах переходных металлов IV и V групп, приведены в табл. 3.6.

Согласно расчету критической концентрации структурных вакансий  $z_c$ , наибольшее отклонение от стехиометрии по углероду наблюдается для карбида титана  $TiC_y$  (табл. 3.6). В карбидах переходных металлов V группы положение нижней границы области гомогенности соответствует меньшей концентрации вакансий в углеродной подрешетке, чем в карбидах переходных металлов IV группы. Результаты расчета положения нижней границы областей гомогенности нестехиометрических карбидов  $MC_y$  со структурой B1 согласуются с экспериментальными данными как качественно, так и количественно (см. табл. 3.6).

Известно, что наименьшая концентрация свободных узлов, достаточная для образования в ГЦК решетке бесконечного кластера, равна  $z_c^* = 0,2$  [93]. Согласно

результатам расчета для карбидов  $z_c > z_c^* = 0,2$ . Из этого следует, что с ростом концентрации вакансий в карбидах сначала образуется бесконечный кластер из вакансий с  $R_{\square} > R_{\square}^{\min}$ , а при дальнейшем увеличении концентрации вакансий их размер уменьшается до  $R_{\square}^{\min}$ . Наличие бесконечного кластера, образованного вакансиями с  $R_{\square} = R_{\square}^{\min}$ , приводит к неустойчивости кристаллической решетки и определяет нижнюю границу области гомогенности.

Таким образом, применение некоторых положений теории протекания позволило предложить метод расчета границ структурной устойчивости сильно нестехиометрических соединений внедрения. Этот метод можно использовать для расчета областей существования твердых растворов внедрения. Для этого нужно знать только зависимость объема кристалла от количества внедренных атомов, т. е. концентрационные зависимости периодов решетки неупорядоченной фазы внедрения, а также радиус атомов матрицы. Предложенные в работе [90] объяснения причин неустойчивости решетки нестехиометрических соединений позволяют в дальнейшем разработать метод расчета границ структурной устойчивости, основанный на первых принципах и не требующий каких-либо экспериментальных данных. Вместе с тем следует иметь в виду, что полностью логично и непротиворечиво определить положение границ области гомогенности нестехиометрического соединения можно только термодинамическим расчетом.

### § 3.5. Упорядочение в сильно нестехиометрических карбидах, нитридах и оксидах

**Упорядочение как перераспределение атомов.** Такое понятие как упорядочение (или атомное упорядочение) является синонимом структурного фазового перехода беспорядок–порядок. В случае магнитных фазовых переходов говорят о магнитном упорядочении. Упорядочение как фазовый переход является результатом перераспределения атомов по узлам кристаллической решетки твердого раствора замещения. В неупорядоченном состоянии взаимозамещающие компоненты твердого раствора распределены по узлам кристаллической решетки случайным образом и вероятность заполнения любого узла решетки атомом данного сорта совпадает с его концентрацией в растворе. При понижении температуры происходит фазовый переход типа беспорядок–порядок, т. е. упорядочение, 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. 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 сводится к разбиению системы узлов,

образуемой октаэдрическими междоузлиями подрешетки металла, на две новые подрешетки. Все узлы первой сверхструктурной подрешетки заполнены атомами внедрения, а узлы второй подрешетки вакантны. Их этого ясно, что в случае упорядочения в нестехиометрических соединениях вполне допустимо говорить о существовании подрешетки вакансий. Упорядочение в неметаллической подрешетке возможно и в твердых растворах замещения, например, в карбонитридах  $MC_yN_{1-y}$  или оксикарбидах  $MC_yO_{1-y}$  и т. п. В таких растворах узлы одной сверхструктурной подрешетки будут преимущественно заполнены неметаллическими атомами первого сорта, а узлы другой подрешетки заполняют неметаллические атомы второго сорта.

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

Длительное время для определения положения атомов внедрения в решетке нестехиометрических соединений использовались, в основном, различные методы рентгеноструктурного анализа. Однако малые амплитуды рассеяния рентгеновского излучения атомами внедрения в сравнении с рассеянием атомами металла не всегда позволяют определить положение межузельных атомов на основе анализа интенсивности дифракционных линий. Следствием этого было распространенное мнение о том, что атомы внедрения в неметаллической подрешетке нестехиометрических соединений при любых условиях распределены беспорядочно.

Развитие экспериментальной техники и, в особенности, применение дифракции нейтронов позволило обнаружить, что при определенных условиях в нестехиометрических соединениях наблюдается упорядоченное распределение атомов внедрения. Структурная нейтронография — один из наиболее информативных методов исследования нестехиометрических соединений внедрения, так как интенсивности рассеяния нейтронов ядрами атомов переходных металлов и легких элементов внедрения сравнимы по величине. Упорядочение атомов внедрения в этих соединениях удалось обнаружить и другими дифракционными методами (электронная дифракция, сканирующая рентгенография), а также разнообразными методами физико-химического анализа.

Упорядочение атомов внедрения в нестехиометрических карбидах, нитридах и оксидах переходных металлов IV и V групп широко распространено и в настоящее время экспериментально найдено в большинстве нестехиометрических соединений. Вместе с тем инженеры, занятые промышленным получением и применением карбидов и нитридов, и даже многие научные работники, изучающие эти соединения, очень мало знают или вообще ничего не знают об упорядочении и его связи с нестехиометрией. Действительно, долгое время в научной литературе на английском, немецком, французском языках не было монографии, хотя бы частично посвященной упорядочению нестехиометрических соединений. Между тем в научных журналах опубликованы сотни статей по этой теме. Однако даже в последних книгах по карбидам нет никаких сведений об упорядочении. Так, в книге [44], изданной в 1996 году, объектом обсуждения являются карбиды переходных металлов, но подавляющее большинство описываемых фактических экспериментальных результатов получено в период 1950–1975 годов и уже устарело или отвергнуто. Из 2090 библиографических ссылок, приведенных в работе [44], только 21 относится к работам, выполненным в период 1981–1985 годы. Ссылки на исследования, выполненные после 1985 года, вообще отсутствуют. Какие-либо проблемы ближнего или дальнего порядка и их связи с нестехиометрией даже не упоминаются. С научной точки зрения

книга [44] соответствует уровню 1960–1965 годов. В справочнике [45] 1996 года издания упорядочению в карбидах посвящены только следующие два предложения: "Когда концентрация углеродных вакансий высока, в их размещении в металлической решетке обычно наблюдается дальний порядок. Влияние упорядочения на структуру и свойства карбида в некоторых случаях может быть значительным, но механизм образования, структурные изменения и перераспределение связей определены еще недостаточно хорошо».

До появления на английском языке монографии [4] единственные в мировой научной литературе книги [3, 27–31], описывающие переходы беспорядок–порядок в сильно нестехиометрических соединениях, были изданы только на русском языке и мало доступны читателям за пределами бывшего Советского Союза.

Имеющиеся данные по структуре упорядоченных фаз нестехиометрических соединений являются далеко не полными. В ряде случаев эти данные противоречивы.

### 3.5.1. Кристаллические структуры упорядоченных нестехиометрических карбидов

В работе [104] на основе кристаллографических соображений показано, что в карбидах могут образовываться упорядоченные структуры, соответствующие стехиометрическим составам  $M_2C$ ,  $M_3C_2$ ,  $M_8C_5$ ,  $M_4C_3$ ,  $M_5C_3$ ,  $M_5C_4$ ,  $M_6C_5$ ,  $M_8C_7$ . Расчет упорядочения сильно нестехиометрических кубических соединений  $MX_y$  [29, 105, 106] с помощью метода функционала параметров порядка [1–4, 27–30, 107–109] 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  $M_8X_7$ . Экспериментальные исследования 1980–2000 годов надежно подтвердили существование упорядоченных фаз типа  $M_2X$  и  $M_6X_5$ ; в последние годы получены экспериментальные доказательства существования фаз типа  $M_3X_2$ ; в карбиде ванадия образуется фаза  $V_8C_7$ .

Первый обзор упорядоченных структур карбидов и нитридов переходных металлов был сделан авторами работы [110]. Позднее атомное упорядочение нестехиометрических соединений обсуждалось в работах [25, 27, 36, 37, 111–115]. Наиболее полный, всесторонний и детальный анализ упорядочения нестехиометрических соединений выполнен в обзорных работах и монографиях [2–4, 28–31, 48–50, 116, 117].

В литературе по упорядочению в нестехиометрических карбидах время от времени со ссылкой на предшествующих исследователей появляются сообщения о фазах, которые в действительности не существуют. К ним относятся сверхструктуры типа  $M_8X_5$  ( $Ti_8C_5$ ) и  $M_4X_3$  ( $Nb_4C_3$  и  $Ta_4C_3$ ), которые якобы наблюдались отдельными исследователями в нестехиометрических кубических соединениях  $MX_y$ , но не были подтверждены. Результатом первоначального заблуждения и его последующего повторения являются публикации об упорядоченной фазе  $Ti_2C$ , имеющей тригональную (пр. гр.  $P3_121$ ) структуру с периодами элементарной ячейки  $a = b = a_{B1}/\sqrt{2}$  ( $\mathbf{a} = \{1/2 \ 1/2 \ 0\}_{B1}$ ) и  $c = 3\sqrt{2} \times a_{B1}$  ( $\mathbf{c} = \{2 \ 2 \ 2\}_{B1}$ ). Мы постараемся избежать ссылок на работы, в которых обсуждаются такие фазы, чтобы не распространять ошибочные сведения.

В системах V–C, Nb–C и Ta–C, наряду с нестехиометрическими карбидами  $M_2C_y$  и  $MC_y$ , существуют самостоятельные  $\zeta$ -фазы с общей формулой  $M_4C_{3-x}$ , которые имеют тригональную (ромбоэдрическую) кристаллическую решетку [118]. Заметим, что карбиды  $\zeta$ - $M_4C_{3-x}$  не являются упорядоченными фазами кубических



монокарбидов  $MC_y$ . Фазовые равновесия в системах V–C, Nb–C и Ta–C с участием фаз  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$ ,  $\zeta$ - $Nb_4C_{3-x}$  и  $\zeta$ - $Ta_4C_{3-x}$  детально изучены в работе [119].

Данные о кристаллической структуре упорядоченных фаз, образующихся в системах M–C, приведены в табл. 3.7.

Первую упорядоченную фазу в нестехиометрическом карбиде титана обнаружил Х. Горецкий [120]. Согласно работам [120, 121] в карбиде титана  $TiC_{0,52}$ – $TiC_{0,71}$  при медленном охлаждении образуется упорядоченная кубическая фаза  $Ti_2C$  с удвоенным по сравнению с неупорядоченным карбидом периодом решетки. Однако Х. Горецкий [120] ошибочно предположил, что эта фаза существует и стабильна уже при температуре ниже 2170 К. В действительности (см., например, [87, 88, 115, 121, 123] и многие другие экспериментальные работы) упорядоченная фаза  $Ti_2C$  образуется в результате медленного охлаждения от 1300 до 800 К, температура перехода беспорядок–порядок для нее около 1000 К. Упорядочение происходит по каналу фазового перехода, включающему один из лучей звезды  $\{k_9\}$ , и удовлетворяет критерию Л. Д. Ландау [165] для фазовых переходов второго рода. Однако изучение кинетики упорядочения карбида  $TiC_{0,60}$  с образованием сверхструктуры  $Ti_2C$  [166] показало, что упорядочение происходит как переход первого рода. Температура перехода беспорядок–порядок равна  $\sim 1030$  К, а температура перехода порядок–беспорядок составляет около 1080 К. Авторы работы [115] установили, что в результате упорядочения нестехиометрического карбида титана в интервале  $TiC_{0,58}$ – $TiC_{0,63}$  образуется тригональная (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) упорядоченная фаза  $Ti_2C$ , а при большем содержании углерода может возникать ромбическая (пр. гр.  $C222_1$ ) сверхструктура  $Ti_3C_2$ . Подробное структурное и электрокинетическое изучение фазовых превращений беспорядок–порядок в карбиде  $TiC_y$  ( $0,5 < y < 1,0$ ) [123] обнаружило образование кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) и тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) сверхструктур типа  $Ti_2C$  и ромбической (пр. гр.  $C222_1$ ) сверхструктуры  $Ti_3C_2$ . По данным [123, 167, 168] превращения  $TiC_y \rightarrow Ti_2C$  являются слабыми фазовыми переходами первого рода с  $T_{tr} \approx 980$  К. Ромбическая упорядоченная фаза  $Ti_3C_2$  образуется по механизму фазового перехода первого рода при температуре  $\sim 1000$  К в области  $TiC_{0,63}$ – $TiC_{0,67}$  [123, 167, 168]. Авторы работы [124] обнаружили в тонких пленках Ti–C упорядоченную фазу  $Ti_6C_5$  с гексагональной симметрией. Пленки были получены электронно-лучевым распылением спеченного карбида  $TiC_{0,9}$ , магнетронным распылением Ti и C, лазерным распылением титана и графита или карбида  $TiC_{0,9}$ . Согласно работе [124] упорядоченной фазе  $Ti_6C_5$  соответствует неупорядоченный карбид  $TiC_{0,83}$ . Однако найденные в работе [124] параметры решетки гексагональной упорядоченной фазы соответствуют неупорядоченному карбиду  $TiC_y$  с периодом базисной кубической решетки  $a_0 = 0,4319$  нм; по наиболее надежным данным [88] такой период имеет карбид  $TiC_{0,68-0,70}$ , а для неупорядоченного карбида  $TiC_{0,83}$  период  $a_0 = 0,4326$  нм. Заниженный период кубического карбида титана в пленке может быть обусловлен примесью кислорода.

Положение нижней границы области гомогенности карбида циркония  $ZrC_y$  точно не известно. По данным разных авторов нижняя граница области гомогенности находится в интервале от  $ZrC_{0,55}$  до  $ZrC_{0,60}$ . Согласно нейтронографическому исследованию [121], упорядоченная фаза  $Zr_2C$  нестехиометрического карбида циркония  $ZrC_y$  имеет кубическую элементарную ячейку и образуется вблизи нижней границы области гомогенности  $ZrC_y$  при относительном содержании углерода  $y$  от 0,63 до 0,74. В работе [113] предполагается, что с учетом имеющихся искажений кристаллическая решетка упорядоченного карбида  $Zr_2C$  имеет тригональную симметрию. В работе [126] изучали упорядочение карбида  $ZrC_y$ , полученного дуговой плавкой и отожженного при температуре 1870 К в течение 6 часов. Измерение



Т а б л и ц а 3.7. Упорядоченные фазы сильно нестехиометрических карбидов переходных металлов IV и V групп

Упорядоченная фаза		Базисная фаза			Литера- тура	Примечание		
		тип ре- шетки	фор- муль- ный состав	параметры элементарной ячейки (периоды в нм)				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ti <sub>2</sub> C	TiC <sub>0,52</sub> -TiC <sub>0,71</sub>	кубическая	$Fd\bar{3}m$	$a = 2a_0$	TiC <sub>y</sub>	B1	120, 121	Углеродная подрешетка упорядочена частично; $T_{tr} \approx 950\text{--}1030\text{ K}$ . Предположение [120] о существовании фазы Ti <sub>2</sub> C уже при $T \leq 2170\text{ K}$ ошибочно
Ti <sub>2</sub> C	TiC <sub>0,58</sub> -TiC <sub>0,63</sub>	тригональная	$R\bar{3}m$	$a = b = c = (a_0\sqrt{6})/2$	TiC <sub>y</sub>	B1	115, 122	$T_{tr} < 900\text{ K}$ ; указанная область гомогенности соответствует 750 K
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	TiC <sub>0,64</sub> -TiC <sub>0,68</sub>	ромбическая	$C22_1$	$a = a_0\sqrt{2}$ ; $b = 3a_0\sqrt{2}$ ; $c = 2a_0$	TiC <sub>y</sub>	B1	83, 115	Расчет: $T_{tr} < 720\text{ K}$ ; указанная область гомогенности соответствует 650 K
Ti <sub>2</sub> C	TiC <sub>0,49</sub> -TiC <sub>0,54</sub>	кубическая	$Fd\bar{3}m$	$a = 2a_0$	TiC <sub>y</sub>	B1	123	$T_{tr} < 1000\text{ K}$ ; указанная область гомогенности соответствует $\sim 600\text{ K}$
Ti <sub>2</sub> C	TiC <sub>0,55</sub> -TiC <sub>0,59</sub>	тригональная	$R\bar{3}m$	$a = b = c = (a_0\sqrt{6})/2$	TiC <sub>y</sub>	B1	123	$T_{tr} < 1010\text{ K}$ ; указанная область гомогенности соответствует $\sim 600\text{ K}$
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	TiC <sub>0,63</sub> -TiC <sub>0,67</sub>	ромбическая	$C22_1$	$a = a_0\sqrt{2}$ ; $b = 3a_0\sqrt{2}$ ; $c = 2a_0$	TiC <sub>y</sub>	B1	123	$T_{tr} < 990\text{ K}$ ; указанная область гомогенности соответствует $\sim 600\text{ K}$
Ti <sub>6</sub> C <sub>5</sub>		гексагональная		$a = b = 0,529 = (a_0\sqrt{6})/2$ ; $c = 0,996 = (4a_0\sqrt{3})/3$	TiC <sub>y</sub>	B1	124	Фаза обнаружена в тонких пленках

Таблица 3.7 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$Ti_2C$	$TiC_{0,47}-TiC_{0,54}$				$TiC_y$	$B1$	1, 2, 125	Расчет; $T_{tr} < 950$ К; указанная область гомогенности соответствует 600 К
$Ti_3C_2$	$TiC_{0,62}-TiC_{0,70}$				$TiC_y$	$B1$	1, 2, 125	Расчет; $T_{tr} < 930$ К; указанная область гомогенности соответствует 600 К
$Ti_6C_5$	$TiC_{0,80}-TiC_{0,90}$				$TiC_y$	$B1$	1, 2, 125	Расчет; $T_{tr} < 920$ К; указанная область гомогенности соответствует 600 К
$\delta'-ZrC_y$	39,0–43,0	тригональная		$a = 0,663 \approx$ $\approx (a_0\sqrt{2})/2,$ $b = 1,491 \approx$ $\approx 2a_0\sqrt{3}$	$ZrC_y$	$B1$	113	
$ZrC_y$ ( $Zr_2C$ )	$ZrC_{0,63}-ZrC_{0,74}$	кубическая		$a = 2a_0$	$ZrC_y$	$B1$	121	$T_{tr} \approx 1170$ К
$ZrC_{0,75}$	$ZrC_{0,69}-ZrC_{0,77}$	кубическая ?		$a = 2a_0$	$ZrC_y$	$B1$	126	Изоморфна упорядоченной фазе $ThC_{0,76}$ [127]; $T_{tr} \approx 1330-1350$ К
$Zr_2C$	$ZrC_{0,47}-ZrC_{0,54}$				$ZrC_y$	$B1$	1, 2, 29, 105, 106, 128, 129	Расчет; $T_{tr} < 1180$ К; указанная область гомогенности соответствует 600 К
$Zr_{13}C_2$	$ZrC_{0,60}-ZrC_{0,71}$				$ZrC_y$	$B1$	1, 2, 29, 105, 106, 128, 129	Расчет; $T_{tr} < 1130$ К; указанная область гомогенности соответствует 600 К
$Zr_{16}C_5$	$ZrC_{0,76}-ZrC_{0,92}$				$ZrC_y$	$B1$	1, 2, 29, 105, 106, 128, 129	Расчет; $T_{tr} < 1130$ К; указанная область гомогенности соответствует 600 К

Таблица 3.7 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{Hf}_3\text{C}_2$	$\text{HfC}_{0,67}-\text{HfC}_{0,72}$	—	—	—	$\text{HfC}_y$	$B1$	1, 2, 29, 102, 129–132	Расчет; $T_{\text{tr}} < 780 \text{ K}$ ; указанная область гомогенности соответствует 500 K. Согласно [102] для $\text{HfC}_{0,71}$ $T_{\text{tr}} = 870-890 \text{ K}$
$\text{Hf}_6\text{C}_5$	$\text{HfC}_{0,77}-\text{HfC}_{0,90}$	—	—	—	$\text{HfC}_y$	$B1$	1, 2, 29, 102, 129–132	Расчет; $T_{\text{tr}} < 780 \text{ K}$ ; указанная область гомогенности соответствует 500 K. Согласно [102] для $\text{HfC}_{0,83}$ $T_{\text{tr}} = 840-860 \text{ K}$
$\text{ThC}_{0,75}$	$\text{ThC}_{0,74}-\text{ThC}_{0,76}$	кубическая ?	—	$a = 2a_0$	$\text{ThC}_y$	$B1$	127	$T_{\text{tr}} = 1020-1070 \text{ K}$
$\beta\text{-V}_2\text{C}$ ( $\alpha\text{-V}_2\text{C}$ )	$\sim 33,0 \text{ (VC}_{0,5})$	ромбическая, тип $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$	$Pbcm$	$a = 0,4567 = c_0$ , $b = 0,5744 = 2a_0$ , $c = 0,5026 \approx a_0\sqrt{3}$	$\text{V}_2\text{C}_{y'}$	$L'3$	112, 113	$T_{\text{tr}} < 1100 \text{ K}$
$\beta'\text{-V}_2\text{C}$ ( $\beta_1\text{-V}_2\text{C}$ )	$\sim 33,0 \text{ (VC}_{0,5})$	гексагональная, тип $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$	—	$a = 0,4997 \approx a_0\sqrt{3}$ , $c = 0,4568 = c_0$	$\text{V}_2\text{C}_{y'}$	$L'3$	112, 113	Получена закалкой от температуры 1800 K
$\text{V}_3\text{C}_2$	$\text{VC}_{0,667}-\text{VC}_{0,710}$ ( $\text{VC}_{0,67}-\text{VC}_{0,72}$ при 300 K)	—	—	—	$\text{VC}_y$	$B1$	133, 134	Расчет; $T_{\text{tr}} < 1155 \text{ K}$ ; область гомогенности соответствует 800 K
$\text{V}_6\text{C}_5$	$\text{VC}_{0,745}-\text{VC}_{0,831}$	—	—	—	$\text{VC}_y$	$B1$	133, 134	Расчет; $T_{\text{tr}} < 1485 \text{ K}$ ; область гомогенности соответствует 1100 K
$\text{V}_6\text{C}_5$	$\sim 45,5 \text{ (VC}_{0,83})$	тригональная	$P3_1, P3_2$	$a = 0,509$ , $c = 1,44$	$\text{VC}_y$	$B1$	98, 135–139	Согласно [138–140] тригональная фаза является промежуточной между неупорядоченной $\text{VC}_y$ и моноклинной $\text{V}_6\text{C}_5$ фазами

Таблица 3.7 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$V_6C_5$	$\sim 45,5$ ( $VC_{0,83}$ )	моноклинная	$C2$	$a = 0,509,$ $b = 1,018,$ $c = 0,882,$ $\gamma = 109,8^\circ$	$VC_y$	$B1$	136, 137, 139–142	$T_{tr} < 1420$ K
$V_6C_5$	$\sim 45,5$ ( $VC_{0,83}$ )	моноклинная	$C2/m$	–	$VC_y$	$B1$	143	Структура типа $Nb_6C_5$ [144–147]
$\delta'-VC_y$	$\sim 45,5$ ( $VC_{0,83}$ )	тригональная	–	$a = 0,5885 \approx$ $\approx a_0\sqrt{2},$ $c = 1,443 \approx$ $\approx 2a_0\sqrt{3}$	$VC_y$	$B1$	113	$T_{tr} < 1300$ K
$\delta''-VC_y$	45,0–47,0	моноклинная	–	$a = (a_0\sqrt{3})/2,$ $b = a_0\sqrt{6},$ $c = 8a_0\sqrt{2},$ $\gamma = 109,47^\circ$	$VC_y$	$B1$	113	$T_{tr} < 1500$ K
$V_8C_7$	$\sim 46,6$ ( $VC_{0,87}$ )	кубическая	$P4_332$	$a = 0,8332 \approx 2a_0$	$VC_y$	$B1$	137, 143, 148–154	Фазовый переход первого рода; $T_{tr} < 1500$ K
$Nb_2C$	$\sim 33,3$ ( $NbC_{0,5}$ )	ромбическая, тип $\zeta-Fe_2N$	$Pnma$	$a = 1,236,$ $b = 1,089,$ $c = 0,496$	$Nb_2C_y$	$L'3$	155	Низкотемпературная упорядоченная фаза
$Nb_2C$	$\sim 33,3$ ( $NbC_{0,5}$ )	гексагональная, тип $\varepsilon-Fe_2N$		$a = a_0\sqrt{3},$ $c = a_0$	$Nb_2C_y$	$L'3$	155	Высокотемпературная упорядоченная фаза
$Nb_6C_5$	$NbC_{0,81}-NbC_{0,88}$	моноклинная	$C2/m$	$a = c =$ $= 0,54605 =$ $= (a_0\sqrt{6})/2,$ $b = 0,9458 =$ $= (a_0\sqrt{18})/2\beta =$ $= 109,47^\circ$	$NbC_y$	$B1$	144–147, 156, 157	Фазовый переход первого рода; для $NbC_{0,83}$ $T_{tr} = 1304$ K, $\Delta H_{tr} = 2,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$Nb_3C_2$	$NbC_{0,67}-NbC_{0,71}$				$NbC_y$	$B1$	1, 2, 29, 105, 106, 128, 129	Расчет; $T_{tr} < 760$ K; указанная область гомогенности соответствует 400 K

Таблица 3.7 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	NbC <sub>0,78</sub> –NbC <sub>0,90</sub>				NbC <sub>y</sub>	B1	1, 2, 29, 105, 106, 128, 129	Расчет; $T_{tr} < 1580$ К; указанная область гомогенности соответствует 600 К
Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	NbC <sub>0,75</sub> –NbC <sub>0,84</sub>	тригональная	$P\bar{3}_1, P\bar{3}_2$		NbC <sub>y</sub>	B1	142, 158, 159	Подобна структуре V <sub>6</sub> C <sub>5</sub> [135]; $T_{tr} = 1313$ К
Ta <sub>2</sub> C	~ 33,3 (TaC <sub>0,5</sub> )	гексагональная (тригональная), тип C6	$P\bar{3}m1$		Ta <sub>2</sub> C <sub>y</sub>	L'3	160	Атомы углерода упорядоченно заполняют половину октаэдрических междоузлий
Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	TaC <sub>0,79</sub> –TaC <sub>0,89</sub>	несоразмерная фаза типа M <sub>6</sub> C <sub>5</sub>			TaC <sub>y</sub>	B1	100, 161–164	Фазовый переход первого рода; $T_{tr} \approx 1110$ К
Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	TaC <sub>0,81</sub> –TaC <sub>0,89</sub>				TaC <sub>y</sub>	B1	1, 2, 29, 105, 106, 128, 129	Расчет; $T_{tr} < 1400$ К; указанная область гомогенности соответствует 800 К
$\beta'$ -W <sub>2</sub> C	WC <sub>0,34</sub> –WC <sub>0,49</sub>	ромбическая, тип PbO <sub>2</sub> или Mo <sub>2</sub> C ( $\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N)	$Pbcn$	$a = 0.4728$ , $b = 0.6009$ , $c = 0.5193$	$\beta$ -W <sub>2</sub> C <sub>y</sub>	L'3	59, 60	Предполагалось, что фаза стабильна в температурном интервале ~ 2350–2750 К. Существование фазы не подтверждено
$\beta''$ -W <sub>2</sub> C	WC <sub>0,34</sub> –WC <sub>0,48</sub>	ромбо-эдрическая (тригональная), тип C6 (CdI <sub>2</sub> )	$P\bar{3}m1$	$a = 0.3001$ , $c = 0.4728$	$\beta$ W <sub>2</sub> C <sub>y</sub>	L'3	59, 60	Область гомогенности дана для ~ 2300 К; предполагалось, что фаза стабильна в температурном интервале ~1550–2350 К. В неметаллической подсетке перпендикулярно оси с чередуются слои, образованные атомами углерода, и вакансионные слои. Существование этой фазы не подтверждено

1)  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  — периоды элементарной ячейки базисной фазы.

электросопротивления карбида  $ZrC_{0,51}$  обнаружило скачок на зависимости  $\rho(T)$  при температуре около 1130 К, но на рентгенограмме карбида  $ZrC_{0,51}$  сверхструктурных отражений не было. Авторы работы [126] предположили, что изученный образец является двухфазным, содержит металлический цирконий и наблюдаемый скачок обусловлен превращением  $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \beta\text{-Zr}$ . На зависимости  $\rho(T)$  карбида  $ZrC_{0,70}$  скачок наблюдался при температуре около 1330–1350 К и был подтвержден методом ДТА. На рентгенограмме карбида  $ZrC_{0,70}$ , отожженного при температуре 1220 К в течение 30 часов, были обнаружены сверхструктурные отражения. Согласно работе [126] в карбиде  $ZrC_{0,70}$  образуется кубическая упорядоченная фаза с удвоенным по сравнению с неупорядоченным карбидом периодом элементарной ячейки. Пространственная группа сверхструктуры не определена. Выводом предполагается, что упорядоченная фаза карбида циркония имеет структуру типа карбида тория  $ThC_{0,76}$  [127], образуется в области  $ZrC_{0,69}\text{--}ZrC_{0,77}$  и ее стехиометрический состав соответствует карбиду  $ZrC_{0,75}$ . Утверждение о стехиометрическом составе  $ZrC_{0,75}$  упорядоченной фазы вызывает сомнение.

Прямые структурные доказательства упорядочения нестехиометрического карбида гафния  $HfC_y$  отсутствуют. Измерения магнитной восприимчивости [102, 131, 132] обнаружили аномальное изменение восприимчивости карбидов  $HfC_{0,71}$ ,  $HfC_{0,78}$  и  $HfC_{0,83}$  при температуре от 870 до 930 К, связанное с формированием в  $HfC_y$  сверхструктурного ближнего порядка. Предполагается, что ближний порядок в карбидах  $HfC_{0,71}$  и  $HfC_{0,78}$  соответствует упорядоченной фазе  $Hf_3C_2$ , а в карбиде  $HfC_{0,83}$  — упорядоченной фазе  $Hf_6C_5$ .

### 3.5.2. Упорядочение в нестехиометрических карбидах ванадия

Упорядочение в нестехиометрических карбидах ванадия  $V_2C_y$  и  $VC_y$  изучено достаточно подробно. Основные структурные характеристики экспериментально обнаруженных и теоретически рассчитанных упорядоченных фаз нестехиометрических низшего гексагонального карбида  $V_2C_y$  и кубического монокарбида  $VC_y$  ванадия приведены в табл. 3.7.

Согласно литературным данным в неупорядоченном низшем карбиде ванадия  $V_2C_y$  ( $\beta\text{-}V_2C$ ) с гексагональной структурой типа  $L'3$  ( $W_2C$ ) в результате упорядочения при понижении температуры образуются сначала гексагональная упорядоченная фаза  $\beta'\text{-}V_2C$  ( $\beta_r\text{-}V_2C$ ) типа  $\varepsilon\text{-Fe}_2N$ , а при температуре ниже 1100–1200 К — ромбическая упорядоченная фаза  $\beta_p\text{-}V_2C$  ( $\alpha\text{-}V_2C$ ) типа  $\zeta\text{-Fe}_2N$ . О существовании гексагональной упорядоченной фазы  $\beta'\text{-}V_2C$  ( $\beta_r\text{-}V_2C$ ) сообщается в работах [112, 113, 150, 155, 169–174], а ромбическую упорядоченную фазу  $\beta_p\text{-}V_2C$  ( $\alpha\text{-}V_2C$ ) наблюдали авторы работ [112, 113, 149, 155, 170, 173–176]. Однако точные структура и параметры кристаллических решеток, условия образования, концентрационные и температурные интервалы существования этих фаз, определенные разными, а иногда и теми же авторами, не вполне согласуются между собой. В работе [172] отмечена неустойчивость гексагональной упорядоченной фазы  $\beta'\text{-}V_2C$  ( $\beta_r\text{-}V_2C$ ) типа  $\varepsilon\text{-Fe}_2N$ , а авторы работ [178, 179] вообще не наблюдали эту высокотемпературную упорядоченную фазу в закаленных образцах низшего карбида ванадия. Однако в последних экспериментальных работах [173, 174], выполненных методом высокотемпературной нейтронографии, сделан вывод о том, что низкотемпературной упорядоченной фазой низшего карбида ванадия является ромбическая фаза  $\beta_p\text{-}V_2C$  ( $\alpha\text{-}V_2C$ ) типа  $\zeta\text{-Fe}_2N$ ; при повышении температуры она переходит в высокотемпературную упорядоченную гексагональную фазу  $\beta'\text{-}V_2C$  ( $\beta_r\text{-}V_2C$ ) типа  $\varepsilon\text{-Fe}_2N$ . По мнению авторов [173, 174] в образцах низшего карбида ванадия, состав которого отличается от стехиометрического  $V_2C$ , полиморфное превращение  $\beta_p\text{-}V_2C$  ( $\alpha\text{-}V_2C$ )  $\leftrightarrow$   $\beta'\text{-}V_2C$  ( $\beta_r\text{-}V_2C$ )

идет через двухфазную область ( $\beta_p$ -V<sub>2</sub>C +  $\beta_r$ -V<sub>2</sub>C). Например, для низшего карбида VC<sub>0,47</sub> авторы работы [173], при температуре до 1373 К включительно, наблюдали на нейтронографических спектрах только ромбическую упорядоченную фазу типа  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N; при температуре 1393 К на нейтронограмме присутствовали отражения ромбической и гексагональной упорядоченных фаз, а при 1413 К в спектре были сверхструктурные отражения только высокотемпературной упорядоченной фазы типа  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>N.

Как видно из табл. 3.7, в нестехиометрическом кубическом карбиде ванадия возможно образование упорядоченных фаз типа M<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, M<sub>6</sub>C<sub>5</sub> и M<sub>8</sub>C<sub>7</sub>. Первая из этих фаз экспериментально в карбиде ванадия VC<sub>y</sub> пока не обнаружена, но возможность ее существования следует из термодинамических расчетов. Фаза V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> экспериментально найдена только в карбиде ванадия и не наблюдается в карбидах других переходных металлов; ее существование связано со специфическим положением верхней границы области гомогенности монокарбида ванадия при VC<sub>0,875</sub>.

Что касается симметрии упорядоченных фаз, то в карбиде ванадия VC<sub>y</sub> найдены тригональная (пр. гр. *P*3<sub>1</sub>) [98, 135, 137] и моноклинная (пр. гр. *C*2) [141, 142] упорядоченные фазы типа V<sub>6</sub>C<sub>5</sub>, а также кубическая (пр. гр. *P*4<sub>3</sub>32) упорядоченная фаза V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> [137, 148–154]. Заметим, что фаза V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> [148] — первая экспериментально обнаруженная в нестехиометрических карбидах упорядоченная фаза. Авторы работы [143] установили, что при затвердевании чугуна с высоким содержанием ванадия возникают дисперсные выделения упорядоченных карбидных фаз V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> и V<sub>8</sub>C<sub>7</sub>. Выделяющаяся фаза V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> является моноклинной (пр. гр. *C*2/*m*) и по структуре подобна моноклинному упорядоченному карбиду ниобия Nb<sub>6</sub>C<sub>5</sub> (пр. гр. *C*2/*m*) [144–147]. В чугуне с повышенным содержанием углерода карбид ванадия, находящийся в центре эвтектических зерен, имеет моноклинную структуру V<sub>6</sub>C<sub>5</sub>, а во внешней части зерен может наблюдаться кубическая (пр. гр. *P*4<sub>3</sub>32) упорядоченная фаза V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> [143]. Выделение упорядоченной фазы V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> из ванадийсодержащей стали, отожженной при 1000 К в течение 50–150 час, наблюдали также авторы работы [180] методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции; сведений о симметрии обнаруженной ими фазы V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> нет. Упорядоченная фаза V<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, вероятное образование которой следует из расчетов [98, 133, 134, 136], может иметь ромбическую (пр. гр. *Immm* или *C*222<sub>1</sub>) или моноклинную (пр. гр. *P*2) симметрию.

Тригональная упорядоченная фаза V<sub>6</sub>C<sub>5</sub>, судя по данным электронной дифракции и электронной микроскопии [135, 181], устойчива в определенном температурном интервале, близком к температуре перехода в неупорядоченное состояние, так как эта фаза разупорядочивается в результате воздействия на нее электронного луча [181]. Моноклинная упорядоченная фаза V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> [141] образуется, по-видимому, при меньшей температуре, чем тригональная фаза V<sub>6</sub>C<sub>5</sub>. Действительно, из результатов нейтронографических исследований [138–140] следует, что моноклинная фаза устойчива в интервале температур 1050–1370 К, а тригональная фаза существует при температуре от 1140 до 1520 К. По усредненным экспериментальным оценкам нижняя граница области гомогенности упорядоченной фазы V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> соответствует карбиду VC<sub>0,75–0,77</sub>, а верхняя граница — карбиду VC<sub>0,82–0,86</sub>. Некоторая неопределенность положения границ, особенно верхней, обусловлена разными условиями упорядочивающего отжига карбида VC<sub>y</sub> в разных экспериментальных исследованиях. В отожженных образцах карбида ванадия VC<sub>y</sub> с содержанием углерода  $y \geq 0,83$  присутствуют уже две упорядоченные фазы — V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> и V<sub>8</sub>C<sub>7</sub>. Однофазная область существования кубической сверхструктуры V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> очень узкая — не шире, чем от VC<sub>0,863</sub> до VC<sub>0,875</sub>, т. е. до верхней границы области гомогенности неупорядоченного карбида VC<sub>y</sub>. Поскольку точное определение химического состава карбида ванадия, как и других тугоплавких



карбидов, является достаточно сложной задачей, то с учетом возможных реальных ошибок определения состава можно утверждать, что образцы карбида ванадия, содержащие только упорядоченную фазу  $V_8C_7$ , имеют состав  $VC_{0,870 \pm 0,005}$ . Это может означать, что упорядоченная фаза  $V_8C_7$  вообще не имеет области гомогенности и образуется одна только при отжиге карбида  $VC_{0,875}$ ; если же содержание углерода в карбиде меньше, то фаза  $V_8C_7$  присутствует в карбиде наряду с упорядоченной фазой  $V_6C_5$ .

В полностью упорядоченных моноклинных (пр. гр.  $C2/m$  и  $C2$ ) и тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) карбидных структурах типа  $M_6C_5$  ( $V_6C_5$ ) атомы металла имеют одинаковое окружение занятыми и вакантными узлами неметаллической подрешетки. В этом легко убедиться, если воспользоваться функциями атомного распределения, приведенными для этих сверхструктур в п. 5.4.4, и рассчитать, как распределены в той или иной неметаллической координационной сфере занятые неметаллическими атомами и вакантные узлы. Если ограничиться первой, второй и третьей координационными сферами, образованными вокруг атома металла 6, 8 и 24 узлами неметаллической подрешетки соответственно, то в этих полностью упорядоченных структурах имеются только два типа позиций атомов металла (рис. 3.25):  $M_1^{1/5}$  или

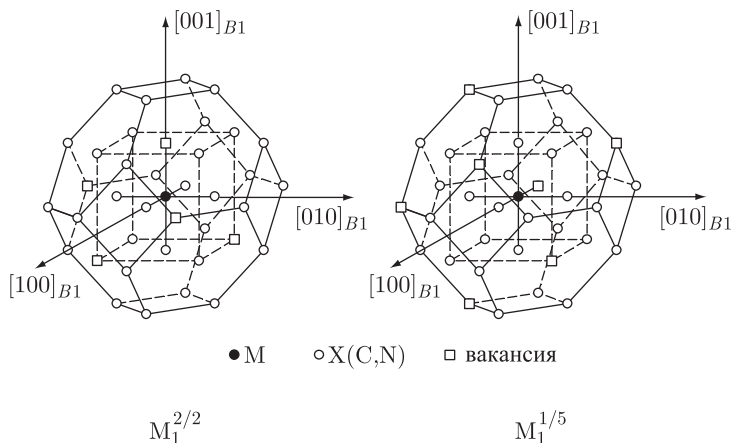


Рис. 3.25. Окружение атомов металла М (●) в идеальных полностью упорядоченных структурах типа  $M_6X_5$  ( $X = C, N$ ) атомами неметалла Х (○) и вакансиями (□), образующими вокруг атома металла три ближайшие координационные сферы. Третья часть всех атомов металла занимает позиции  $M_1^{2/2}$  и две трети атомов металла находятся в позициях  $M_1^{1/5}$  (нижний индекс указывает число вакансий в первой координационной сфере, верхние индексы соответствуют числу вакансий во второй и третьей координационных сферах). Базисная структура  $B1$ , 1-я, 2-я и 3-я координационные сферы неметаллической подрешетки, построенные вокруг атома М, содержат 6, 8 и 24 узла, соответственно.

$V_1^{1/5}$  (атом металла с одной вакансией в первой, одной вакансией во второй и пятью вакансиями в третьей координационных сферах) и  $M_1^{2/2}$  ( $V_1^{2/2}$ ) (атом металла с одной вакансией в первой, двумя вакансиями во второй и двумя вакансиями в третьей координационных сферах). В идеальных полностью упорядоченных структурах  $V_6C_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ,  $P3_1$  и  $C2$ ) две трети всех атомов ванадия находятся в позиции  $V_1^{1/5}$  и одна треть — в позиции  $V_1^{2/2}$ . Это согласуется с результатами ЯМР-исследования отожженного монокристалла карбида ванадия  $VC_{0,84}$  [135, 182]. В этих работах

удалось определить окружение атомов ванадия атомами углерода и вакансиями, образующими вокруг атома V первую и вторую координационные сферы. Исследования показали, в спектре ЯМР  $^{51}\text{V}$  в  $\text{VC}_{0,84}$  можно выделить линии, соответствующие позициям  $V_1^0$ ,  $V_1^1$  и  $V_1^2$  без вакансий, с одной и двумя вакансиями во второй координационной сфере. Отношение интенсивностей линий  $V_1^1$  и  $V_1^2$  в полученных спектрах, равное 2:1, позволило предположить, что в изученном карбиде число позиций  $V_1^1$  в два раза больше, чем число позиций  $V_1^2$ . Большая интенсивность линий, соответствующих позициям  $V_1^1$  и  $V_1^2$ , дала авторам [135, 182] основание рассматривать их как позиции упорядоченной структуры  $\text{V}_6\text{C}_5$  карбида ванадия.

Заметим, что идеальные упорядоченные структуры  $\text{M}_6\text{C}_5$  ( $\text{M}_6\text{X}_5$ ) идентичны по ближайшему порядку, что видно из одинаковых типов металлических позиций и из совпадения параметров ближнего порядка в неметаллической подрешетке (в качестве центра координационных сфер выбран вакантный узел неметаллической подрешетки, радиус  $R_{hkl}$  координационной сферы ( $hkl$ ) равен  $R_{hkl} = (a_{B1}/2)(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ , где  $a_{B1}$  — период решетки неупорядоченного соединения  $\text{MC}_y$  ( $\text{MX}_y$ ) со структурой B1):

Координационная сфера ( $hkl$ )	110	200	211	220	310	222	321	400
$\alpha_{hkl}$ в сверхструктурах $\text{M}_6\text{C}_5$ ( $\text{M}_6\text{X}_5$ ) с пр. гр. $C2/m$ , $P3_1$ , $C2$	− 0,2	− 0,2	0,2	0	0	− 0,2	− 0,1	0,2

Но хотя ближний порядок в сверхструктурах  $\text{M}_6\text{C}_5$  одинаков, взаимное пространственное расположение неметаллических атомов и вакантных узлов в одной и той же координационной сфере сверхструктур с разной симметрией (пр. гр.  $C2/m$ ,  $P3_1$ ,  $C2$ ) различно. Различие рассмотренных сверхструктур, обусловленное дальним порядком, можно понять и из того, что в каждой из них атомы металла, занимающие те или иные позиции, по-разному расположены друг относительно друга в пространстве кристаллической решетки.

Знание каналов перехода беспорядок–порядок позволило В. Н. Липатникову и соавторам [98, 136] более точно, чем ранее, определить структуру упорядоченных фаз карбида  $\text{VC}_y$ , найденных в работах [98, 136, 137, 152] методом рентгеновской дифракции. Рассмотрим результаты этих исследований.

Образцы нестехиометрического карбида ванадия  $\text{VC}_y$  с разным содержанием углерода ( $y = 0,66, 0,79, 0,83$  и  $0,87$ ) были получены методом горячего прессования смеси порошков металлического ванадия и карбида ванадия  $\text{VC}_{0,875}$ . Исходные порошковые смеси после интенсивного перемешивания в планетарной шаровой мельнице были спрессованы при температуре около 2200 К и давлении 35 МПа в атмосфере особо чистого аргона Ag; продолжительность горячего прессования составляла 30 мин. Все синтезированные образцы имели пористость менее 3 %, были гомогенны и содержали только одну фазу  $\text{VC}_y$  со структурой типа B1.

Для получения карбидов  $\text{VC}_y$  в упорядоченном состоянии синтезированные компактные образцы отжигали в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах; перед вакуумированием ампулы многократно промывали аргоном. Отжиг с понижением температуры проводили по следующему режиму — 20-часовая выдержка при 1200 К и снижение температуры до 1100 К в течение 1 часа; затем 20-часовая выдержка при 1100 К и снижение температуры до 1000 К в течение 1 часа; 60-часовая выдержка при 1000 К и дальнейшее охлаждение до комнатной температуры со скоростью  $1 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Неупорядоченный карбид  $\text{VC}_{0,875}$  был получен в результате закалки в воду образца, запаянного в кварцевую ампулу и предварительно отожженного при температуре 1450 К. Свободный углерод в синтезированных образцах  $\text{VC}_y$

отсутствовал, содержание азота не превышало 0,09 мас. %, а содержание кислорода составляло 0,1–0,3 мас. %.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены в  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  излучении в интервале углов  $2\theta = 14\text{--}120^\circ$  в режиме пошагового сканирования с шагом  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ . Время экспозиции в каждой точке составляло 10 с. Металлографические исследования проводили в отраженном белом свете на полированных образцах спеченных и отожженных карбидов; перед исследованием поверхность шлифов подвергали травлению.

В результате отжига нестехиометрического карбида ванадия на рентгенограммах образцов  $\text{VC}_{0,79}$ ,  $\text{VC}_{0,83}$ ,  $\text{VC}_{0,87}$  наряду с интенсивными структурными рефлексами появились дополнительные пики, интенсивность которых составляла не более 5 % от интенсивности структурных линий. Появление дополнительных рефлексов с малой интенсивностью свидетельствует об образовании упорядоченных фаз в термообработанных образцах. В карбиде ванадия  $\text{VC}_{0,66}$  после термообработки на рентгенограмме дополнительных рефлексов не наблюдалось.

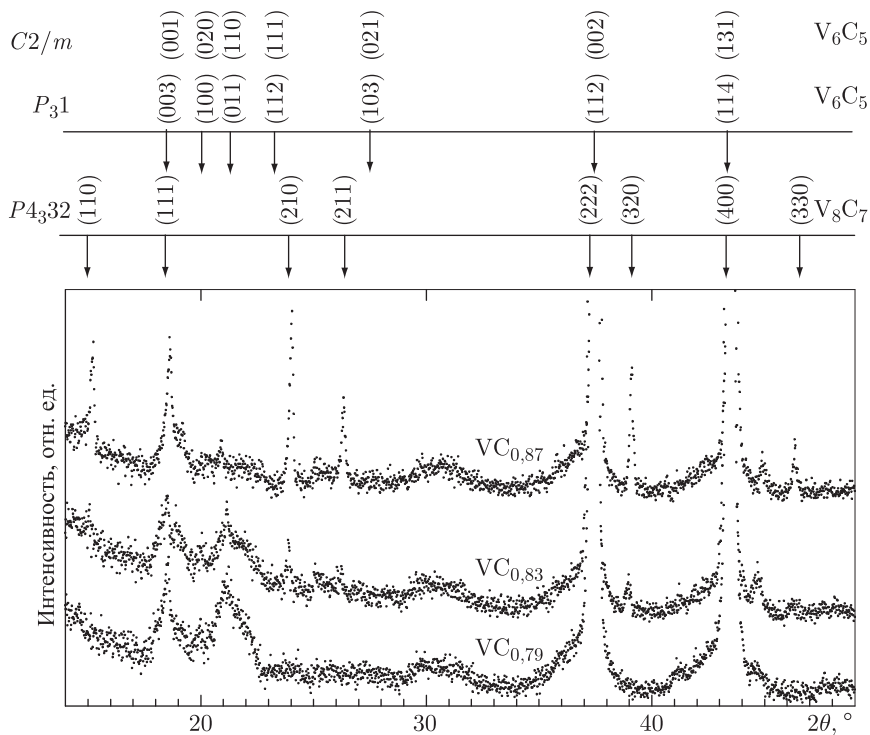


Рис. 3.26. Фрагменты рентгенограмм отожженных нестехиометрических карбидов ванадия  $\text{VC}_{0,87}$ ,  $\text{VC}_{0,83}$  и  $\text{VC}_{0,79}$  [98, 136]. Стрелками показано положение сверхструктурных отражений для упорядоченных фаз  $\text{V}_6\text{C}_5$  и  $\text{V}_8\text{C}_7$ ; для всех отражений указаны индексы Миллера ( $hkl$ ), соответствующие пространственной группе упорядоченной фазы

На рис. 3.26 представлены фрагменты рентгенограмм, снятых с отожженных образцов карбидов  $\text{VC}_{0,79}$ ,  $\text{VC}_{0,83}$  и  $\text{VC}_{0,87}$  [98, 136]. Интенсивные линии, наблюдаемые на всех рентгенограммах в области углов  $2\theta = 37,4^\circ$  и  $43,4^\circ$ , являются структурными отражениями  $(111)_{\text{B1}}$  и  $(200)_{\text{B1}}$ . На рентгенограммах всех отожженных карбидов

в области углов  $2\theta \approx 21,2\text{--}22,0^\circ$  и  $\sim 30,0\text{--}31,0^\circ$  имеются размытые максимумы, отсутствующие на рентгенограммах неупорядоченных карбидов. Эти максимумы являются паразитными рефлексами от излучения с длиной волны  $\lambda/2$  и соответствуют структурным отражениям  $(200)_{B1}$  и  $(220)_{B1}$ . Их появление обусловлено большим накоплением сигнала при съемке рентгенограмм отожженных карбидов.

На рентгенограмме отожженного карбида  $VC_{0,87}$  первое сверхструктурное отражение с приведенным дифракционным вектором  $|\mathbf{q}| = (2a_{B1} \sin \theta)/\lambda \approx 0,710$  наблюдается для угла  $2\theta = 15,14^\circ$  (рис. 3.26). Это отражение соответствует сверхструктурному вектору  $\{1/2\ 1/2\ 0\}$ , имеющему длину  $|\mathbf{q}| \approx 0,707$  и принадлежащему звезде  $\{\mathbf{k}_4\}$  с текущим индексом  $\mu_4 = 1/4$ . Следующее отражение с  $|\mathbf{q}| \approx 0,871$  наблюдается при  $2\theta = 18,55^\circ$  и соответствует вектору  $\{1/2\ 1/2\ 1/2\}$  звезды  $\{\mathbf{k}_9\}$ . Наибольшую интенсивность из всех сверхструктурных пиков имеет третье отражение ( $2\theta = 24,04^\circ$ ). Это отражение соответствует вектору  $\{1\ 1/2\ 0\}$  звезды  $\{\mathbf{k}_8\}$ . Следующие три сверхструктурных рефлекса, которые присутствуют на рентгенограмме отожженного образца  $VC_{0,87}$  (рис. 3.26), наблюдаются в углах  $2\theta = 26,34^\circ$ ,  $39,14^\circ$  и  $46,34^\circ$  и соответствуют векторам  $\{1\ 1/2\ 1/2\}$  звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$ ,  $\{3/2\ 1\ 0\}$  звезды  $\{\mathbf{k}_8\}$  и  $\{3/2\ 3/2\ 0\}$  звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$ . Всего в дифракционном спектре отожженного карбида  $VC_{0,87}$  в интервале углов  $2\theta$  от  $14^\circ$  до  $110^\circ$  наблюдается 19 сверхструктурных отражений, соответствующих трем звездам  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_8\}$  и  $\{\mathbf{k}_4\}$ .

Анализ положения и интенсивности наблюдаемых сверхструктурных отражений показал, что в результате термообработки карбида  $VC_{0,87}$  образовалась кубическая упорядоченная фаза  $V_8C_7$  (пр. гр.  $P4_332$ ). В канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок  $VC_{0,87} \rightarrow V_8C_7$  входят все лучи лифшицевских звезд  $\{\mathbf{k}_9\}$  и  $\{\mathbf{k}_8\}$  и нелифшицевской звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$  (при  $\mu_4 = 1/4$ ). Теоретико-групповой критерий Ландау для реализации фазового перехода второго рода в этом случае не выполняется, так как в канал перехода входят лучи нелифшицевской звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$ , причем сумма  $(\mathbf{k}_4^{(1)} + \mathbf{k}_4^{(5)} + \mathbf{k}_4^{(9)})$  равна структурному вектору  $(111)$  обратной решетки. Ясно, что даже из симметричных соображений образование упорядоченной фазы  $V_8C_7$  может происходить только как фазовый переход первого рода. Это согласуется с теоретическими выводами [3, 49].

Металлографический анализ отожженного карбида  $VC_{0,87}$  подтвердил наличие в нем упорядоченной фазы, относящейся к кубической сингонии. После травления на шлифах отчетливо видно, что результате упорядочения каждое зерно базисной неупорядоченной фазы разбивается на домены упорядоченной фазы, имеющие изометричную форму (рис. 3.27). В отраженном поляризованном белом свете упорядоченные домены не дают интерференции, это является явным свидетельством изотропности упорядоченной фазы  $V_8C_7$ . Микроструктурные исследования показали также, что фазовое превращение беспорядок–порядок в карбиде  $VC_{0,87}$  начинается на границах зерен неупорядоченной фазы. В неупорядоченном карбиде зерна базисной фазы имеют четкие прямые границы (рис. 3.27а), а после отжига в результате упорядочения эти границы становятся изломанными (рис. 3.27б). Фактически это означает, что домены как бы прорастают в зернах базисной фазы по направлению от границ к центру зерна и со временем распространяется вглубь кристаллитов. Малый размер доменов и одинаковая кубическая симметрия неупорядоченной и упорядоченной фаз не позволяют наблюдать границы доменов методом оптической микроскопии.

Анализ рентгенограммы отожженного карбида  $VC_{0,83}$  (см. рис. 3.26) показал, что данный образец содержит две упорядоченные фазы. Наряду со сверхструктурными отражениями упорядоченной фазы  $V_8C_7$  имеются еще линии от упорядоченной фазы  $V_6C_5$  с тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) или моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сим-

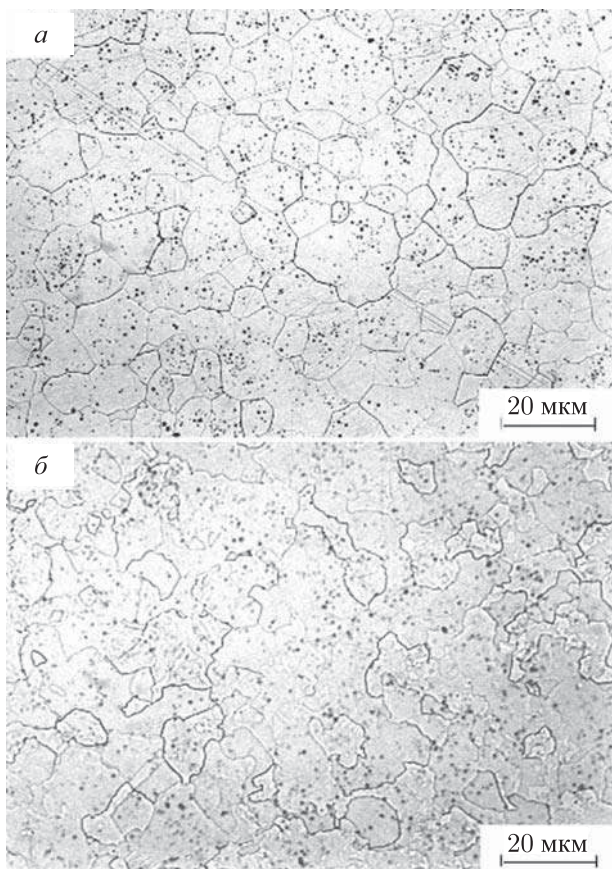


Рис. 3.27. Изменение микроструктуры компактного нестехиометрического карбида ванадия  $VC_{0,87}$  в результате упорядочения: *а* — в неупорядоченном карбиде  $VC_{0,87}$  зерна имеют четкие линейные границы, *б* — в упорядоченном карбиде  $V_8C_7$  ( $VC_{0,87}$ ) границы зерен базисной фазы как бы изъедены вследствие образования доменов упорядоченной фазы  $V_8C_7$  [117]

метрий. Упорядоченной фазе  $V_6C_5$  на рентгенограмме отожженного карбида  $VC_{0,83}$  соответствуют сверхструктурное отражение  $\{1/2 \ 1/2 \ 1/2\}$  ( $2\theta = 18,54^\circ$ ) от звезды  $\{k_9\}$ , которое совпадает по положению с аналогичным отражением для кубической упорядоченной фазы  $V_8C_7$ , а также отражения  $\{2/3 \ 2/3 \ 0\}$  ( $2\theta = 20,11^\circ$ ),  $\{1/6 \ -5/6 \ -1/2\}$  ( $2\theta = 21,14^\circ$ ),  $\{-1/3 \ -1/3 \ 1\}$  ( $2\theta = 23,74^\circ$ ) и  $\{7/6 \ 1/6 \ 2\}$  ( $2\theta = 27,34^\circ$ ), соответствующие звездам  $\{k_4\}$  (с  $\mu_4 = 1/3$ ) и  $\{k_3\}$  (с  $\mu_3 = 1/6$ ). Таким образом, в канал фазового перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием сверхструктуры  $V_6C_5$ , входят лучи лифшицевской звезды  $\{k_9\}$  и нелифшицевских звезд  $\{k_4\}$  и  $\{k_3\}$ . Из симметричных соображений ясно, что образование упорядоченной фазы  $V_6C_5$  должно происходить как фазовый переход первого рода.

Совокупность наблюдаемых сверхструктурных волновых векторов, образующих канал перехода  $VC_{0,83} \rightarrow V_6C_5$ , может соответствовать тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) или моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктурам типа  $V_6C_5$ .

Исследование микроструктуры отожженного карбида  $VC_{0,83}$  в отраженном поляризованном белом свете показало, что образец содержит домены двух упорядоченных



фаз. Одна фаза имеет зерна преимущественно изометричной формы и не дает интерференции, т.е. является изотропной, поэтому можно считать, что это кубическая упорядоченная фаза  $V_8C_7$ ; ее содержание в образце составляет 15–20 %. Содержание второй фазы в образце составляет 80–85 %. Домены второй фазы имеют таблитчатую и призматическую форму, характерную для кристаллов моноклинной и тригональной сингоний, и обладают интерференционной окраской, т.е. анизотропны. В отраженном поляризованном белом свете домены второй фазы окрашены в голубой и желтый цвета. Все это позволяет считать, что вторая фаза является фазой  $V_6C_5$ . Таким образом, микроструктурные результаты согласуются с выводами, сделанными на основе дифракционных данных.

На рентгенограмме отожженного карбида  $VC_{0,79}$  имеются сверхструктурные рефлексы только от упорядоченной структуры типа  $V_6C_5$  (см. рис. 3.26), а микроструктура отожженного карбида  $VC_{0,79}$  содержит домены только анизотропной упорядоченной фазы. Следовательно, в карбиде ванадия  $VC_{0,79}$  в результате длительного отжига образовалась единственная упорядоченная фаза  $V_6C_5$ .

На рентгенограмме карбида  $VC_{0,66}$  после отжига наблюдались только отражения базисной кубической фазы со структурой  $B1$ , никаких дополнительных отражений не появилось, хотя в нем можно ожидать появления ромбической фазы  $\zeta-V_4C_{3-x}$ . Карбиды  $\zeta-M_4C_{3-x}$  ( $x \leq 0,33$ ) имеют дефектную углеродную подрешетку и формально (без учета кристаллического строения) по составу совпадают с  $M_3C_2$  ( $MC_{0,67}$ ). Карбид  $\zeta-V_4C_{3-x}$  не является упорядоченной фазой кубического карбида  $VC_y$ , так как имеет ромбическую, а не ГЦК металлическую подрешетку [118]. Согласно работе [119], ромбическая фаза  $\zeta-V_4C_{3-x}$  содержит 37,9 ат.% углерода, имеет очень узкую область гомогенности  $VC_{0,605}-VC_{0,615}$ , образуется по перитектоидной реакции при 2150 К и наблюдается вплоть до температуры 1540 К. Отсутствие фазы  $\zeta-V_4C_{3-x}$  в отожженном карбиде  $VC_{0,66}$  [98, 137] связано, по-видимому, с тем, что отжиг проводился от более низкой температуры 1200 К. Заметим, что изученный по составу [98, 137] карбид  $VC_{0,66}$  соответствует нижней границе области гомогенности фазы  $\zeta-V_4C_{3-x}$ .

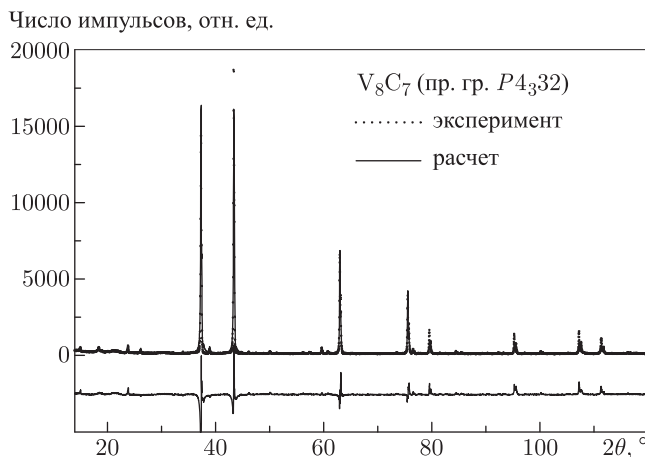


Рис. 3.28. Экспериментальная и рассчитанная рентгенограммы (излучение  $CuK\alpha_{1,2}$ ) упорядоченной фазы  $V_8C_7$  [158]. В нижней части рисунка показана разность между интенсивностями экспериментальной и рассчитанной рентгенограмм

Дополнительный анализ дифракционного спектра упорядоченного карбида  $V_8C_7$  (рис. 3.28) привел авторов работы [152] к выводу о больших статических смещениях атомов в этой сверхструктуре. Атомы ванадия, образующие октаэдрическое окружение структурной неметаллической вакансии, смещены по направлению к вакансии на 0,003–0,006 нм. Атомы углерода тоже смещаются по направлению к вакансии, но величина смещений значительно больше и достигает 0,05 нм. Если в неупорядоченном карбиде  $VC_{0,87}$  с периодом  $a_{B1} = 0,4172$  нм межатомные расстояния V–V и V–C составляют 0,295 и 0,209 нм, то в упорядоченном карбиде  $V_8C_7$  эти же расстояния для незаполненного (вакантного) октаэдра  $V_6$  меньше и равны 0,282–0,293 и 0,180–0,209 нм, что указывает на сжатие октаэдра. Расстояния V–V и V–C в заполненном октаэдре  $CV_6$  упорядоченного карбида  $V_8C_7$  равны 0,295–0,311 и 0,209–0,258 нм, соответственно. Такие большие смещения атомов, особенно металлических, могут приводить к появлению на дифракционной картине дополнительных отражений, которые отсутствуют на дифрактограмме идеальной (без учета атомных смещений) упорядоченной кубической (пр. гр.  $P4_332$ ) фазы типа  $V_8C_7$ .

В последние десятилетия активно развиваются методы получения различных веществ в наноструктурированном состоянии, проводятся интенсивные исследования влияния размера частиц (зерен) на свойства нанокристаллических веществ [183–189]. Интересно отметить, что карбид ванадия  $VC_{0,875}$  явился первым карбидом, полученным в нанокристаллическом состоянии с помощью атомно-вакансионного упорядочения как результат превращения беспорядок–порядок  $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$  [190–194].

В этом разделе уже обсуждалось упорядочение в низшем гексагональном карбиде ванадия  $V_2C_{y'}$ . Упорядочение в низших карбидах ниобия и тантала, судя по имеющимся ограниченными экспериментальными данными, подобно упорядочению низшего карбида ванадия. Общей особенностью упорядочения в низших гексагональных карбидах  $M_2C_y$  переходных металлов V группы является то, что в упорядоченных фазах перпендикулярно оси с исходной структуры типа  $L'3$  последовательно чередуются упорядоченные неметаллические атомные плоскости с разной степенью заполнения атомами углерода (рис. 3.29).

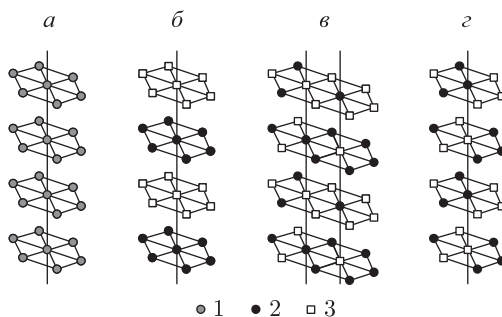


Рис. 3.29. Упорядочение неметаллических атомов внедрения (углерода или азота) в структурах  $M_2X$  (слои атомов внедрения расположены перпендикулярно оси с исходной структуры типа  $L'3$ , атомы металла не показаны): а — тип  $L'3$  (статистическое распределение); б — тип  $C6$  ( $Ta_2C$ ,  $W_2C$ ); в — тип  $\epsilon$ - $Fe_2N$  ( $Nb_2C$ ,  $V_2N$ ); г — тип  $\zeta$ - $Fe_2N$  ( $V_2C$ ,  $Mo_2C$ ); (1) позиции атомов внедрения •, статистически заполненные с вероятностью 1/2; (2) атомы внедрения •; (3) вакансии □



### 3.5.3. Упорядочение в нестехиометрических карбидах ниобия, тантала и вольфрама

**Упорядочение карбида ниобия  $\text{NbC}_y$ .** Упорядочение в нестехиометрическом монокарбиде ниобия  $\text{NbC}_y$  изучали методами электронной дифракции [142, 195] и нейтронографии [144–147, 156, 158, 159]. Исследования показали, что в результате отжига при температуре ниже 1300 К в широкой области составов вблизи  $\text{NbC}_{0,83}$  образуется упорядоченная фаза  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ . В работах [142, 158, 159, 195] для описания наблюдаемых сверхструктурных рефлексов была предложена тригональная (пр. гр.  $R\bar{3}_1$ ) структура, аналогичная  $\text{V}_6\text{C}_5$  [135]. Рентгеновское исследование упорядоченной фазы монокарбида ниобия также показало наличие только одной упорядоченной фазы  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ ; первоначально [196, 197] предполагали, что эта фаза имеет тригональную симметрию, однако позднее [157] те же авторы пришли к выводу, что фаза  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  является моноклинной. Наиболее детальное исследование упорядочения в карбиде ниобия  $\text{NbC}_y$  выполнено А. А. Ремпелем и А. И. Гусевым [144–147, 156].

Образцы карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  различного состава в пределах области гомогенности базисной кубической фазы были получены твердофазным спеканием порошков

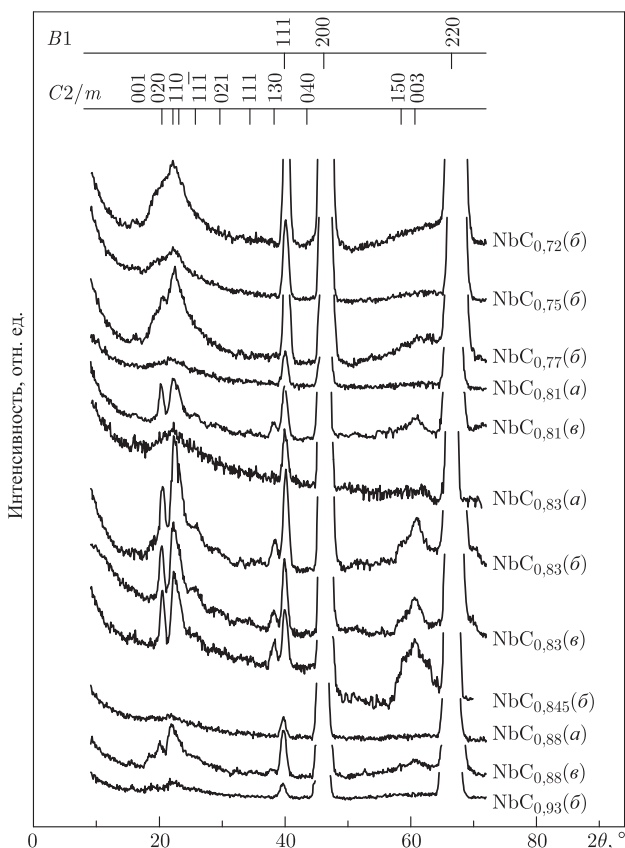


Рис. 3.30. Нейтронограммы карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  в состояниях с разной степенью упорядочения после термообработки по режимам (а), (б) и (в), показанным на рис. 3.2. Длина волны нейтронов  $\lambda = 0,1694$  нм [147, 156]

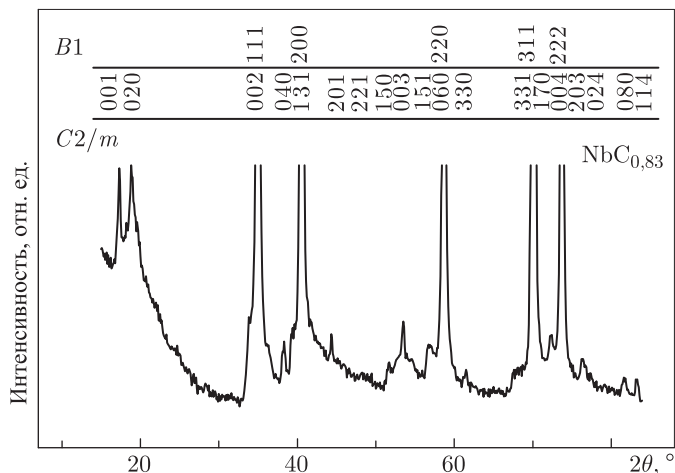


Рис. 3.31. Рентгенограмма упорядоченного карбида ниобия  $\text{NbC}_{0.83}$  [147]

ниобия и сажи; температурный режим синтеза показан на рис. 3.1. Для получения карбида ниобия в состояниях с разной степенью порядка синтезированные образцы были подвергнуты термообработке по четырем режимам, отличавшимся температурой и временем отжига и скоростью охлаждения (рис. 3.2). Структуру упорядоченной фазы карбида ниобия определяли нейтронографическим и рентгенографическим методами. Длительный отжиг образцов  $\text{NbC}_y$  ( $0,81 \leq y \leq 0,88$ ) привел к появлению сверхструктурных линий на их нейтронограммах и рентгенограммах (рис. 3.30, 3.31). Как видно из рис. 3.30, нейтронограммы отожженных образцов карбида ниобия  $\text{NbC}_{0.81}$ ,  $\text{NbC}_{0.83}$ ,  $\text{NbC}_{0.845}$  и  $\text{NbC}_{0.88}$  содержат одинаковую систему сверхструктурных линий, которые соответствуют упорядоченной фазе  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  с моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) симметрией.

Для определения параметров элементарной ячейки упорядоченной фазы  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  авторы работ [28, 156] провели расчет по методу Т. Ито [198, 199]. В результате было установлено, что моноклинная элементарная ячейка упорядоченного карбида ниобия  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  принадлежит пространственной группе  $C2/m$  и имеет следующие параметры:  $a = c = 0,54605$  нм,  $b = 0,94579$  нм,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  и  $\beta = 109,471^\circ$ . Эта элементарная ячейка показана в п. 5.4.4 и включает в себя две формульные единицы  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ , т.е. двенадцать атомов ниобия, десять атомов углерода и две вакансии. Вместе с тем в упорядоченной структуре карбида ниобия можно выбрать примитивную (по подрешетке вакансий) трансляционную триклинную ячейку с параметрами  $a = b = c = 0,54605$  нм,  $\alpha = \beta = 99,6^\circ$  и  $\gamma = 120^\circ$ ; в такую трансляционную ячейку входят шесть атомов ниобия, пять атомов углерода и одна вакансия (рис. 3.32). Выполненный расчет теоретических нейтронографических спектров для найденной моноклинной [144–147, 156] и предложенных ранее других моделей структуры упорядоченной фазы  $\text{M}_6\text{C}_5$  [135, 141, 142] показал, что лучшее согласие с экспериментальным спектром ( $R$ -фактор равен 0,71%) достигается для моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) структуры (рис. 3.33).

Определенная авторами [144–147, 156] структура упорядоченного карбида  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  во многом подобна структурам  $\text{V}_6\text{C}_5$  [135, 141, 142]. Связь между ними показана на рис. 3.34. Если рассматривать только неметаллическую подрешетку (симметрия металлической подрешетки при исследованном упорядочении практически не меняется),

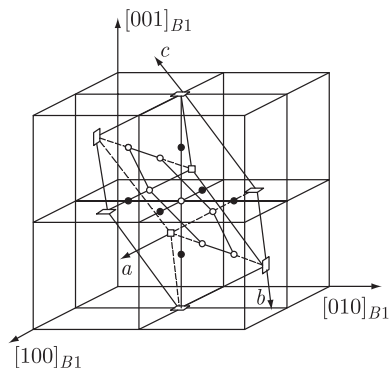


Рис. 3.32. Примитивная (по под-  
решетке вакансий) трансляционная  
ячейка моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ )  
упорядоченной фазы  $Nb_6C_5$ :  $\circ$  —  
атомы внедрения,  $\bullet$  — атомы нио-  
бия,  $\square$  — вакансии [28, 156]

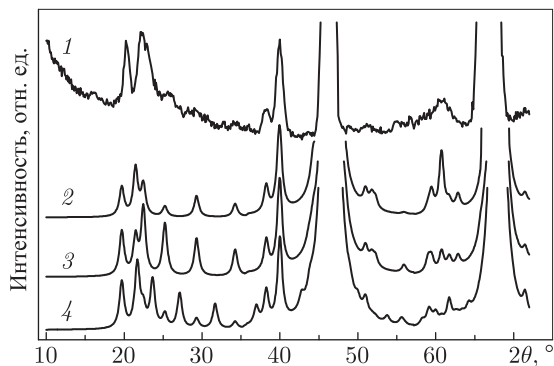


Рис. 3.33. Сопоставление нейтронографических  
( $\lambda = 0,1694$  нм) экспериментального (1) (по дан-  
ным [156]) и теоретических (2, 3, 4) дифракцион-  
ных спектров упорядоченной фазы  $Nb_6C_5$  со струк-  
турой: 2 — моноклинная (пр. гр.  $C2/m$ ) с учетом  
смещений атомов [145, 156]; 3 — тригональная  
(пр. гр.  $P3_1$ ) типа  $V_6C_5$  [135]; 4 — моноклинная  
(пр. гр.  $C2$ ) типа  $V_6C_5$  [141, 142]

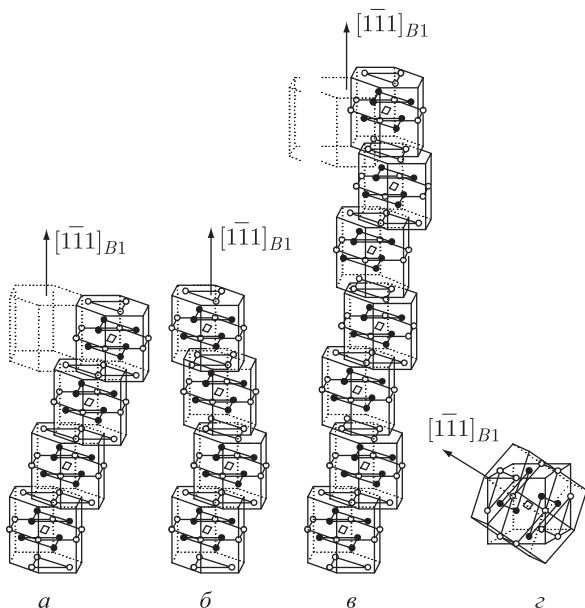


Рис. 3.34. Модели родственных структур упорядоченных карбидных фаз типа  $M_6C_5$  [29]:  $a$  —  
моноклинная (пр. гр.  $C2/m$ ) структура  $M_6C_5$ ;  $b$  — тригональная (пр. гр.  $P3_1$ ) структура  $M_6C_5$ ;  
 $c$  — моноклинная (пр. гр.  $C2$ ) структура  $M_6C_5$ ;  $d$  — положение квазимолекулы  $M_6C_5$  в решетке  
типа  $B1$ ;  $\circ$  — атом углерода,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

то в направлении  $[1\bar{1}1]_{B1}$  будут последовательно чередоваться комплекты плоскости, содержащие только атомы углерода, и частично дефектные плоскости, содержащие атомы углерода и вакансии. В дефектных плоскостях вакансии занимают одну треть углеродных позиций и образуют в плоскости правильные шестиугольники. Порядок взаимного расположения дефектных плоскостей, обеспечивающий получение трех отличающихся структур типа  $M_6C_5$ , показан на рис. 3.34. При последовательном трехкратном смещении относительно друг друга атомов и вакансий равноотстоящих дефектных плоскостей в направлении  $\{1/2 - 1/2 1\}_{B1}$  образуется модель моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) структуры (рис. 3.34а). При последовательном спиральном смещении по векторам  $\{1/2 - 1/2 1\}_{B1}$ ,  $\{1/2 - 1 1/2\}_{B1}$  и  $\{1 - 1/2 1/2\}_{B1}$  образуется тригональная структура типа  $V_6C_5$  [135] (рис. 3.34б). В случае, когда атомы и вакансии дефектных плоскостей смещаются по векторам  $\{1/2 - 1/2 1\}_{B1}$  и  $\{1/2 - 1 1/2\}_{B1}$  попеременно (рис. 3.34в), образуется моноклинная (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктура, предложенная для низкотемпературной упорядоченной фазы  $V_6C_5$  [141, 142]. Как видно из рис. 3.34, все рассматриваемые сверхструктуры типа  $M_6C_5$  можно представить как набор размещенных в определенном порядке квазимолекул  $M_6C_5\Box$  (рис. 3.34г) и отличаются только взаимным расположением частично дефектных плоскостей. Эти сверхструктуры идентичны по характеру ближнего порядка в неметаллической подрешетке (см. п. 3.5.2) и не различаются между собой вплоть до третьей координационной сферы относительно атома металла, поэтому энергии их образования близки. Близость энергий образования обсуждаемых структур типа  $M_6C_5$  обуславливает «перемешивание» последовательностей взаимного расположения частично дефектных плоскостей, характерных для каждой структуры. В результате этого правильное чередование плоскостей может быть нарушено. Фактически это соответствует нарушению порядка в направлении оси  $c$  и означает, что данные сверхструктуры неустойчивы относительно образования плоских антифазных доменов. Нарушение порядка вдоль оси  $c$  может заметно ослаблять некоторые сверхструктурные отражения.

**Несоразмерная упорядоченная фаза  $Ta_6C_5$  карбида тантала  $TaC_y$ .** Для исследования упорядочения одним из наиболее трудных объектов оказался кубический карбид тантала  $TaC_y$ . Изучение карбида  $TaC_{0,83}$  методом дифракции электронов [200] обнаружило диффузную полосу, геометрия которой соответствует упорядочению типа  $M_6C_5$  с очень малой степенью порядка. Имеются сведения о влиянии упорядочения на период базисной решетки, магнитную восприимчивость и теплоемкость  $TaC_y$  [99, 161, 162, 201–204], на спектры угловой корреляции аннигиляционного излучения в  $TaC_y$  [205, 206]. Результаты термодинамических расчетов переходов беспорядок–порядок в карбиде  $TaC_y$  [1–4, 105, 106, 109, 128, 129, 207] показывают, что единственная упорядоченная фаза карбида тантала — сверхструктура типа  $M_6C_5$ , которая образуется по механизму фазового перехода первого рода.

Наиболее полно и по существу впервые структура упорядоченного карбида тантала была изучена в работах А. А. Ремпеля, В. Н. Липатникова и А. И. Гусева [100, 163, 164]. Оказалось, что упорядоченная фаза карбида тантала является несоразмерной. Какие-либо сведения о других несоразмерных упорядоченных фазах карбидов или нитридов в литературе отсутствуют, поэтому результаты [100, 163, 164] рассмотрим более подробно.

Образцы карбида тантала  $TaC_y$  с разным содержанием углерода ( $0,70 \leq y \leq 1,00$ ) в пределах области гомогенности базисной кубической фазы были синтезированы твердофазным спеканием порошков тантала и сажи; температурный режим синтеза показан на рис. 3.1. После синтеза образцы подвергали термообработке по трем различным режимам (рис. 3.2). Структуру упорядоченной фазы карбида тантала

изучали нейтронографическим методом ( $\lambda = 0,1694$  нм) в режиме пошагового сканирования с  $\Delta(2\theta) = 0,1^\circ$  в интервале углов  $2\theta$  от  $12^\circ$  до  $90^\circ$ . Для выявления слабых сверхструктурных отражений на каждом шаге сканирования делалось большое накопление; интенсивность фона составляла около 5000 имп. По этой причине в нейтронографических спектрах присутствовали паразитные рефлексы от излучения с длинами волн  $\lambda/2$  и  $\lambda/3$ , соответствующие структурным отражениям  $(200)_{B1}$ ,  $(220)_{B1}$  и  $(222)_{B1}$ . Интенсивность паразитных рефлексов была около 0,5% от интенсивности основных отражений.

Типичные нейтронографические спектры образцов нестехиометрического карбида  $TaC_y$  показаны на рис. 3.35. Изображен тот интервал углов  $2\theta$ , в котором наря-

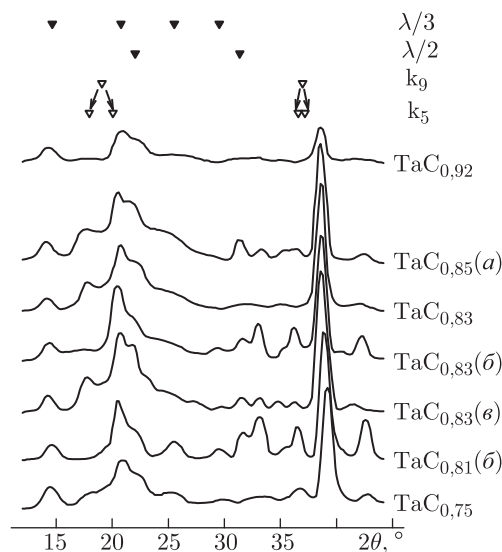


Рис. 3.35. Нейтронограммы карбида тантала  $TaC_y$  в разных структурных состояниях [100] после термообработки по режимам (а), (б) и (в), показанным на рис. 3.2. Длина волны нейтронов  $\lambda = 0,1694$  нм; ▼ — положения отражений, обусловленных излучением с длинами волн  $\lambda/2$  и  $\lambda/3$ ; ▽ — сверхструктурные отражения, соответствующие звездам  $\{k_9\}$  и  $\{k_5\}$ ; стрелками показано расщепление отражений, которые соответствуют звезде  $\{k_9\}$  и наблюдаются в спектрах соразмерных сверхструктур типа  $M_6C_5$ , на экспериментальные сверхструктурные отражения, соответствующие звезде  $\{k_5\}$

ду со структурным отражением  $(111)_{B1}$  наблюдались дополнительные отражения. Интенсивность отражения  $(111)_{B1}$  мала и находится на уровне интенсивности сверхструктурных отражений, поскольку она пропорциональна  $(f_{Ta} - f_C)^2$ , а амплитуды атомного рассеяния тантала  $f_{Ta}$  и углерода  $f_C$  близки по величине ( $f_{Ta} = 0,70 \cdot 10^{-12}$  и  $f_C = 0,665 \cdot 10^{-12}$  см).

Сверхструктурные отражения с интенсивностью, зависящей от термообработки образцов, наблюдались в спектрах отожженного карбида тантала в интервале составов  $TaC_{0,79}$ – $TaC_{0,89}$ . Слабые сверхструктурные рефлексы наблюдались также для закаленного карбида  $TaC_{0,83}$  (рис. 3.35). По-видимому, скорость закалки ( $200 \text{ K} \times \text{мин}^{-1}$ ) была меньше скорости упорядочения и потому оказалась недостаточна для получения неупорядоченного состояния карбида тантала.

Исследования показали, что сверхструктурные отражения значительно шире, чем структурное отражение  $(111)_{B1}$ , их интенсивность быстро уменьшается с увеличением угла дифракции  $2\theta$  и сверхструктурные отражения практически не видны при  $2\theta > 50^\circ$ . Эти результаты показывают, что домены упорядоченной фазы карбида тантала много меньше, чем зерна неупорядоченного карбида с базисной структурой типа  $B1$ . Отмеченные особенности позволяют предположить, что в карбиде тантала даже после продолжительного отжига не образуется структура с идеальным дальним порядком, хотя упорядочение происходит достаточно быстро.

Волновым векторам, ограничивающим первую зону Бриллюэна, на нейтронограмме карбида тантала соответствует интервал углов  $2\theta = 19\text{--}25^\circ$ . Наличие сверхструктурных отражений в этой области указывает, что в кристалле появляются статические концентрационные волны с волновыми векторами, оканчивающимися вблизи границ первой зоны Бриллюэна. Согласно работам [1–4, 28, 29, 48], при упорядочении нестехиометрических монокарбидов переходных металлов V группы образуются сверхструктуры типа  $M_6C_5$  с пространственными группами  $C2/m$ ,  $P3_1$  и  $C2$ . Для этих сверхструктур были рассчитаны положения сверхструктурных отражений; расчет проводился для базисной кубической решетки с периодом  $a_{B1} = 0,4428$  нм, соответствующим карбиду  $TaC_{0,83}$ . Из сравнения положения рассчитанных и наблюдаемых сверхструктурных отражений следует, что сверхструктура карбида тантала отличается от известных сверхструктур типа  $M_6C_5$ .

В неметаллической подрешетке сверхструктур типа  $M_6C_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ,  $P3_1$ ,  $C2$ ) в направлении  $[1\bar{1}1]_{B1}$  (или в эквивалентных направлениях  $[111]_{B1}$ ,  $[\bar{1}11]_{B1}$  и  $[11\bar{1}]_{B1}$ , в зависимости от ориентации элементарной ячейки) последовательно чередуются комплектные и частично дефектные плоскости (рис. 3.34). Чередование комплектных и дефектных неметаллических атомных плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$  в упорядоченных структурах типа  $M_6C_5$  обусловлено наличием луча  $\mathbf{k}_9^{(3)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_9\}$  в каналах соответствующих фазовых переходов беспорядок–порядок [28, 208] (нумерация звезд волновых векторов и их лучей описана в главе 2). Звезда  $\{\mathbf{k}_9\}$  обеспечивает соразмерность всех трех структур, поскольку соответствующее ей межплоскостное расстояние совпадает с одним из межплоскостных расстояний базисной кубической структуры  $B1$ .

Сравнение нейтронограмм карбида тантала с дифракционными спектрами сверхструктур типа  $M_6C_5$  обнаружило, что в спектрах упорядоченного карбида  $TaC_y$  отсутствуют отражения в углах  $2\theta = 19,0^\circ$ ,  $37,0^\circ$ ,  $59,0^\circ$  и т. д., соответствующих звезде  $\{\mathbf{k}_9\}$  неметаллической ГЦК подрешетки. Эти отражения в дифракционных спектрах карбида тантала расщепляются на два сверхструктурных отражения (сателлита), например,  $2\theta = 18,0^\circ$  и  $20,5^\circ$  (рис. 3.35). Анализ положения сателлитов в дифракционных спектрах указывает, что сателлиты могут относиться к звезде  $\{\mathbf{k}_5\}$ . Лучи звезды  $\{\mathbf{k}_5\}$  коллинеарны лучам звезды  $\{\mathbf{k}_9\}$ , но не достигают границы первой зоны Бриллюэна. Они имеют текущий индекс  $0 < \mu_5 < 1/2$  (рис. 3.36). В общем случае положение лучей  $\mathbf{k}_5^{(j)}$  может непрерывно меняться от нуля обратного пространства (центр зоны Бриллюэна) до точек  $L$  на границе первой зоны Бриллюэна. Точки  $L$  соответствуют лучам звезды  $\{\mathbf{k}_9\}$ . Присутствие в канале фазового перехода лучей звезды  $\{\mathbf{k}_5\}$  фактически означает несоразмерность сверхструктуры карбида тантала.

Численные значения текущего индекса  $\mu_5$  можно найти из экспериментальных нейтронографических спектров (рис. 3.35). Луч  $\mathbf{k}_9^{(3)}$  коллинеарен лучу  $\mathbf{k}_5^{(6)} = \{\mu_5, -\mu_5, \mu_5\}$ . Дифракционный вектор  $\mathbf{q}$ , совпадающий с волновым вектором  $\mathbf{k}_5^{(6)}$ , по модулю равен  $|\mathbf{q}| = |\mathbf{k}_5^{(6)}| = \sqrt{3}\mu_5$ . С учетом зависимости  $q = (2a_{B1} \sin \theta)/\lambda$  получим

$$\mu_5 = (2a_{B1} \sin \theta_5)/\sqrt{3} \lambda, \quad (3.30)$$

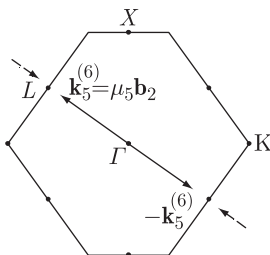


Рис. 3.36. Положение сверхструктурных векторов  $\mathbf{k}_5^{(6)}$  и  $-\mathbf{k}_5^{(6)}$  в сечении (110) первой зоны Бриллюэна; сверхструктурные векторы, показанные пунктиром, создаются ближайшими узлами обратной решетки. Наличие двух сверхструктурных векторов  $\mathbf{k}_5^{(j)}$  с  $\mu_5 \approx 0,473$  вблизи точки  $L$  приводит к появлению в дифракционных спектрах двух близких сверхструктурных отражений при  $2\theta \approx 18,0^\circ$  и  $20,5^\circ$  ( $\Gamma$ ,  $K$ ,  $L$  и  $X$  — особые точки первой зоны Бриллюэна)

где  $\theta_5 \approx 9,00\text{--}9,02^\circ$  — угол, который соответствует сверхструктурному отражению, обусловленному волновым вектором с длиной  $|\mathbf{k}_5^{(6)}|$ . Расчет показал, что  $\mu_5 \approx 0,473$  независимо от состава карбида тантала (в пределах точности дифракционного эксперимента). Кроме того, в первой зоне Бриллюэна имеется обратный сверхструктурный вектор  $\mathbf{k}_5^{(5)} = -\mathbf{k}_5^{(6)}$ , соответствующий сверхструктурному вектору  $\mathbf{k}_5^{(6)}$ . Вектор  $\mathbf{k}_5^{(5)}$  не эквивалентен вектору  $\mathbf{k}_5^{(6)}$  и поэтому входит в канал фазового перехода наряду с вектором  $\mathbf{k}_5^{(6)}$ . Таким образом, канал фазового перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием несоразмерной упорядоченной фазы в нестехиометрическом карбиде тантала, включает лучи  $\mathbf{k}_5^{(6)} \approx 0,473\mathbf{b}_2$  и  $\mathbf{k}_5^{(5)} = -\mathbf{k}_5^{(6)}$  (рис. 3.36).

Рассмотрим функции, которые описывают вероятность обнаружения атома углерода на узле неметаллической плоскости  $(1\bar{1}1)_{B1}$ , т.е. степень заполнения  $P^{(1\bar{1}1)}$  атомами углерода неметаллических плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$  в карбиде  $\text{M}_6\text{C}_5$  с любой степенью дальнего порядка  $\eta$ . Для соразмерных сверхструктур типа  $\text{M}_6\text{C}_5$  с учетом соответствующих им функций распределения [28, 49, 208] степень заполнения  $P_{\text{com}}^{(1\bar{1}1)}$  имеет вид

$$P_{\text{com}}^{(1\bar{1}1)} = y - (\eta_9/6) \cos(2\pi\mu_9 z), \quad (3.31)$$

где  $z$  — порядковый номер неметаллической плоскости  $(1\bar{1}1)_{B1}$ ;  $\eta_9$  — параметр дальнего порядка, соответствующий звезде  $\{\mathbf{k}_9\}$ ;  $\mu_9 = 1/2$ .

Для несоразмерной упорядоченной структуры, близкой к типу  $\text{M}_6\text{C}_5$ , степень заполнения атомами углерода неметаллических плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$  в карбиде  $\text{M}_6\text{C}_5$  имеет аналогичный вид:

$$P_{\text{inc}}^{(1\bar{1}1)} = y - (\eta_5/6) \cos(2\pi\mu_5 z). \quad (3.32)$$

Из уравнений (3.31) и (3.32) следует, что максимальная и минимальная степени заполнения неметаллических плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$  атомами углерода равны  $P_{\text{max}}^{(1\bar{1}1)} = y + \eta/6$  и  $P_{\text{min}}^{(1\bar{1}1)} = y - \eta/6$ , где  $\eta$  равно  $\eta_9$  или  $\eta_5$  для соразмерной и несоразмерной сверхструктур, соответственно.

Функции, характеризующие степень заполнения неметаллических плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$  в соразмерной и несоразмерной упорядоченных структурах типа  $\text{M}_6\text{C}_5$ , показаны на рис. 3.37. Заметим, что изображенные функции имеют физический смысл только на плоскостях  $(1\bar{1}1)_{B1}$ .



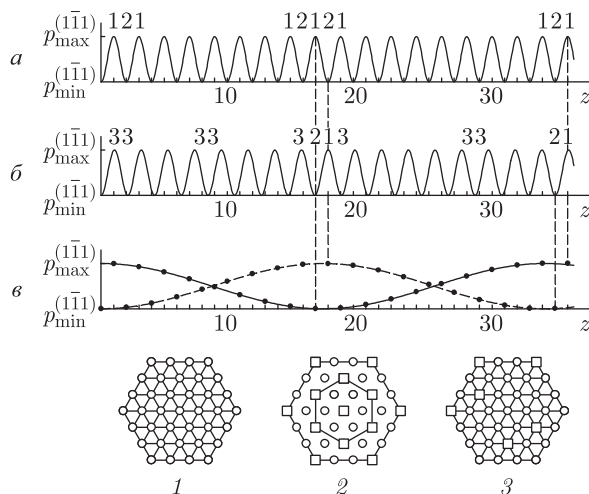


Рис. 3.37. Изменение степени заполнения  $P^{(1\bar{1}1)}$  неметаллических атомных плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$  атомами углерода в направлении  $[1\bar{1}1]_{B1}$ : а — соразмерная сверхструктура типа  $M_6C_5$ ; б — несоизмерная сверхструктура карбида тантала, близкая к типу  $M_6C_5$ ; в — степень заполнения  $P^{(1\bar{1}1)}$  нечетных (сплошная линия) и четных (штриховая линия) неметаллических плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$  в несоизмерном упорядоченном карбиде  $TaC_5$ ; 1 — комплектная неметаллическая плоскость  $(1\bar{1}1)_{B1}$  с максимальной степенью заполнения  $P_{\max}^{(1\bar{1}1)} = y + \eta/6$ ; 2 — дефектная упорядоченная неметаллическая плоскость  $(1\bar{1}1)_{B1}$  с минимальной степенью заполнения  $P_{\min}^{(1\bar{1}1)} = y - \eta/6$ ; 3 — дефектная неметаллическая плоскость  $(1\bar{1}1)_{B1}$  со степенью заполнения, промежуточной между  $P_{\max}^{(1\bar{1}1)}$  и  $P_{\min}^{(1\bar{1}1)}$ ; о — атом углерода, □ — вакансия

Как видно из рис. 3.37 а, в соразмерных сверхструктурах типа  $M_6C_5$  в направлении  $[1\bar{1}1]_{B1}$  чередуются только неметаллические атомные плоскости  $(1\bar{1}1)_{B1}$  с максимальной  $P_{\max}^{(1\bar{1}1)}$  и минимальной  $P_{\min}^{(1\bar{1}1)}$  степенями заполнения; обозначим эти плоскости как плоскости типа 1 и типа 2, соответственно. Для несоизмерной сверхструктуры (рис. 3.37 б) максимумы и минимумы функции  $P^{(1\bar{1}1)}$  не совпадают с неметаллическими плоскостями  $(1\bar{1}1)_{B1}$  и поэтому степень заполнения атомами углерода этих плоскостей является промежуточной между  $P_{\max}^{(1\bar{1}1)}$  и  $P_{\min}^{(1\bar{1}1)}$  (рис. 3.37 в). Иначе говоря, концентрационная волна, соответствующая звезде  $\{k_5\}$ , имеет максимумы и минимумы, которые не совпадают с неметаллическими плоскостями  $(1\bar{1}1)_{B1}$ . Как видно из рис. 3.37 в, в несоизмерном карбиде тантала примерно каждая 18-я неметаллическая плоскость  $(1\bar{1}1)_{B1}$  имеет максимум заполнения атомами углерода (18-я, 37-я, 54-я, 73-я и т. д.). В соразмерной сверхструктуре типа  $M_6C_5$  неметаллические плоскости  $(1\bar{1}1)_{B1}$  с максимальной степенью заполнения (плоскости типа 1) встречаются через одну, т.е. первая, третья, пятая и т.д. (рис. 3.37 а). Таким образом, период трансляции в направлении  $[1\bar{1}1]_{B1}$  увеличивается примерно в 18 раз, от 0,5112 нм в соразмерной фазе типа  $M_6C_5$  до 8,9–9,1 нм в несоизмерном упорядоченном карбиде тантала. Величина периода трансляции существенно зависит от состава карбида тантала и условий термообработки.

Несовпадение максимумов и минимумов концентрационной волны с плоскостями  $(1\bar{1}1)_{B1}$  неметаллической подрешетки означает, что вероятности заполнения углеродных и вакансионных позиций в упорядоченном карбиде тантала заметно отличаются

от 1 и 0, соответственно. Как следствие, степени дальнего и ближнего порядка в упорядоченном карбиде тантала далеки от максимальных возможных значений.

При одинаковых значениях параметров дальнего порядка  $\eta_9 = \eta_5 = \eta$  разность между степенями заполнения неметаллических плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$  в несоразмерной и соразмерной сверхструктурах равна

$$P_{\text{inc}}^{(1\bar{1}1)} - P_{\text{com}}^{(1\bar{1}1)} = -(\eta/3) \sin[\pi z(\mu_9 + \mu_5)] \sin[\pi z(\mu_9 - \mu_5)]. \quad (3.33)$$

Оценим, в какой по счету плоскости  $(1\bar{1}1)_{B1}$  неметаллической подрешетки вероятности  $P_{\text{inc}}^{(1\bar{1}1)}$  и  $P_{\text{com}}^{(1\bar{1}1)}$  будут одинаковы. В этом случае  $P_{\text{inc}}^{(1\bar{1}1)} - P_{\text{com}}^{(1\bar{1}1)} = 0$ ; с учетом численных значений  $\mu_9$  и  $\mu_5$  из уравнения (3.33) следует, что  $z \approx 37m$ , где  $m = 0, 1, 2, \dots$  есть целое число. Таким образом, степени заполнения атомами углерода неметаллических плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$  в несоразмерной и соразмерной сверхструктурах типа  $M_6C_5$  совпадают на каждой 37-й плоскости (рис. 3.37 в).

В принципе, возможно другое объяснение распределения атомов углерода и вакансий в упорядоченном карбиде тантала. Упорядоченную структуру нестехиометрического карбида тантала можно представить как последовательности  $[(CD)_n C]_\infty$  или  $[(CD)_n D]_\infty$  чередующихся комплектных С и упорядоченных дефектных D неметаллических плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$ , т.е. как длинно-периодическую структуру. Для длинно-периодической структуры  $[(CD)_n C]_\infty$  или  $[(CD)_n D]_\infty$  параметр  $\mu_5$  должен зависеть от состава карбида  $TaC_y$ . Однако такой зависимости в пределах точности выполненного дифракционного эксперимента не наблюдалось.

Несоразмерность структуры означает отсутствие точного стехиометрического состава упорядоченной фазы (это не означает, что любая неупорядоченная фаза нестехиометрического состава является несоразмерной). Этим, в частности, объясняется отмеченная в работах [100, 163, 164] слабая зависимость интенсивности сверхструктурных отражений от состава карбида тантала  $TaC_y$  (см. рис. 3.35).

**Упорядочение низшего карбида вольфрама  $\beta$ - $W_2C_y$ .** Низший гексагональный (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) неупорядоченный карбид вольфрама  $\beta$ - $W_2C$  имеет две упорядоченные модификации, устойчивые в разных температурных интервалах [59]. Неупорядоченный карбид  $\beta$ - $W_2C$  имеет структуру с собственным структурным типом  $L/3$  (тип  $W_2C$ ). В элементарной ячейке карбида  $\beta$ - $W_2C$  два атома W занимают позиции 2(c) с координатами  $(1/3 \ 2/3 \ 1/4)$  и  $(2/3 \ 1/3 \ 3/4)$ , а один атом С статистически занимает позиции 2(a) с координатами  $(0 \ 0 \ 0)$  и  $(0 \ 0 \ 1/2)$ . Фаза  $\beta$ - $W_2C$  имеет область гомогенности от  $WC_{0,34}$  до  $WC_{0,52}$  и устойчива в температурном интервале от температуры плавления 3000–3050 К до 2670–2720 К. Следующая модификация  $\beta'$ - $W_2C$  низшего карбида вольфрама имеет ромбическую симметрию, хотя металлическая подрешетка остается гексагональной плотноупакованной. Структура ромбического карбида  $\beta'$ - $W_2C$  точно не определена, но ее можно отнести к типу  $PbO_2$  с пространственной группой  $Pbcn$ . Авторы работы [59] предположили, что карбид  $\beta'$ - $W_2C$  имеет ромбическую структуру, аналогичную структуре упорядоченного карбида  $Mo_2C$  (структура типа  $\zeta$ - $Fe_3N$ , пр. гр.  $Pbcn$ ). Ромбическая фаза  $\beta'$ - $W_2C$  со структурой типа  $\zeta$ - $Fe_3N$  является упорядоченной по неметаллической подрешетке (см. рис. 3.29 з) относительно высокотемпературной гексагональной фазы  $\beta$ - $W_2C$ , имеет область гомогенности  $WC_{0,34}$ – $WC_{0,49}$  и существует в интервале температур от 2670–2750 до 2370 К. Самая низкотемпературная фаза  $\beta''$ - $W_2C$  с ромбоэдрической (пр. гр.  $R\bar{3}m1$ ) структурой типа  $C6$  является упорядоченной. В этой ромбоэдрической структуре атомы углерода и структурные вакансии упорядоченно распределены в слоях, перпендикулярных оси  $c$ : между парами слоев АВ, образованных атомами W, располагаются слои С, образованные только атомами углерода, а между парами

металлических слоев ВА располагаются слои из пустых междоузлий, т. е. слои, образованные структурными вакансиями (см. рис. 3.29 б). В идеальном случае в  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$  два атома W занимают позиции 2(d) с координатами  $(1/3\ 2/3\ 1/4)$  и  $(2/3\ 1/3\ 3/4)$ , атом C занимает позицию 1(a) с координатами  $(0\ 0\ 0)$ , вакантный узел расположен в позиции 1(b) с координатами  $(0\ 0\ 1/2)$ . Из сравнения со структурой высокотемпературного неупорядоченного карбида  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  легко видеть, что в результате упорядочения произошло расщепление позиций 2(a), статистически наполовину занятых атомами углерода, на позиции 1(a) и 1(b), одна из которых занята атомом углерода, а другая вакантна. При температуре  $\sim 2300$  К область гомогенности фазы  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$  составляет от  $\text{WC}_{0,34}$  до  $\text{WC}_{0,48}$ ; понижение температуры приводит к сужению области гомогенности и к ее исчезновению при 1523 К. При  $T < 1523$  К низший карбид  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$  распадается на W и высший гексагональный карбид вольфрама  $\delta\text{-WC}$  (WC). Температуры последовательных фазовых превращений  $\beta\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons \beta'\text{-W}_2\text{C}$ ,  $\beta'\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons \beta''\text{-W}_2\text{C}$  и эвтектоидного распада  $\beta''\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{W} + \delta\text{-WC}$  были определены [59] с помощью специально разработанной аппаратуры высокотемпературного дифференциального термического анализа. Заметим, что выводы [59] о существовании ромбической  $\beta'\text{-W}_2\text{C}$  и ромбоэдрической  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$  фаз не подтвердились. Проведенные нейтронографические исследования не обнаружили этих фаз; оказалось, что единственной упорядоченной фазой низшего карбида вольфрама является тригональная (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) фаза  $\epsilon\text{-W}_2\text{C}$  со структурой типа  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ .

### 3.5.4. Упорядоченные фазы нестехиометрических нитридов и оксидов

Сведения о структуре упорядоченных фаз нестехиометрических нитридов переходных металлов IV и V групп и кубических оксидов переходных металлов V группы приведены в табл. 3.8.

Упорядочение нитридов изучено меньше, чем упорядочение карбидов. Образование упорядоченных фаз установлено в кубических нитридах титана  $\text{TiN}_y$ , ванадия  $\text{VN}_y$  и ниобия  $\text{NbN}_y$ , а также в низшем гексагональном нитриде ванадия  $\text{V}_2\text{N}_y$ . Какие-либо сведения об упорядочении кубических нитридов циркония и гафния отсутствуют.

Экспериментально в нитриде титана  $\text{TiN}_y$  установлено образование тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) упорядоченной фазы  $\text{Ti}_2\text{N}$  ( $\delta'\text{-Ti}_2\text{N}$ ) с узкой областью гомогенности [209–215]. Согласно работам [216, 217, 219] фаза  $\delta'\text{-Ti}_2\text{N}$  является метастабильной и существует только в узком температурном интервале от 900 до 1180 К.

Расчет упорядочения в нитриде  $\text{TiN}_y$  [125, 130] методом функционала параметров порядка показал, что при температуре ниже 1060 К в разных концентрационных интервалах могут возникать упорядоченные фазы типа  $\text{Ti}_2\text{N}$ ,  $\text{Ti}_3\text{N}_2$  и  $\text{Ti}_6\text{N}_5$ . Образование упорядоченной фазы типа  $\text{Ti}_6\text{N}_5$  при температуре ниже 600 К следует также из расчетов [220], выполненных методами Монте-Карло и вариации кластеров. Согласно работе [220] сверхструктура  $\text{Ti}_6\text{N}_5$  имеет ромбическую симметрию, однако параметры элементарной ячейки и размещение в ней неметаллических атомов и вакансий такие же, как в моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуре  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  [144–147, 156].

Согласно работе [221] в системе V–N при температуре выше 900 К устойчивы кубический моонитрид  $\text{VN}_y$  и низший гексагональный нитрид  $\text{V}_9\text{N}_4$ , а не  $\text{V}_2\text{N}_y$ , как обычно считают (см., например, [23, 36, 236]). Упорядочение кубического нитрида ванадия  $\text{VN}_{0,78}$  с образованием тетрагональной (пр. гр.  $P4_2/nmc$ ) фазы  $\text{V}_{32}\text{N}_{26}$  происходит при температуре ниже 793 К как фазовый переход первого рода [221].

Таблица 3.8. Упорядоченные фазы сильно нестехиометрических нитридов и оксидов переходных металлов IV и V групп

формульный состав	Упорядоченная фаза			Базисная фаза		Литература	Примечание
	область существования фазы или содержание неметалла (ат.%)	тип решетки (симметрия)	пространственная группа	<sup>1)</sup> параметры элементарной ячейки (периоды в нм)	формульный состав		
1	2	3	4	5	6	7	9
$\delta'$ -Ti <sub>2</sub> N	~ 33,0–33,3	тетрагональная	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>amd</i>	$a = 0,4144 \approx a_0$ , $c = 0,8787 \approx 2a_0$	TiN <sub>y</sub>	209–213	$T_{tr} < 900$ K
Ti <sub>2</sub> N	TiN <sub>0,45</sub> –TiN <sub>0,50</sub>	тетрагональная	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>amd</i>	$a = 0,4226 = a_0$ , $c = 0,8452 = 2a_0$	TiN <sub>y</sub>	214	Температура отжига 800 K
$\delta'$ -Ti <sub>2</sub> N	TiN <sub>0,50</sub> –TiN <sub>0,51</sub>	тетрагональная	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>amd</i>		TiN <sub>y</sub>	215–218	Метастабильная фаза [219]; температурный интервал устойчивости от 800 до 1180 K
Ti <sub>2</sub> N	TiN <sub>0,52</sub> –TiN <sub>0,57</sub>				TiN <sub>y</sub>	1, 125, 130	Расчет; $T_{tr} < 1070$ K; указанная область гомогенности соответствует 800 K
Ti <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	TiN <sub>0,58</sub> –TiN <sub>0,72</sub>				TiN <sub>y</sub>	1, 125, 130	Расчет; $T_{tr} < 1060$ K; указанная область гомогенности соответствует 800 K
Ti <sub>6</sub> N <sub>5</sub>	TiN <sub>0,77</sub> –TiN <sub>0,90</sub>				TiN <sub>y</sub>	1, 125, 130	Расчет; $T_{tr} < 1060$ K; указанная область гомогенности соответствует 700 K
Ti <sub>6</sub> N <sub>5</sub>	44,7–45,6	ромбическая ?		$a = b = (a_0\sqrt{6})/2$ , $c = (a_0\sqrt{18})/2$ , $\beta = 109,47^\circ$	TiN <sub>y</sub>	220	Расчет; $T_{tr} < 600$ K; область гомогенности указана для 500 K. Предложенная в [220] элементарная ячейка по атомам азота и вакансий полностью совпадает с моноклинной (пр. гр. <i>C</i> 2/ <i>m</i> ) ячейкой, найденной в [144–147, 156] для фазы Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>

Таблица 3.8 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$V_2N$	~ 33,3	гексагональная, тип $\varepsilon\text{-Fe}_2N$			$V_2N_y$	$L'3$	195	
$V_9N_4$	~ 33,0	гексагональная	$P6_322$		$V_9N_4$	$L'3$	221	Устойчива при температуре ниже 900 К
$\delta'\text{-VN}_y$	44,0–47,0	тетрагональная		$a = c = 0,815 \approx 2a_0$	$VN_y$	$B1$	113	Устойчива при температуре ниже 800 К
$V_{32}N_{26}$	~ $VN_{0,78}$	тетрагональная	$P4_2/nmc$		$VN_y$	$B1$	221	Фазовый переход первого рода; $T_{tr} = 790$ К
$Nb_4N_3$	~ 43,0	тетрагональная	$I4/mmm$	$a = 0,4382 \approx a_0$ , $c = 0,8632 \approx 2a_0$	$NbN_y$	$B1$	222, 223	Устойчива при температуре ниже 1700 К
$TiO_{1,0}$ ( $Ti_5O_5$ )	$TiO_{0,9}\text{--}TiO_{1,1}$	моноклиная	$A2/m$ , $Am$	$a \approx a_0\sqrt{2}$ , $b \approx a_0\sqrt{5}$ , $c \approx a_0$ , $\gamma \approx 107,53^\circ$	$TiO_y$	$B1$	224–227	Устойчива при температуре ниже 1250 К
$TiO_{1,0}$ ( $Ti_{90}O_{90}$ )	~ 50,0	кубическая	$Fm\bar{3}m$ , $F432$	$a = 1,254 \approx 3a_0$	$TiO_y$	$B1$	228	Устойчива в интервале температур 1250–1520 К
$Ti_5O_6$ ( $TiO_{1,20}$ )	~ 54,5	ромбическая	$Immm$ , $Imm2$	$a = a_0/\sqrt{2}$ , $b = 3a_0/\sqrt{2}$ , $c = a_0$	$TiO_y$	$B1$	228	Устойчива при температуре ниже 1090 К
$Ti_4O_5$ ( $TiO_{1,25}$ )	~ 55,5	тетрагональная	$I4/m$	$a = (a_0\sqrt{10})/2$ , $c = a_0$	$TiO_y$	$B1$	227, 228	Устойчива при температуре ниже 990 К
$Ti_4O_5$ ? ( $TiO_{1,18}$ )	~ 54,1	кубическая	$Pn\bar{3}m$	$a = 5a_0$	$TiO_y$	$B1$	229	
$2)Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$ ( $Ti_5O_5$ )	$TiO_{0,9}\text{--}TiO_{1,1}$	моноклиная	$C2/m$ ( $A12/m1$ )	$a \approx a_0\sqrt{2}$ , $b \approx a_0$ , $c \approx a_0\sqrt{5}$ , $\gamma \approx 108,43^\circ$	$TiO_y$	$B1$	230	Подрешетка титана и кислорода идеальной упорядоченной моноклиной фазы $Ti_5O_5$ содержат по 16,7 ат. % вакансий

Таблица 3.8 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
${}^2)\text{Ti}_3\text{O}_2\Box$ ( $\text{Ti}_3\text{O}_2$ )	$y < 1$	ромбическая	$I\bar{m}m\bar{m}$	$a = (a_0\sqrt{2})/2,$ $b = 3a_0/\sqrt{2}, c = a_0$	$\text{TiO}_y$	$B1$	231	Моделирование; упорядоченная фаза может наблюдаться вблизи нижней границы области гомогенности $\text{TiO}_y$ . Не путать с самостоятельной гексагональной (пр. гр. $P6/m\bar{m}m$ ) фазой $\text{TiO}_{0.5}$ ( $\text{Ti}_3\text{O}_2$ )
${}^2)\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$ ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ )	$y > 1$	ромбическая	$I\bar{m}m\bar{m}$	$a = (a_0\sqrt{2})/2,$ $b = 3a_0/\sqrt{2}, c = a_0$	$\text{TiO}_y$	$B1$	231	Моделирование; упорядоченная фаза может наблюдаться вблизи верхней границы области гомогенности $\text{TiO}_y$ . Не путать с самостоятельной тригональной фазой $\text{Ti}_2\text{O}_3$
$\text{V}_{52}\text{O}_{64}$	$\text{VO}_{1,20}-\text{VO}_{1,30}$	тетрагональная	$I4_1/amd$	$a = 1,172 \approx$ $\approx (2\sqrt{2})a_0$ $c = 0,8245 \approx 2a_0$	$\text{VO}_y$	$B1$	232	Температура отжига 870–1070 K
$\text{VO}_{1,17}$	$\text{VO}_{1,16}-\text{VO}_{1,20}$	тетрагональная	$I4_1/a$	$a = 2,608,$ $c = 0,830$	$\text{VO}_y$	$B1$	232	Длительный отжиг при температурах 1370, 1070 и 870 K
$\text{V}_{204}\text{O}_{256}$	$\sim 56,0$	тетрагональная		$a = 1,6623 \approx 4a_0,$ $c = 1,6515 \approx 4a_0$	$\text{VO}_y$	$B1$	233	Устойчива при температуре ниже 1170 K
$\text{Nb}_{0,75}\text{O}_{0,75}$ ( $\text{Nb}_3\text{O}_3$ )	$\sim 50,0$	кубическая примитивная		$a = 0,421$	$\text{NbO}$	$B1$	234, 235	В структуре отсутствуют один атом Nb в вершине и один атом O в центре ячейки $B1$

<sup>1)</sup>  $a_0, b_0, c_0$  — периоды элементарной ячейки базисной фазы.

<sup>2)</sup>  $\Box, \blacksquare$  — обозначения вакансий в металлической (титановой) и неметаллической (кислородной) подрешетках монооксида титана  $\text{TiO}_y$ .

Единственной упорядоченной фазой кубического нитрида ниобия  $\text{NbN}_y$  является тетрагональный (пр. гр.  $I4/mmm$ ) нитрид  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  [222, 223, 237, 238] с параметрами элементарной ячейки  $a \approx a_0$  и  $c \approx 2a_0$ . Образование этой фазы обычно объясняется перераспределением и упорядочением атомов азота и структурных вакансий неметаллической подрешетки [222, 223]. Авторы работы [237] изучили структуру неупорядоченной и упорядоченной фаз нитрида ниобия методом нейтронографии на монокристалле  $\text{NbN}_{0,85}$  и обнаружили, что некоторые отражения были уширены, тогда как другие были резкими. В принципе уширение отражений можно объяснить двойникованием, т. е. суперпозицией пиков от двух или трех доменов упорядоченной фазы, имеющих разную ориентацию [222]. В работе [237] показано, что образование тетрагональной фазы приводит к небольшому сжатию базисной кубической решетки в тетрагональном направлении, т. е. вдоль оси  $c$  тетрагональной ячейки. При увеличении содержания азота период  $c$  несколько увеличивается. Согласно работе [237] для упорядоченного  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  характерны большие статические вклады в среднеквадратичные смещения атомов N, тогда как металлическая подрешетка почти не искажена. Это позволило хорошо описать экспериментальные спектры только с учетом тетрагональных искажений.

Рентгеновское исследование [238] монокристалла  $\text{NbN}_{0,72-0,80}$  тоже обнаружило двойникование упорядоченной тетрагональной фазы  $\text{Nb}_4\text{N}_3$ . Наблюдаемые сверхструктурные отражения были разделены на три набора, соответствующие трем ориентациям доменов упорядоченной фазы. Основываясь на своих результатах, авторы работы [238] в отличие от авторов [236] полагают, что тетрагональная упорядоченная фаза  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  образуется благодаря двойникованию и тенденции к сдвигу атомных плоскостей в неупорядоченном кубическом нитриде ниобия.

В целом результаты по упорядочению нитрида ниобия указывают на определенную роль атомных смещений в механизме формирования тетрагональной сверхструктуры  $\text{Nb}_4\text{N}_3$ .

Упорядоченные фазы нестехиометрических кубических монокристаллов титана, ванадия и ниобия имеют тетрагональные структуры и заметно отличаются от соответствующих упорядоченных карбидов. В элементарных ячейках упорядоченных нитридов титана  $\text{Ti}_2\text{N}$  (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) и ниобия  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ) вакансии размещаются в узлах объемноцентрированной тетрагональной решетки.

При упорядочении кубических монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  и ванадия  $\text{VO}_y$  в зависимости от содержания кислорода и условий термообработки образуются различные упорядоченные фазы с кубической, тетрагональной, ромбической и моноклинной решетками (табл. 3.8). Большое разнообразие сверхструктур кубических монооксидов титана и ванадия обусловлено наличием структурных вакансий в подрешетках металла и кислорода одновременно. Описание ряда сверхструктур кубического монооксида титана приведено в работе [239]. Авторы работ [58, 230] показали, что в идеальной моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуре  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  (или  $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\blacksquare$ , где  $\blacksquare$  и  $\square$  — вакансии в подрешетке титана и подрешетке кислорода, соответственно) содержится по  $\sim 16,7$  ат. % вакансий в металлической и неметаллической подрешетках. Это означает, что в неупорядоченном монооксиде титана  $\text{TiO}_{1,0}$  содержание вакансий в подрешетках титана и кислорода тоже составляет 16,7 ат. %, а не 15–16 ат. %, как полагали авторы работ [224, 240]. Симметричный анализ упорядоченных фаз кубического монооксида  $\text{TiO}_y$  с относительным содержанием кислорода  $y < 1$  и  $y > 1$ , выполненный А. И. Гусевым [231], показал, что в  $\text{TiO}_y$  могут возникать орторомбические (пр. гр.  $Immm$ ) частично упорядоченные фазы; они являются производными от орторомбической сверхструктуры  $\text{M}_3\text{X}_2\blacksquare$  (при  $y < 1,0$ ) или от инверсной сверхструктуры  $\text{M}_2\blacksquare\text{X}_3$  (при  $y > 1$ ). Стехиометрический состав  $\text{Ti}_3\text{O}_2\blacksquare$  упорядоченной ромбической фазы находится за пределами области гомогенности



кубического монооксида титана, поэтому может образоваться только частично упорядоченная орторомбическая фаза типа  $\text{Ti}_3\text{O}_2\blacksquare$ . Ромбическая сверхструктура  $\text{M}_2\blacksquare\text{X}_3$  с упорядочением металлических структурных вакансий и со статистическим распределением неметаллических вакансий в монооксиде  $\text{TiO}_y$  может возникать, если  $y > 1$ . Упорядоченная фаза  $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$  стехиометрического состава не входит в область гомогенности кубического монооксида  $\text{TiO}_y$ , поэтому упорядочение такого типа может быть только частичным. Заметим, что упорядоченную фазу  $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$  нельзя путать с тригональной фазой  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , которая не является упорядоченной фазой монооксида  $\text{TiO}_y$ . Подробное описание и симметричный анализ моноклинной сверхструктуры  $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\blacksquare$ , ромбических сверхструктур  $\text{Ti}_3\text{O}_2\blacksquare$  и  $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$ , проанализированных в работе [231], и тетрагональной сверхструктуры  $\text{Ti}_4\blacksquare\text{O}_5$  даны в п. 5.5.

Расчет электронной структуры низкотемпературной упорядоченной фазы монооксида титана, выполненный [241] из первых принципов в приближении локальной плотности, показал, что эта сверхструктура содержит по 16,7 ат.% вакансий в каждой подрешетке, имеет состав  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  и является моноклинной. Сравнительный расчет для предполагаемых сверхструктур  $\text{Ti}_3\text{O}_3$  с 25 ат.% вакансий и  $\text{Ti}_7\text{O}_7$  с 12,5 ат.% вакансий показал, что они имеют меньшую структурную устойчивость, чем  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ .

Кубический монооксид ниобия  $\text{Nb}_{0,75}\text{O}_{0,75}$  с примитивной решеткой можно рассматривать как упорядоченную фазу кубического (со структурой  $B1$ ) оксида  $\text{NbO}$  или же как самостоятельную фазу. В первом случае в кубической элементарной ячейке содержится по 25 ат.% вакансий в подрешетках ниобия и кислорода, т.е. отсутствуют один атом ниобия в вершине кубической ячейки типа  $B1$  и один атом кислорода в центре этой ячейки. Однако монооксид ниобия не имеет области гомогенности, поэтому его можно считать самостоятельной фазой с собственной структурой типа  $\text{NbO}$ , в которой имеются свободные узлы (не вакансии).

### 3.5.5. Особенности структуры упорядоченной фазы $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\blacksquare$

Нестехиометрический кубический монооксид титана  $\text{TiO}_y$  с базисной структурой типа  $B1$  принадлежит к группе сильно нестехиометрических соединений внедрения, обладает широкой областью гомогенности от  $\text{TiO}_{0,80}$  до  $\text{TiO}_{1,25}$  и содержит большое число структурных вакансий (незанятых атомами узлов кристаллической решетки) сразу в неметаллической и в металлической подрешетках.

Для правильного отражения реальной структуры монооксида титана его состав следует записывать с учетом содержания структурных вакансий в каждой из подрешеток, т.е. в виде  $\text{Ti}_x\text{O}_z \equiv \text{TiO}_y$  или  $\text{Ti}_x\blacksquare_{1-x}\text{O}_z\blacksquare_{1-z} \equiv \text{TiO}_y$ , где  $y = z/x$ ,  $\blacksquare$  и  $\blacksquare$  — структурные вакансии неметаллической (кислородной) и металлической (титановой) подрешетки, соответственно. Например, монооксид титана, который формально имеет стехиометрический состав  $\text{TiO}_{1,0}$ , содержит примерно по 15–16 ат.% вакансий в подрешетках титана и кислорода, поэтому с учетом дефектности подрешеток его реальный состав  $\sim \text{Ti}_{0,84-0,85}\text{O}_{0,84-0,85}$  [240]. В неупорядоченном состоянии атомы и структурные вакансии распределены по узлам соответствующих подрешеток случайным образом, однако кубическая симметрия каждой подрешетки сохраняется, поскольку вероятность обнаружения атома на всех узлах своей подрешетки одинакова и совпадает с относительным содержанием занятых узлов подрешетки, т.е. равна  $x$  для подрешетки титана и равна  $z$  для подрешетки кислорода.

В зависимости от содержания кислорода и условий термообработки распределение атомов и вакансий в кристаллической решетке монооксида  $\text{TiO}_y$  может быть неупорядоченным или упорядоченным. Неупорядоченное состояние монооксида титана термодинамически стабильно при  $T > 1600$  К, а при температуре ниже 1500 К в разных концентрационных и температурных интервалах образуются несколько

упорядоченных фаз разного типа с различной симметрией [3, 4, 29, 48]. Однако неупорядоченное состояние монооксида  $\text{TiO}_y$  легко сохраняется в результате закалки от  $T > 1600$  К и может существовать при комнатной температуре сколь угодно долго как метастабильно устойчивое состояние.

Основной упорядоченной фазой нестехиометрического кубического монооксида титана является фаза  $\text{Ti}_5\text{O}_{13}$ . В последние годы особенности строения этой фазы тщательно исследованы в работах А. А. Валеевой, А. А. Ремпеля, А. И. Гусева и их соавторов [58, 230, 242, 243], результаты которых заслуживают подробного обсуждения.

В работе [58] образцы нестехиометрического кубического монооксида титана  $\text{TiO}_y$  с разным содержанием кислорода были синтезированы твердофазным спеканием порошковых смесей металлического титана  $\text{Ti}$  и диоксида титана  $\text{TiO}_2$ . Спекание проводили в вакууме  $0,0013$  Па ( $10^{-5}$  мм рт. ст.) при температуре  $1770$  К в течение  $70$  час с промежуточным перетиранием продуктов спекания через каждые  $20$  час. Цвет поверхности синтезированных образцов менялся от серебристого с легким желтым оттенком для оксидов  $\text{TiO}_{0,7-0,8}$  до золотисто-желтого с темным оттенком для оксидов  $\text{TiO}_{1,2-1,3}$ . Монооксиды титана  $\text{TiO}_{1,03-1,08}$ , по составу близкие к эквивалентному монооксиду  $\text{TiO}_{1,0}$ , имели характерный золотисто-желтый цвет. Синтезированные образцы были подвергнуты отжигу и последующей закалке в вакуумированных кварцевых ампулах. Предварительно ампулы промывали водой, спиртом и ацетоном, просушивали и отжигали при  $900-1100$  К в течение  $5$  мин. Затем образцы в виде пластинок  $8 \times 7 \times 1$  мм помещали в ампулу, вакуумировали ее до остаточного давления  $1,01 \cdot 10^{-4}$  Па ( $7,6 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст.) и после этого запаивали. Для достижения неупорядоченного состояния монооксида титана образцы отжигали в течение  $3$  час при температуре  $1330$  К, после чего ампулу с образцами сбрасывали в воду; скорость закалки составляла  $\sim 200$  К  $\cdot$  с $^{-1}$ . Там, где пластинки соприкасались друг с другом, они сохраняли характерный для монооксида титана золотистый цвет, тогда как цвет свободных поверхностей образца после термообработки становился серым. Рентгеновский анализ показал, что на свободной поверхности кубическая фаза  $\text{TiO}_y$  отсутствует, причем рентгеновский спектр свободной поверхности образца не совпадает ни с одной из известных фаз системы  $\text{Ti}-\text{O}$ : от  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  (начиная с  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) до  $\text{TiO}_2$ . В ампуле после закалки появлялись темные хлопья, поверхность ампулы вблизи образца чернеет. По-видимому, в процессе отжига со свободной поверхности образцов происходит частичное испарение металлического титана и образуется фаза, обедненная титаном. После шлифовки закаленных образцов и удаления с них поверхностного слоя толщиной около  $10$  мкм поверхность становится золотистой и на рентгенограмме наблюдаются только отражения кубической неупорядоченной фазы со структурой  $B1$ . Измеренный период  $a_{B1}$  кристаллической решетки образцов закаленного неупорядоченного монооксида титана  $\text{TiO}_y$  [58] приведен в табл. 3.9. Рост содержания кислорода в монооксиде  $\text{TiO}_y$  приводит к уменьшению периода  $a_{B1}$  (рис. 3.38) [58, 240, 244].

Содержание  $\text{Ti}$  и  $\text{O}$  в образцах (табл. 3.9) определяли по привесу после окисления образцов до  $\text{TiO}_2$ . Окисление проводили на воздухе при подъеме температуры до  $1200$  К в течение  $5-8$  час до достижения постоянной массы, величину привеса измеряли на дериватографе Q-1500D. Содержание кислорода в закаленных синтезированных образцах  $\text{TiO}_y$  оказалось больше, чем предполагалось, исходя из состава шихты. Это подтвердило, что в процессе синтеза и отжига происходило частичное обеднение образцов титаном и обогащение кислородом.

Для определения содержания вакансий в металлической и неметаллической под решетках монооксида  $\text{TiO}_y$  в работе [58] методом пикнометрии была измерена истинная плотность  $d$  закаленных образцов. Измерения проводили на тонкодисперсных

Таблица 3.9. Период  $a_{B1}$ , плотность  $d$ , число занятых узлов в подрешетках титана  $n_{Ti}$  и кислорода  $n_O$  элементарной ячейки неупорядоченного кубического монооксида титана  $TiO_y$  и состав монооксида  $Ti_xO_z$  с учетом концентрации структурных вакансий в обеих подрешетках [58]

$y$ в $TiO_y$	$a_{B1}$ , нм	Плотность, $г \cdot см^{-3}$		Число занятых узлов		$Ti_xO_z$
		$d_{th}$	$d_{exp}$	$n_{Ti}$	$n_O$	
0,810	0,4195	5,460	5,070	3,70	3,00	$Ti_{0,926}O_{0,750}$
0,920	0,4187	5,666	5,025	3,57	3,28	$Ti_{0,887}O_{0,816}$
0,946	0,4184	5,715	5,010	3,51	3,32	$Ti_{0,877}O_{0,829}$
0,985	0,4183	5,774	5,009	3,47	3,42	$Ti_{0,868}O_{0,854}$
1,069	0,4181	5,906	4,946	3,35	3,58	$Ti_{0,837}O_{0,895}$
1,087	0,4174	5,962	4,968	3,33	3,62	$Ti_{0,833}O_{0,906}$
1,112	0,4171	6,011	4,905	3,26	3,63	$Ti_{0,816}O_{0,907}$
1,153	0,4170	6,074	4,885	3,22	3,71	$Ti_{0,804}O_{0,927}$
1,201	0,4169	6,151	4,874	3,17	3,80	$Ti_{0,792}O_{0,951}$
1,227	0,4167	6,196	4,874	3,15	3,87	$Ti_{0,784}O_{0,966}$
1,233	0,4166	6,208	4,840	3,12	3,84	$Ti_{0,780}O_{0,961}$
1,262	0,4166	6,252	4,821	3,08	3,89	$Ti_{0,771}O_{0,973}$

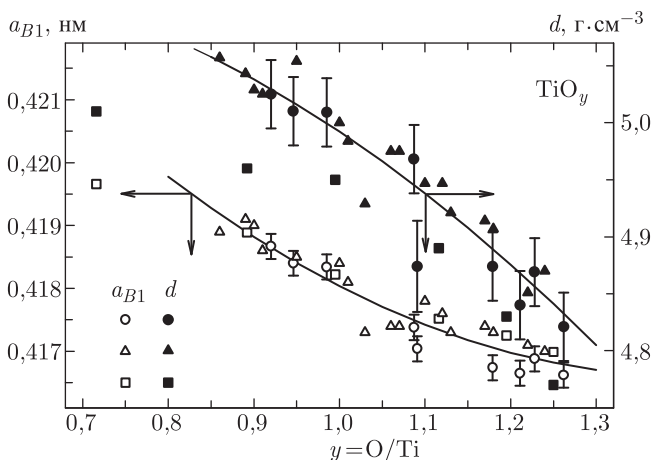


Рис. 3.38. Период решетки  $a_{B1}$  ( $\square$ ), ( $\Delta$ ) и ( $\circ$ ) и плотность  $d$  ( $\blacksquare$ ), ( $\blacktriangle$ ) и ( $\bullet$ ) неупорядоченного монооксида  $TiO_y$ :  $\circ$ ,  $\bullet$  — результаты [58],  $\Delta$ ,  $\blacktriangle$  — данные [244],  $\square$ ,  $\blacksquare$  — данные [240]. Аппроксимирующие кривые построены по результатам и данным [58, 244]

порошках со средним размером частиц 3–5 мкм в пикнометрах объемом  $1\text{ см}^3$  при стабилизированной температуре 298 К, в качестве рабочей жидкости использовали воду и высокочистый керосин с плотностью  $0,7886\text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Ошибка измерения плотности  $d$  не превышала 0,8%. Степень заполнения атомами титана узлов металлической подрешетки определяли по формуле (3.20), записанной в виде

$$x = d_{exp} V c_{Ti} / N A_{Ti} g, \quad (3.34)$$

где  $d_{exp}$  — измеренная пикнометрическая плотность,  $V = a_{B1}^3$  — объем элементарной ячейки,  $c_{Ti}$  — массовая доля титана в образце,  $N = 4$  — число формульных единиц

монооксида  $\text{TiO}_y$  в элементарной ячейке,  $g = 1,66 \cdot 10^{-27}$  кг — единица атомной массы. Относительное содержание вакансий в подрешетке титана равно  $c_{\blacksquare\text{Ti}} = 1 - x$ . Степень заполнения узлов неметаллической подрешетки атомами кислорода равна  $z = xy$ , а относительное содержание структурных вакансий в подрешетке кислорода составляет  $c_{\blacksquare\text{O}} = 1 - z$ . Измеренная плотность неупорядоченного монооксида титана и его состав с учетом концентрации вакансий в обеих подрешетках приведены в табл. 3.9. Измеренная в работе [58] плотность (рис. 3.38) хорошо согласуется с результатами [244, 245] и примерно на 1 % больше значений  $d$ , полученных в работе [240]. Нужно отметить, что такая оценка содержания вакансий в металлической подрешетке монооксида  $\text{TiO}_y$  верна, если атомы титана занимают только октаэдрические позиции подрешетки кислорода и если в решетке отсутствуют антиструктурные дефекты — антисайты (см. гл. 1). Тщательное рентгеновское исследование структуры монокристалла  $\text{TiO}_{0,997}$  [246] показало, что для монооксида титана эти условия выполняются: не было обнаружено атомов титана в тетраэдрических междоузлиях подрешетки кислорода, антисайты (атомы титана в узлах кислородной подрешетки и атомы кислорода в узлах подрешетки титана) также отсутствуют.

Для создания упорядоченного состояния закаленные образцы неупорядоченного монооксида титана отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 3 час при температуре 1330 К и затем медленно охлаждали от 1330 до 300 К со скоростью  $10 \text{ К} \cdot \text{час}^{-1}$ .

Все дифракционные исследования были выполнены в  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении на автодифрактометре Siemens D-500 с геометрией съемки по Брэггу–Брентано. Рентгеновские измерения проводили в режиме пошагового сканирования с  $\Delta(2\theta) = 0,025^\circ$  в интервале углов  $2\theta$  от  $10$  до  $160^\circ$ ; время экспозиции в каждой точке составляло 13 с. Функцию разрешения прибора определяли в специальных экспериментах на стехиометрическом карбиде вольфрама WC. Для излучения  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  в интервале углов  $10^\circ < \theta < 80^\circ$  второй момент функции разрешения был аппроксимирован выражением

$$\theta_R = \frac{\sqrt{u \operatorname{tg}^2 \theta + v \operatorname{tg} \theta + w}}{4\sqrt{2 \ln 2}},$$

где  $u = 0,016$ ,  $v = 0,013$ , и  $w = 0,0004$ .

Как было отмечено в п. 3.1, важной характеристикой нестехиометрических соединений является гомогенность, т.е. однородность состава по объему кристалла. При использовании в дифракционном эксперименте излучения с двумя близкими длинами волн о степени гомогенности можно судить по расщеплению отражений на дублеты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . На рентгенограммах закаленных образцов неупорядоченного кубического монооксида титана расщепление наблюдается уже для отражения  $(311)_{B1}$ , что указывает на их высокую гомогенность. В соответствии с методикой [11, 19], описанной в п. 3.1, по уширению дифракционных отражений была определена количественная характеристика — степень негомогенности  $\Delta y$  монооксида  $\text{TiO}_{y \pm \Delta y}$ . Степень негомогенности  $\Delta y$  определяли по формуле (3.16). В первом приближении зависимость периода решетки от состава неупорядоченного монооксида  $\text{TiO}_y$  является линейной функцией от  $y$  и  $a'_{B1}(y) = -0,005$  нм. Для первого расщепленного отражения  $(311)_{B1}$  величина  $\theta_{\text{exp}}$  линии  $\alpha_1$  равна  $0,034^\circ$ ; угол дифракции  $\theta_0 = 37,75^\circ$  и соответствующее ему значение полуширины функции разрешения  $\theta_R = 0,030^\circ$ . С учетом этих значений  $a'_{B1}(y)$ ,  $\theta_{\text{exp}}$ ,  $\theta_0$  и  $\theta_R$  степень негомогенности  $\Delta y$  монооксида титана, найденная по уширению отражения  $(311)_{B1}$ , равна 0,03. Обратная величина  $(1 - \Delta y)$  является степенью гомогенности; в обсуждаемом случае степень гомогенности равна  $\sim 0,97$ , т.е. близка к единице. Оценки, выполненные

по другим отражениям, дают ту же величину степени гомогенности монооксида титана  $\text{TiO}_y$ , изученного авторами [58]. Высокая степень гомогенности нестехиометрического монооксида титана  $\text{TiO}_y$ , изученного авторами [58], является гарантией надежности полученных ими структурных данных.

Рентгеновское исследование отожженных монооксидов  $\text{TiO}_y$  ( $0,9 < y < 1,1$ ) обнаружило наряду с отражениями, соответствующими базисной кубической фазе со структурой  $B1$ , набор дополнительных рефлексов, интенсивность которых составляла менее 5% от интенсивности структурных отражений. На рис. 3.39 показана дифрактограмма отожженного упорядоченного монооксида  $\text{TiO}_{1,087}$ , типич-

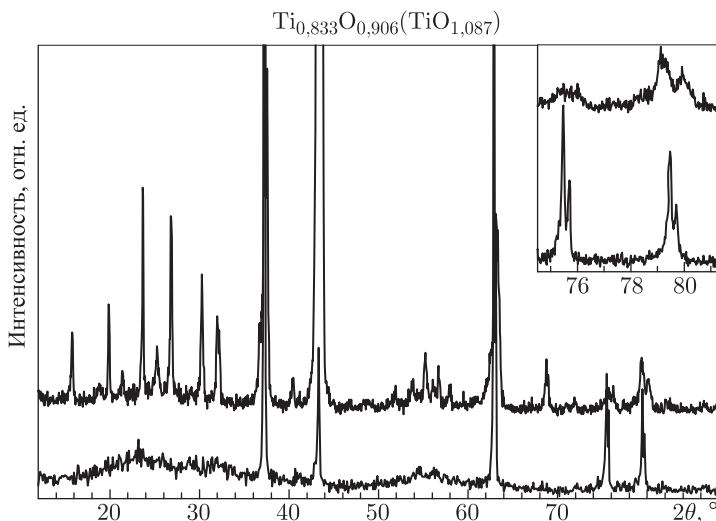


Рис. 3.39. Рентгенограммы закаленного неупорядоченного и отожженного упорядоченного монооксида титана  $\text{Ti}_{0,833}\text{O}_{0,906}$  ( $\text{TiO}_{1,087}$ ), излучение  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  [58, 230]. Расщепление рефлексов на дублеты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  наблюдается уже для отражений  $(311)_{B1}$ ,  $(222)_{B1}$  и последующих отражений базисной структуры  $B1$  (вставка) и свидетельствует о высокой степени гомогенности закаленного неупорядоченного монооксида  $\text{TiO}_{1,087}$

ная для других образцов. Появление рефлексов с малой интенсивностью свидетельствует о формировании сверхструктуры в отожженных нестехиометрических монооксидах титана.

Тщательный анализ дифракционной картины упорядоченного монооксида  $\text{TiO}_{1,087}$  по положению сверхструктурных отражений (рис. 3.39) позволил авторам [58, 230] выяснить, что в первой зоне Бриллюэна упорядочивающейся подрешетки находятся пять неэквивалентных векторов, образующих канал фазового перехода беспорядок-порядок: один луч  $\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$  лифшицевской звезды  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ , два луча  $\mathbf{k}_4^{(5)} = \mu_4(\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$  и  $\mathbf{k}_4^{(6)} = -\mathbf{k}_4^{(5)}$  нелифшицевской звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$  с текущим параметром  $\mu_4 = 1/3$  и два луча  $\mathbf{k}_1^{(7)} = \mu_1^{(1)}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) - \mu_1^{(2)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$  и  $\mathbf{k}_1^{(8)} = -\mathbf{k}_1^{(7)}$  нелифшицевской звезды  $\{\mathbf{k}_1\}$  с текущими параметрами  $\mu_1^{(1)} = 1/3$  и  $\mu_1^{(2)} = 1/6$  (нумерация звезд  $\{\mathbf{k}_s\}$  волновых векторов и их лучей описана в главе 2). Векторы трансляции обратной решетки упорядоченного монооксида титана равны  $\mathbf{a}^* = \{2/3 \ 0 \ -1/3\} = \mathbf{k}_1^{(7)}$ ,  $\mathbf{b}^* = \{1/3 \ -1 \ 1/3\} = \mathbf{b}_2 - \mathbf{k}_4^{(5)}$  и  $\mathbf{c}^* = \{0 \ 0 \ 1\} = \mathbf{k}_{10}^{(1)}$ .

Используя найденный канал перехода беспорядок–порядок, авторы работ [58, 230] рассчитали функции распределения атомов кислорода и титана в обнаруженной сверхструктуре (см. п. 5.5.1). Как следует из выполненного расчета, в случае полного упорядочения в металлической подрешетке относительная концентрация атомов титана равна  $x = 5/6$  и в неметаллической подрешетке относительная концентрация атомов кислорода равна  $z = 5/6$ . Таким образом, стехиометрический состав идеальной сверхструктуры можно представить как  $\text{Ti}_{5/6}\text{O}_{5/6}(\text{Ti}_{0,83}\text{O}_{0,83})$  или  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  ( $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\blacksquare$ ). Образование сверхструктуры описывается тремя параметрами дальнего порядка  $\eta_{10}$ ,  $\eta_4$  и  $\eta_1$ . Наличие функций распределения  $n_{\text{Ti}}(\mathbf{r})$  и  $n_{\text{O}}(\mathbf{r})$  и векторов трансляции обратной решетки позволяло авторам [58] построить соответствующую им элементарную ячейку идеального упорядоченного монооксида титана  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ , показанную на рис. 3.40. Элементарная ячейка является моноклинной, принадлежит

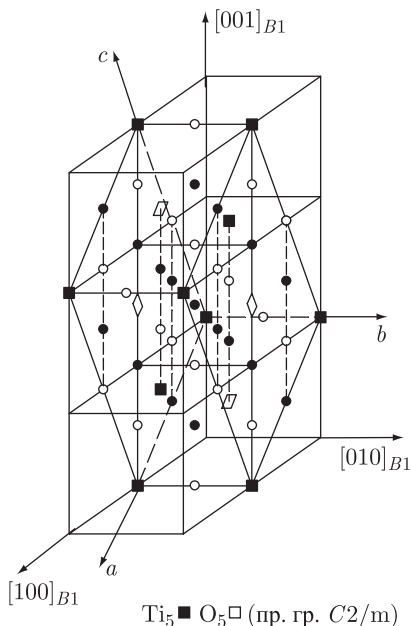


Рис. 3.40. Положение моноклинной (пр. гр.  $C2/m$  ( $A12/m1$ )) элементарной ячейки упорядоченной фазы  $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\blacksquare$  в решетке со структурой B1 (NaCl) [58, 230]:  $\circ$  — атом кислорода,  $\bullet$  — атом титана,  $\square$  — кислородная вакансия,  $\blacksquare$  — титановая вакансия

к пространственной группе  $C2/m(A12/m1)$  и содержит две формульные единицы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ , т.е. десять атомов титана, десять атомов кислорода, две вакансии в подрешетке титана и две кислородные вакансии. Таким образом, в идеальной моноклинной сверхструктуре  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  содержится по  $\sim 16,7$  ат.% вакансий в металлической и неметаллической подрешетках. Точечная группа симметрии  $2/m$  моноклинной упорядоченной фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  включает четыре элемента симметрии, а точечная группа  $m\bar{3}m$  неупорядоченного кубического монооксида титана включает 48 элементов симметрии, поэтому поворотное снижение симметрии при образовании моноклинной сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  равно 12. Понижение трансляционной симметрии, т.е. увеличение в результате упорядочения объема элементарной ячейки или числа узлов кристаллической решетки в ней, равно 3. Общее понижение симметрии при образовании

в кубическом монооксиде титана  $\text{TiO}_y$  моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) упорядоченной фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  равно произведению поворотного понижения симметрии на понижение трансляционной симметрии, т. е.  $N = n(G)/n(G_D) = 36$ , где  $n(G)$  и  $n(G_D)$  — порядок пространственных групп  $G$  и  $G_D$  высокосимметричной неупорядоченной и низкосимметричной (дисимметричной) упорядоченной фаз.

Найденные функции распределения атомов титана и кислорода в моноклинной сверхструктуре  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  (см. п. 5.5.1) позволили авторам [58, 230] детально проанализировать изменение дифракционной картины в зависимости от параметров дальнего порядка и выяснить, какие дифракционные отражения связаны с той или иной звездой  $\{\mathbf{k}_s\}$  волновых векторов. Теоретические дифракционные спектры моноклинной упорядоченной фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ , рассчитанные для разных сочетаний параметров дальнего порядка  $\eta_{10}$ ,  $\eta_4$  и  $\eta_1$ , показаны на рис. 3.41. На дифрактограмме идеальной полностью

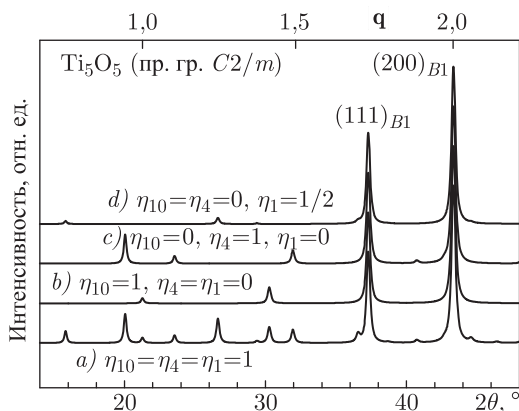


Рис. 3.41. Теоретические рентгеновские (излучение  $\text{CuK}\alpha_1$ ) дифракционные спектры моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  при разных сочетаниях параметров дальнего порядка [58]:  $\eta_{10}^{\text{Ti}_5\text{O}_5} = \eta_4^{\text{Ti}_5\text{O}_5} = \eta_1^{\text{Ti}_5\text{O}_5} = 1$  (a),  $\eta_{10}^{\text{Ti}_5\text{O}_5} = 1$ ;  $\eta_4^{\text{Ti}_5\text{O}_5} = \eta_1^{\text{Ti}_5\text{O}_5} = 0$  (b),  $\eta_{10}^{\text{Ti}_5\text{O}_5} = \eta_1^{\text{Ti}_5\text{O}_5} = 0$ ;  $\eta_4^{\text{Ti}_5\text{O}_5} = 1$  (c),  $\eta_{10}^{\text{Ti}_5\text{O}_5} = \eta_4^{\text{Ti}_5\text{O}_5} = 0$ ;  $\eta_1^{\text{Ti}_5\text{O}_5} = 1/2$  (d),  $|\mathbf{q}| = (2a_{B1} \sin \theta)/\lambda$  — приведенный безразмерный дифракционный вектор,  $a_{B1} = 0,4180$  нм)

упорядоченной моноклинной сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  в интервале  $0 < |\mathbf{q}| < 2$  имеются десять сверхструктурных отражений (рис. 3.41 a), из них два отражения связаны со звездой  $\{\mathbf{k}_{10}\}$  (рис. 3.41 b), четыре отражения обусловлены звездой  $\{\mathbf{k}_4\}$  (рис. 3.41 c) и еще четыре отражения (рис. 3.41 d) возникают благодаря наличию в канале перехода векторов звезды  $\{\mathbf{k}_1\}$  ( $|\mathbf{q}| = (2a_{B1} \sin \theta)/\lambda$  — приведенный дифракционный вектор).

Монооксид титана  $\text{TiO}_{1,087}$  ( $\text{Ti}_{0,833}\text{O}_{0,906}$ ), структура которого изучена в работе [58] наиболее подробно, по составу отличается от эквиатомного монооксида титана  $\text{TiO}_{1,0}$  ( $\text{Ti}_{0,833}\text{O}_{0,833}$ ) и потому дифракционная картина упорядоченного монооксида  $\text{TiO}_{1,087}$  несколько иная, чем дифрактограмма идеальной моноклинной сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ .

Как показано в работах [3, 4, 28], зависимость максимального значения параметра дальнего порядка от состава нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  (или твердого раствора  $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$ ) при образовании в нем сверхструктуры типа  $\text{M}_{2t}\text{X}_{2t-1}$  ( $\text{A}_{2t-1}\text{B}$ ) имеет вид

$$\eta^{\max}(y) = \begin{cases} 2t(1-y), & \text{если } y \geq (2t-1)/2t, \\ 2ty/(2t-1), & \text{если } y < (2t-1)/2t. \end{cases} \quad (3.35)$$



В монооксиде титана  $\text{TiO}_{0,9}-\text{TiO}_{1,1}$  образуется сверхструктура типа  $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\blacksquare$ , для которой  $t = 3$ . С учетом этого для монооксида  $\text{TiO}_{1,087}(\text{Ti}_{0,833}\text{O}_{0,906})$  максимальное значение параметров дальнего порядка в подрешетках титана и кислорода равно 1,00 и 0,56, соответственно. При расчете интенсивности сверхструктурных отражений упорядоченной фазы типа  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  необходимо учитывать, что подрешетки сверхструктурных отражений для лучей звезд  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ ,  $\{\mathbf{k}_4\}$  и  $\{\mathbf{k}_1\}$  от металлической и неметаллической подрешеток попарно совпадают между собой. В связи с этим интенсивность сверхструктурного отражения зависит от разности фазовых сдвигов  $\varphi_s^{(j)}$  концентрационных волн металлических и неметаллических атомов, а также от индексов  $(hkl)$  структурного узла  $\mathbf{H}$ , вблизи которого образуется сверхструктурное отражение (см. п. 5.3).

Расчет дифракционного спектра упорядоченного монооксида титана  $\text{TiO}_{1,087}$  показал, что наиболее близкое совпадение с экспериментальной рентгенограммой наблюдается, когда параметры дальнего порядка подрешетки титана равны  $\eta_{10}^{\text{Ti}} = \eta_4^{\text{Ti}} = \eta_1^{\text{Ti}} = 1,00$ , а для подрешетки кислорода  $\eta_{10}^{\text{O}} = \eta_4^{\text{O}} = \eta_1^{\text{O}} = 0,56$  (рис. 3.42). Сохраняющееся

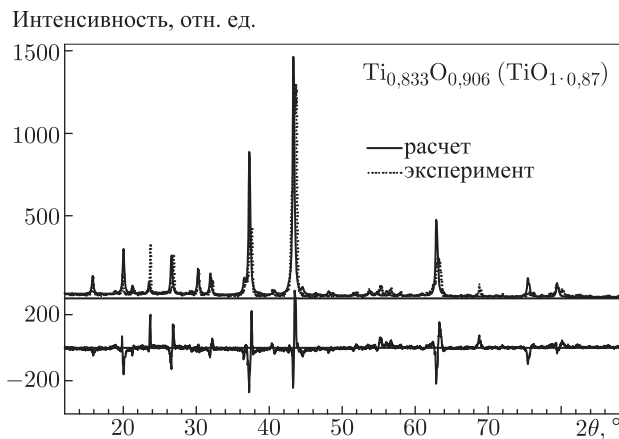


Рис. 3.42. Сравнение экспериментальной рентгенограммы отожженного монооксида  $\text{Ti}_{0,833}\text{O}_{0,906}$  ( $\text{TiO}_{1,087}$ ), содержащего упорядоченную моноклинную фазу типа  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ , и рассчитанного рентгеновского спектра монооксида  $\text{Ti}_{0,833}\text{O}_{0,906}$ , упорядоченного по типу  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  и описываемого параметрами дальнего порядка:  $\eta_{10}^{\text{Ti}} = \eta_4^{\text{Ti}} = \eta_1^{\text{Ti}} = 1,00$  и  $\eta_{10}^{\text{O}} = \eta_4^{\text{O}} = \eta_1^{\text{O}} = 0,56$ ;  $a_m = 0,5864$  нм,  $b_m = 0,4146$  нм,  $c_m = 0,9350$  нм,  $\beta = 107,6^\circ$  (излучение  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ,  $u = v = 0,1$ ,  $w = 0,02$ ,  $U_{\text{iso}} = 0,01$ ) [58]. В нижней части рисунка показана разность интенсивностей экспериментального и рассчитанного рентгеновских спектров

различие экспериментального и теоретического дифракционных спектров (рис. 3.42) обусловлено несколькими причинами. Одна из них — наличие в отожженном образце монооксида  $\text{TiO}_{1,087}$  не только упорядоченной, но и неупорядоченной фаз. Кроме того, дифракционный эксперимент проводили на образце в виде пластинки, поверхность которой текстурирована и неоднородна по микроструктуре. Для устранения отмеченных эффектов нужно провести дифракционный эксперимент на таком же образце в виде порошка.

Важным экспериментальным фактом, обнаруженным в работе [58], является равенство параметров дальнего порядка в каждой из подрешеток упорядоченного монооксида титана. Интересно, что из экспериментальных данных по нестехиометрическим карбидам ванадия, ниобия и тантала, в которых упорядочение происходит

только в неметаллической подрешетке, также следует равенство параметров дальнего порядка в отожженном упорядоченном карбиде.

В связи с этим обратим внимание на один из важных выводов, следующих из термодинамического анализа фазовых превращений беспорядок–порядок в сильно нестехиометрических соединениях, выполненного методом функционала параметров порядка [3, 4, 28, 247]. В методе функционала параметров порядка показано, что термодинамическое равновесие упорядоченной фазы достигается, когда все параметры дальнего порядка упорядочивающейся подрешетки равны между собой. Однако нужно иметь в виду, что этот вывод был сделан при анализе свободной энергии нестехиометрического соединения, в котором упорядочение происходит только в одной (неметаллической) подрешетке.

Если рассматривать только подрешетку титана, то в моноклинной сверхструктуре  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  в направлении  $[1\bar{1}1]_{B1}$  последовательно чередуются атомные плоскости с вероятностями заполнения их узлов атомами титана  $P_{1(\text{Ti})} = x - \eta_{10}^{\text{Ti}}/6$  и  $P_{2(\text{Ti})} = x + \eta_{10}^{\text{Ti}}/6$ , т.е. степень заполнения плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$  атомами титана зависит только от параметра  $\eta_{10}^{\text{Ti}}$ . Отсюда ясно, что при  $\eta_{10}^{\text{Ti}} = 1$  последовательно чередуются комплектная плоскость, все узлы которой заняты атомами титана, и дефектная плоскость, треть узлов которой вакантна. При уменьшении параметра  $\eta_{10}^{\text{Ti}}$  от 1 до 0 часть атомов титана из комплектных плоскостей переходит в дефектные, но чередование плоскостей сохраняется; при  $\eta_{10}^{\text{Ti}} = 0$  степень заполнения всех плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$  атомами титана становится одинаковой:  $P_{1(\text{Ti})} = P_{2(\text{Ti})} = x$ . Параметры дальнего порядка  $\eta_4^{\text{Ti}}$  и  $\eta_1^{\text{Ti}}$  отвечают за взаимное расположение атомов титана и вакансий в плоскостях  $(1\bar{1}1)_{B1}$ . Для  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  при  $\eta_{10}^{\text{Ti}} = \eta_4^{\text{Ti}} = \eta_1^{\text{Ti}} = 1$  каждая вакансия в дефектных плоскостях  $(1\bar{1}1)_{B1}$  окружена шестью атомами титана; при  $0 < \eta_4^{\text{Ti}} = \eta_1^{\text{Ti}} < 1$  степень порядка в дефектных плоскостях понижается и при  $\eta_4^{\text{Ti}} = \eta_1^{\text{Ti}} = 0$  атомы титана и вакансии в дефектных плоскостях расположены беспорядочно. Такая же зависимость распределения атомов кислорода и вакансий от параметров дальнего порядка  $\eta_{10}^{\text{O}}$ ,  $\eta_4^{\text{O}}$  и  $\eta_1^{\text{O}}$  наблюдается в подрешетке кислорода идеальной моноклинной сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ .

Из выполненного в работах [58, 230] симметричного анализа следует, что образование моноклинной сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  в монооксиде титана  $\text{TiO}_y$  является фазовым переходом первого рода. Экспериментальным подтверждением этого является наблюдаемое различие объемов  $a_{B1}^3$  базисной решетки неупорядоченного и упорядоченного монооксида  $\text{TiO}_y$  с одним и тем же составом. Так, неупорядоченный монооксид  $\text{TiO}_{1,087}$  имеет период  $a_{B1} = 0,4174$  нм и, соответственно, объем  $72,72 \cdot 10^{-3}$  нм<sup>3</sup>, а после упорядочения объем базисной решетки становится равным  $72,23 \cdot 10^{-3}$  нм<sup>3</sup>, что соответствует периоду  $a_{B1} = 0,4164$  нм, т.е. становится существенно меньше. Обратный эффект — увеличение периода базисной решетки — наблюдался ранее при упорядочении нестехиометрических карбидов титана  $\text{TiC}_y$  [88, 248, 249], ванадия  $\text{VC}_y$  [151, 250], ниобия  $\text{NbC}_y$  [145] и тантала  $\text{TaC}_y$  [100].

Важным результатом работ [242, 243] явилось прямое наблюдение структурных вакансий в упорядоченном монооксиде титана. До сих пор существование как структурных, так и термических вакансий подтверждалось вполне убедительными, но косвенными доказательствами, связанными с анализом изменения тех или иных свойств как функций температуры и состава. Авторы работ [242, 243] впервые предложили и реализовали метод наблюдения структурных вакансий с использованием эффекта упорядочения монооксида титана.

В качестве прямого метода наблюдения структурных вакансий была использована просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения HRTEM [251]. Этот метод позволяет непосредственно наблюдать атомные ряды и сетку атомных узлов в кристаллах. Полученное изображение является результатом наложения

десятков атомных слоев. В неупорядоченном состоянии структурные вакансии распределены случайно, поэтому каждая колонка узлов кристаллической решетки содержит как атомы, так и вакансии. Но структурные вакансии не видны из-за того, что разные колонки не отличаются по относительному содержанию атомов и вакансий, в результате чего отсутствует контраст. По этой же причине до сих пор не наблюдали термических вакансий, несмотря на их существование во всех кристаллах при любой конечной температуре. Однако при упорядоченном расположении структурных вакансий в кристалле можно найти такие направления, которые проходят только через вакантные узлы, образуя непрерывные вакансионные каналы. При идеальном упорядочении колонки атомов и вакансионные каналы располагаются с определенной периодичностью и на снимках HRTEM в атомных рядах может появиться контраст в тех местах, где атомные ряды разорваны вакансионными каналами, направленными перпендикулярно плоскости изображения.

Неметаллические атомы внедрения O, C, N имеют малую рассеивающую способность в сравнении с атомами переходных металлов, поэтому основная информация на изображениях HRTEM связана с металлической подрешеткой. В результате этого в упорядоченных карбидах и нитридах невозможно наблюдать структурные вакансии, так как они расположены исключительно в неметаллической подрешетке. Наибольший интерес для наблюдения вакансий представляют те упорядоченные нестехиометрические соединения, в которых велика концентрация вакансий металлической подрешетки. Одним из таких немногих соединений — нестехиометрический монооксид титана  $\text{TiO}_y$ , особенностью которого является высокая дефектность не только подрешетки кислорода, но и подрешетки титана. Оптимальным объектом для непосредственного наблюдения структурных вакансий является упорядоченный монооксид титана  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  ( $\text{Ti}_5 \blacksquare \text{O}_5 \square$ ), содержащий по 16,7 ат.% вакансий в подрешетках титана и кислорода.

Уже в первых исследованиях [240, 252] монооксида титана химическим, пикнометрическим и рентгеноструктурным методами было установлено, что монооксид эквиатомного состава  $\text{TiO}_{1,00}$  имеет по 15–16 ат.% незанятых узлов в обеих подрешетках. Этот факт был подвергнут сомнению Б.Ф. Ормонтом [253], который утверждал, что имеющийся свободный объем в монооксиде титана обусловлен наличием микрокаверн и пор, а не вакансий металлической подрешетки. По мнению [253] определение плотности пикнометрическим методом дает большую погрешность, так как фиксирует свободные объемы не только в вакантных узлах, но и в таких дефектах как микротрещины и поры. Ормонт считал, что именно наличие микротрещин и микропор обуславливает большое отличие пикнометрической плотности от теоретической плотности, рассчитанной на основе данных о составе и периоде решетки монооксида в предположении отсутствия металлических вакансий.

В последующем точка зрения [253] не получила поддержки, так как результаты многочисленных структурных исследований можно было интерпретировать только при наличии в  $\text{TiO}_y$  металлических вакансий. Однако прямых доказательств наличия в монооксиде  $\text{TiO}_y$  металлических вакансий не было вплоть до начала XXI века.

**Визуализация структурных вакансий и вакансионные каналы.** Авторы работ [242, 243] провели эксперимент по наблюдению структурных вакансий на монооксиде титана  $\text{TiO}_{1,087}$  ( $\text{Ti}_{0,833}\text{O}_{0,906}$ ), упорядоченном по моноклинному (пр. гр.  $C2/m$ ) типу  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  ( $\text{Ti}_5 \blacksquare \text{O}_5 \square$ ). Для изучения микроструктуры и кристаллической структуры монооксида титана наряду с рентгеновской дифракцией применяли электронную микроскопию и электронную дифракцию. Образцы для электронной дифракции и микроскопии готовили следующим образом. Сначала образец шлифовали, затем утоньшали центральную часть образца с помощью машины для получения углубления

(Gatan, USA). После чистки в спирте образец помещали в ионную мельницу для формирования отверстия. Травление поверхности велось ионами аргона Ag при напряжении 5 кВ. Микроструктуру изучали на краю фольги, толщина которой не превышала 50 нм.

Для наблюдения изображений с высоким атомным разрешением использовали электронный микроскоп JEM-4000F X (длина волны  $\lambda = 0,00164$  нм). Для того, чтобы определить, как ориентирован упорядоченный монооксид  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  относительно направления электронного пучка, предварительно структуру образца изучали методом электронной дифракции. Затем этот же образец исследовали методом HRTEM, причем угол разворота электронной дифракции относительно изображений с высоким атомным разрешением был равен нулю, поэтому направление электронного пучка относительно образца не изменялось. Апертура включала структурные пятна  $[111]_{B1}^*$  и  $[220]_{B1}^*$ . Светлопольное изображение снималось в центральном пятне  $[000]_{B1}^*$ , а темнопольное в рефлексе  $[111]_{B1}^*$ . Константа прибора составляла  $L\lambda = R_{hkl}d_{hkl} = 2,33 \sim 2,51 \text{ мм} \cdot \text{нм}$ , где  $L$  — длина камеры,  $R_{hkl}$  — расстояние между дифрагированным  $[hkl]_{B1}^*$  и прямым  $[000]_{B1}^*$  пучками,  $d_{hkl}$  — межплоскостное расстояние. Дифракцию электронов и микроструктуру изучали с помощью электронного микроскопа Philips CM-200 с шириной пучка 70 нм и длиной волны  $\lambda = 0,00251$  нм.

Совместный анализ данных рентгеновской и электронной дифракции подтвердил, что упорядочение атомов и структурных вакансий в отожженном  $\text{TiO}_{1,087}$  соответствует моноклинной сверхструктуре  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  ( $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\square$ ) с пространственной группой  $C2/m(A12m/1)$ .

Идея визуализации структурных вакансий предложена А. А. Ремпелем. Действительно, в монооксиде титана  $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\square$  вакансии располагаются упорядоченно и в кристалле можно найти такие направления, которые проходят только через вакантные узлы, образуя непрерывный вакансионный канал (колонку вакансий). Если направление вакансионного канала совпадает с направлением электронного пучка, то его можно наблюдать с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. Даже из рассмотрения распределения атомов и вакансий в элементарной ячейке ясно, что вакансионные каналы наиболее легко можно наблюдать по крайней мере в трех направлениях. Первое направление  $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$  является нормалью к семейству плоскостей  $(104)_{C2/m}$ ; оно параллельно и в частном случае совпадает с главной диагональю элементарной ячейки (см. рис. 3.40). Второе направление вакансионных каналов есть  $[110]_{C2/m} \equiv [11\bar{1}]_{B1}$ , т. е. нормаль к плоскостям  $(21\bar{1})_{C2/m}$ ; это направление совпадает с диагональю большой грани элементарной ячейки. В обоих направлениях каналы проходят через последовательно чередующиеся неметаллическую и металлическую вакансии. Третье направление  $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$ , нормальное к плоскостям  $(\bar{1}14)_{C2/m}$ , параллельно и в частном случае совпадает с диагональю средней по величине грани элементарной ячейки фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ . Этот вакансионный канал проходит через пустые узлы только металлической или только неметаллической подрешетки.

Анализ функций распределения атомов титана и кислорода (5.81) и (5.82), выполненный А. И. Гусевым в работе [230], подтвердил, что в упорядоченном моноклинном монооксиде  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  имеются два типа непрерывных вакансионных каналов, и позволил определить направления всех возможных каналов. Вакансионные каналы первого типа проходят через вакантные узлы только одной подрешетки — титановой или кислородной. В общем виде эти вакансионные каналы имеют следующие направления:  $[2m, \pm 2n + 1, 2m + 1]_{C2/m} \equiv [4m + 1, \pm 2n + 1, 2(m + 1)]_{B1}$  и  $[2(2m + 1), \pm 2n + 1, 2m + 1]_{C2/m} \equiv [3(2m + 1), \pm 2n + 1, 0]_{B1}$ , где  $m, n$  — целые числа. Вакансионные каналы второго типа проходят через последовательно чередующиеся

неметаллическую и металлическую вакансии. Эти каналы имеют такие направления:  $[2m + 1, \pm 2n + 1, 0]_{C2/m} \equiv [2m + 1, \pm 2n + 1, -(2m + 1)]_{B1}$  и  $[1, \pm 2n, 2m + 1]_{C2/m} \equiv [2(m + 1), \pm 2n, 4m + 1]_{B1}$ , где  $m, n$  — целые числа, а также  $[2m - 2p - 1, \pm 2n + 1, m + 2p + 1]_{C2/m} \equiv [3m, \pm 2n + 1, 3(2p + 1)]_{B1}$  ( $m \neq 0, n, p$  — целые числа) и  $[2m - 2p - 1, \pm 2n, m + 2p + 1]_{C2/m} \equiv [3m, \pm 2n, 3(2p + 1)]_{B1}$  ( $n \neq 0, m, p$  — целые числа).

Чтобы представить, как выглядит распределение атомов и вакансий в сечении, перпендикулярном выбранному направлению, авторы работ [242, 243] рассчитали проекции атомов и вакансий моноклинной фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  на плоскости, перпендикулярные выбранным направлениям обзора. Незаполненные узлы таких проекций соответствуют вакансионным каналам.

Для изображения атомного распределения в некотором сечении нужно преобразовать трехмерную ортогональную систему координат с осями  $\mathbf{x} = [100]$ ,  $\mathbf{y} = [010]$  и  $\mathbf{z} = [001]$  в двумерную так, чтобы плоскость сечения была перпендикулярна выбранному направлению обзора решетки. Пусть кристаллическая решетка наблюдается в направлении  $\mathbf{r}_{\text{obs}} = [\mathbf{r}_x \mathbf{r}_y \mathbf{r}_z]$ . Вектор  $\mathbf{x}_s$ , перпендикулярный оси  $\mathbf{y}$  и вектору обзора  $\mathbf{r}_{\text{obs}}$ , равен их векторному произведению, т.е.  $\mathbf{x}_s = (\mathbf{y} \times \mathbf{r}_{\text{obs}}) = [\mathbf{r}_z \mathbf{0} - \mathbf{r}_x]$ . Найдем новое направление  $\mathbf{y}_s$ , перпендикулярное векторам  $\mathbf{r}_{\text{obs}}$  и  $\mathbf{x}_s$  (или плоскости, в которой лежат векторы  $\mathbf{r}_{\text{obs}}$  и  $\mathbf{x}_s$ ); оно равно векторному произведению  $\mathbf{y}_s = (\mathbf{r}_{\text{obs}} \times \mathbf{x}_s) = [-\mathbf{r}_x \mathbf{r}_y, \mathbf{r}_z^2 + \mathbf{r}_x^2, -\mathbf{r}_y \mathbf{r}_z]$ . Ясно, что векторы  $\mathbf{x}_s$ ,  $\mathbf{y}_s$  и  $\mathbf{r}_{\text{obs}}$  перпендикулярны между собой. Таким образом, получена новая ортогональная система координат  $\mathbf{x}_s$ ,  $\mathbf{y}_s$ ,  $\mathbf{r}_{\text{obs}}$ , которая позволяет отобразить распределение атомов в любом сечении, перпендикулярном произвольно выбранному вектору обзора  $\mathbf{r}_{\text{obs}}$  за исключением направления обзора  $\mathbf{y} = [010]$ . Переход от исходной к новой системе координат описывается соотношениями  $\mathbf{x}_s = [\mathbf{r}_z \mathbf{0} - \mathbf{r}_x]$ ,  $\mathbf{y}_s = [-\mathbf{r}_x \mathbf{r}_y, \mathbf{r}_z^2 + \mathbf{r}_x^2, -\mathbf{r}_y \mathbf{r}_z]$  и  $\mathbf{r}_{\text{obs}} = [\mathbf{r}_x \mathbf{r}_y \mathbf{r}_z]$ .

Если некоторый узел кристаллической решетки имеет координаты  $\mathbf{r} = [x, y, z]$ , то при переходе в новую систему координат положение этого узла в сечении, перпендикулярном вектору обзора  $\mathbf{r}_{\text{obs}}$  можно найти по формулам:

$$x_s = [xyz] \cdot \mathbf{x}_s = [xyz] \cdot \frac{\mathbf{r}_z \mathbf{0} \mathbf{r}_x}{\sqrt{\mathbf{r}_z^2 + \mathbf{r}_x^2}} = \frac{x \cdot \mathbf{r}_z - z \cdot \mathbf{r}_x}{\sqrt{\mathbf{r}_z^2 + \mathbf{r}_x^2}}, \quad (3.36)$$

$$y_s = [xyz] \cdot \mathbf{y}_s = \frac{-x \cdot \mathbf{r}_x \mathbf{r}_y + y \cdot (\mathbf{r}_x^2 + \mathbf{r}_z^2) - z \cdot \mathbf{r}_y \mathbf{r}_z}{\sqrt{\mathbf{r}_x^2 \mathbf{r}_y^2 + \mathbf{r}_y^2 \mathbf{r}_z^2 + (\mathbf{r}_x^2 + \mathbf{r}_z^2)^2}}. \quad (3.37)$$

Используя функции распределения атомов титана (5.81) и кислорода (5.82), найденные в работах [58, 230], можно рассчитать величины  $n_{\text{Ti, O}}(\mathbf{r}) \equiv n_{\text{Ti, O}}(x, y, z)$ , т.е. определить, является ли тот или иной узел вакантным или занятым атомом титана или кислорода. После этого по формулам (3.36) и (3.37) можно рассчитать положение этих узлов в произвольно выбранном сечении кристаллической решетки, т.е. спроектировать занятые и вакантные узлы на сечение, перпендикулярное выбранному направлению обзора.

Для экспериментального наблюдения вакансий нужно, чтобы в проекции атомов кристалла на плоскость, перпендикулярную выбранному направлению, расстояния между атомными рядами и между атомами в одном ряду были не меньше, чем разрешение электронного микроскопа. В работах [242, 243] разрешение составляло 0,09 нм. Анализ кристаллической решетки упорядоченного монооксида титана  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  с учетом межатомных и межплоскостных расстояний и найденных направлений непрерывных вакансионных каналов, с учетом разрешения электронного микроскопа показал, что для экспериментального наблюдения наиболее благоприятны

три направления:  $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$ ,  $[110]_{C2/m} \equiv [11-1]_{B1}$  и  $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$ . Именно эти направления позволяют получить изображения с наибольшими видимыми расстояниями между атомными рядами и между атомами в рядах. Чтобы представить, как выглядит распределение атомов и вакансий в сечении, перпендикулярном выбранному направлению, были определены проекции атомов и вакансий идеальной полностью упорядоченной моноклинной фазы  $Ti_5O_5$  в каждом из указанных направлений на плоскости, перпендикулярные направлению.

Вакансионные каналы, имеющие направление  $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$ , перпендикулярное к семейству плоскостей  $(104)_{C2/m}$  (рис. 3.43), или направление  $[110]_{C2/m} \equiv$

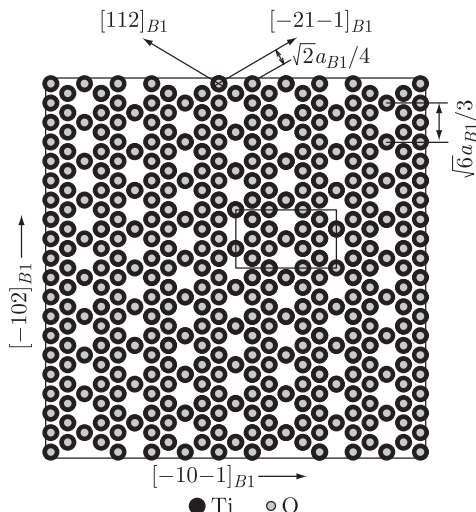
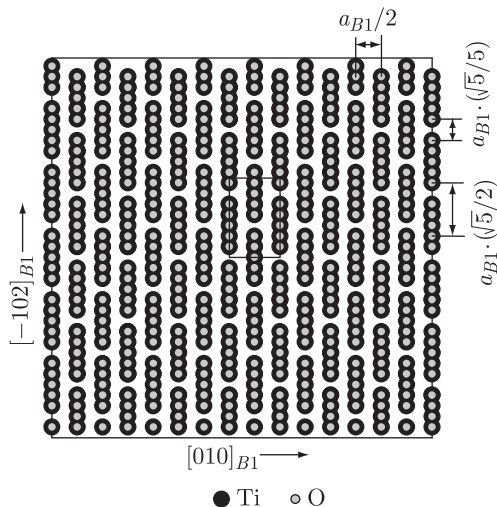


Рис. 3.43. Модельное распределение структурных вакансий, атомов титана и кислорода в проекции на плоскость  $(104)_{C2/m} \equiv (201)_{B1}$  упорядоченного моноклинного (пр. гр.  $C2/m$ ) монооксида титана  $Ti_5O_5$  (направление проекции  $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$ ) [242, 243]. Видимое расстояние между рядами одноименных атомов  $d_{row}$  равно  $a_{B1}/2$ . Разрывы между атомами одного ряда соответствуют вакансионным каналам, имеющим направление  $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$ . Расстояние между атомами, разделенными вакансией, равно  $(\sqrt{5}/5)a_{B1}$ . Показан контур сечения элементарной ячейки фазы  $Ti_5O_5$  плоскостью  $(104)_{C2/m} \equiv (201)_{B1}$

Рис. 3.44. Проекция атомов и вакансий упорядоченной моноклинной фазы  $Ti_5O_5$  в направлении  $[1 1 0]_{C2/m} \equiv [1 1 \bar{1}]_{B1}$  на плоскость  $(2 1 \bar{1})_{C2/m} \equiv (1 1 \bar{1})_{B1}$  [242, 243]. Видимое расстояние между рядами одноименных атомов  $d_{row}$  равно  $(\sqrt{2}/4)a_{B1}$ . Вакансионные каналы имеют направление  $[1 1 0]_{C2/m} \equiv [1 1 \bar{1}]_{B1}$ ; расстояние между атомами, разделенными вакансией, равно  $(\sqrt{6}/3)a_{B1}$ . Показан контур сечения элементарной ячейки фазы  $Ti_5O_5$  плоскостью  $(2 1 \bar{1})_{C2/m} \equiv (1 1 \bar{1})_{B1}$

$\equiv [11\bar{1}]_{B1}$ , перпендикулярное к плоскостям  $(21\bar{1})_{C2/m}$  (рис. 3.44), являются каналами второго типа и проходят через последовательно чередующиеся неметаллическую и металлическую вакансии. Третье направление вакансионного канала есть  $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$ , т.е. нормаль к семейству плоскостей  $(\bar{1}14)_{C2/m}$  (рис. 3.45a). В этом случае вакансионный канал первого типа проходит через пустые узлы только металлической или только неметаллической подрешетки. На рисунках 3.43, 3.44 и 3.45a указаны направления рядов атомов, видимые расстояния  $d_{row}$  между рядами



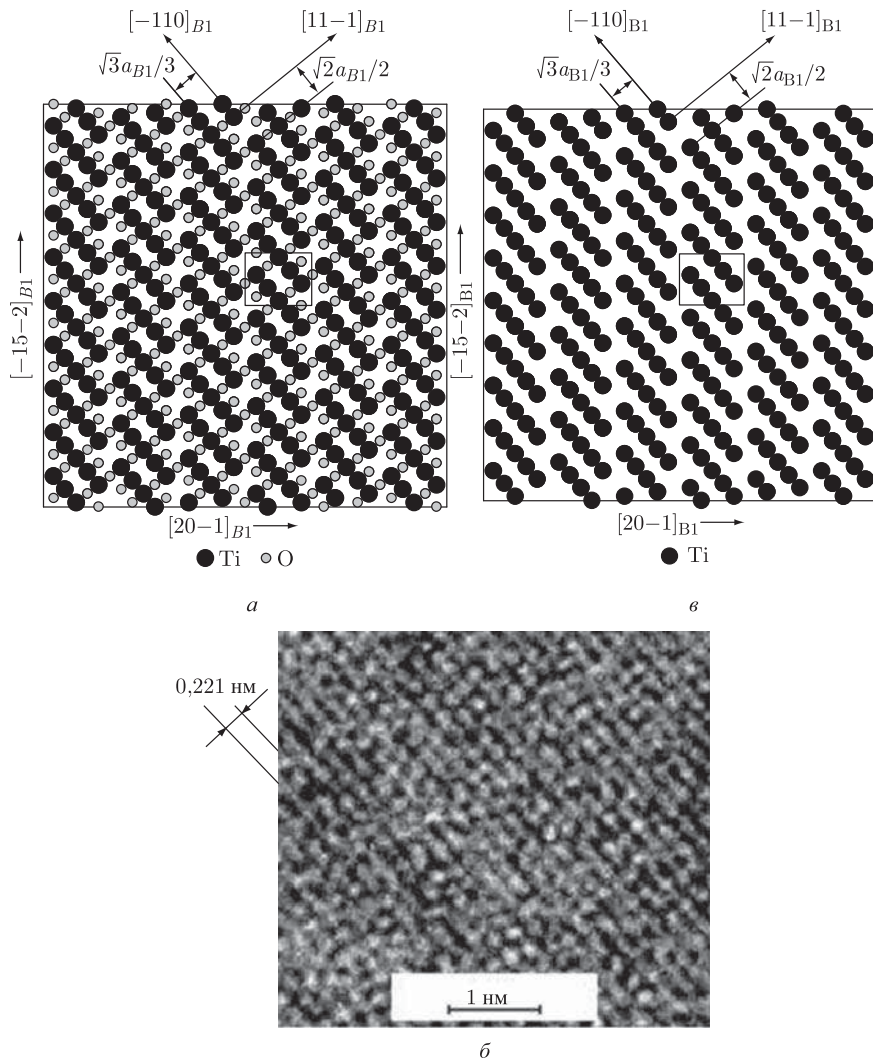


Рис. 3.45. Распределение структурных вакансий, атомов Ti и O, наблюдаемое в направлении  $[0\ 1\ 1]_{C2/m} \equiv [1\ 1\ 2]_{B1}$  относительно элементарной ячейки упорядоченного моноклинного (пр. гр.  $C2/m$ ) оксида  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  (проекция атомов и вакансий фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  в направлении  $[0\ 1\ 1]_{C2/m} \equiv [1\ 1\ 2]_{B1}$  на плоскость  $(\bar{1}\ 1\ 4)_{C2/m} \equiv (1\ 1\ 2)_{B1}$ ) [242, 243]:

*a* — моделирование с учетом атомов Ti и O;

*б* — экспериментальная картина с высоким атомным разрешением (увеличение в  $4 \cdot 10^6$  раз);  
*в* — моделирование с учетом только атомов Ti (показан порядок чередования значений функции распределения  $n_{Ti}(\mathbf{r})$  на узлах подрешетки титана в рядах  $[\bar{1}\ 1\ 0]_{B1}$ ).

Видимое модельное расстояние между рядами одноименных атомов  $d_{\text{row}} = \sqrt{3}/3a_{B1} = 0,241$  нм (для  $a_{B1} = 0,4174$  нм), экспериментальное расстояние между рядами  $d_{\text{row}} = 0,221$  нм. Разрывы между атомами одного ряда на модельных рисунках соответствуют вакансионным каналам, имеющим направление  $[0\ 1\ 1]_{C2/m}$ . Видимое расстояние между атомами, разделенными вакансией, равно  $\sqrt{2}/2a_{B1} = 0,295$  нм. На модельных рисунках показан контур сечения элементарной ячейки фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  плоскостью  $(\bar{1}\ 1\ 4)_{C2/m}$



одноименных атомов и видимые расстояния между двумя атомами, разделенными вакансией. На рисунках также нанесены контуры сечения элементарной ячейки указанными плоскостями.

Видимое расстояние между двумя атомами, разделенными вакансией, является максимальным в случае наблюдения атомных плоскостей  $(21\bar{1})_{C2/m}$  в направлении  $[110]_{C2/m} \equiv [11\bar{1}]_{B1}$  (рис. 3.44); оно равно  $(\sqrt{6}/3)a_{B1}$  или 0,3408 нм для  $a_{B1} = 0,4174$  нм. В двух других направлениях видимые расстояния между атомами, разделенными вакансией, меньше, и составляют  $(\sqrt{2}/2)a_{B1} = 0,2951$  нм для направления  $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$  (рис. 3.45 а) и  $(\sqrt{5}/5)a_{B1} = 0,1867$  нм для направления  $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$  (рис. 3.43), соответственно. Таким образом, направление  $[110]_{C2/m} \equiv [11\bar{1}]_{B1}$  наиболее предпочтительно для непосредственного наблюдения вакансий с помощью электронной микроскопии высокого разрешения.

Видимое расстояние между рядами одноименных атомов,  $d_{\text{row}} = d_{\text{Ti-Ti}} \equiv d_{\text{O-O}}$ , максимально, если атомы и вакансии упорядоченной фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  проектируются в направлении  $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$  на плоскость  $(\bar{1}14)_{C2/m} \equiv (112)_{B1}$ , перпендикулярную направлению проекции (рис. 3.45а); в этом случае  $d_{\text{row}} = (\sqrt{3}/3)a_{B1}$  или 0,2410 нм для  $a_{B1} = 0,4174$  нм. Если атомы проектируются в направлении  $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$  на плоскость семейства  $(104)_{C2/m} \equiv (201)_{B1}$ , то видимое расстояние  $d_{\text{row}} = a_{B1}/2 = 0,2087$  нм; для проекции в направлении  $[110]_{C2/m} \equiv [11\bar{1}]_{B1}$  на плоскость  $(21\bar{1})_{C2/m} \equiv (11\bar{1})_{B1}$  оно равно  $(\sqrt{2}/4)a_{B1} = 0,1476$  нм. Таким образом, в направлении  $[011]_{C2/m}$  можно наиболее четко наблюдать атомные ряды. На рис. 3.45 б и 3.46 показана экспериментальная картина с высоким атомным разрешением (увеличение в  $4 \cdot 10^6$  раз) для упорядоченного моноклинного (пр. гр.  $C2/m$ ) монооксида  $\text{TiO}_{1,087}$ . Изображение получено в плоскости  $(\bar{1}14)_{C2/m} \equiv (112)_{B1}$ , перпендикулярной направлению  $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$ , и на нем хорошо видны атомные ряды.

Толщина исследуемого образца составляет около 50 нм, поэтому наблюдаемая картина является результатом наложения нескольких десятков слоев: атомы располагаются четкими рядами только в одном направлении  $[\bar{1}10]_{B1}$  на всем наблюдаемом участке. Цепочки атомов в ряду прерываются; местам разрыва соответствуют вакансии, но их расположение не является вполне периодическим. Наличие на микрофотографии (рис. 3.46) участков с более темным фоном объясняется тем, что в этом месте образец имеет большую толщину. На экспериментальной картине (рис. 3.45 б, 3.46) не видны атомы кислорода, так как их фактор рассеяния в три раза меньше, чем у атомов титана. Для сравнения на рис. 3.45 в приведена картина, полученная компьютерным моделированием с учетом только атомов титана; она больше соответствует экспериментальной картине 3.45 б. В общем случае функция распределения  $n_{\text{Ti}}(\mathbf{r})$  (5.81) принимает четыре значения, равные вероятности обнаружения Ti на узлах металлической ГЦК подрешетки упорядоченного монооксида  $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z (y = z/x)$ :  $n_1 = x - \eta_{10}/6 - \eta_4/3 - \eta_1/3$ ,  $n_2 = x + \eta_{10}/6 - \eta_4/3 + \eta_1/3$ ,  $n_3 = x - \eta_{10}/6 + \eta_4/6 + \eta_1/6$  и  $n_4 = x + \eta_{10}/6 + \eta_4/6 - \eta_1/6$  (здесь  $\eta$  — параметры дальнего порядка в подрешетке титана). Значение  $n_1$  соответствует вакансионной позиции подрешетки титана. Как видно из рис. 3.45 в, вероятности  $n_i$  в рядах атомов титана в направлении  $[\bar{1}10]_{B1}$  чередуются в следующем порядке:  $n_1, n_4, n_3, n_2, n_3, n_4, n_1, \dots$ . На модельном изображении каждые пять атомов титана разделены металлической структурной вакансией (вероятность обнаружения атома титана  $n_1$ ). На экспериментальном изображении строгая периодичность в чередовании атомов и вакансий отсутствует, но в целом оно подобно модельному.

К нарушению периодичности в атомных рядах может привести сочетание нескольких причин: 1) состав экспериментально изученного монооксида  $\text{TiO}_{1,087}$  отличается

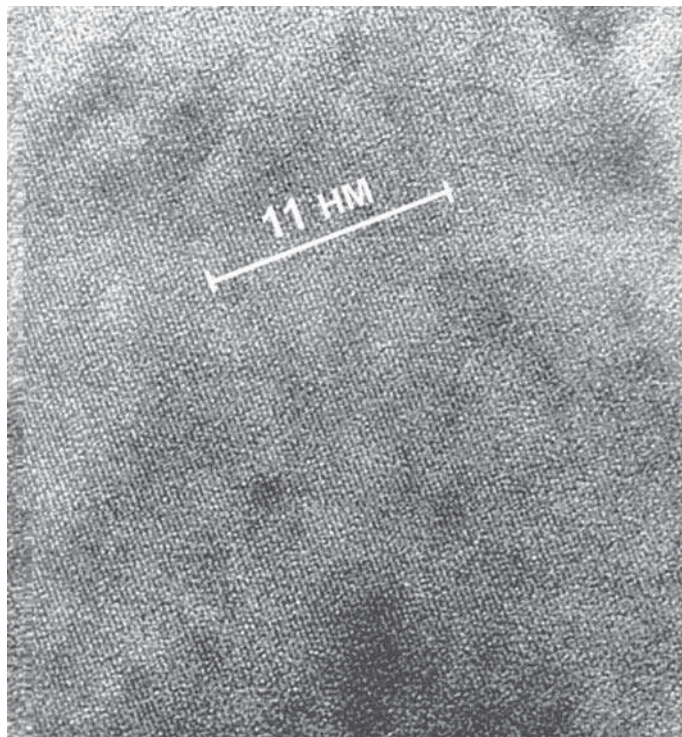


Рис. 3.46. Атомные ряды в монооксиде титана  $\text{TiO}_{1.087}$ . Картина с высоким атомным разрешением получена с увеличением в 4 000 000 раз. Расстояние между 50 атомными рядами составляет 11 нм, расстояние между соседними рядами атомов равно 0,22 нм. Расчетное расстояние между соседними атомными рядами в плоскости  $(\bar{1} \ 1 \ 4)_{C2/m} \equiv (1 \ 1 \ 2)_{B1}$  упорядоченной моноклинной фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  составляет 0,24 нм. Разница в фоне (более и менее темные участки) обусловлена разной толщиной фольги. Изображение получено на электронном микроскопе JEM-4000FX проф. Г. Тангом (Guoyi Tang) (guest professor, Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Universität Stuttgart, Germany), докт. Ф. Филиппом (Dr. F. Philipp) (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Germany) и проф. А. А. Ремпелем (Институт химии твердого тела УрО РАН)

от эквиатомного состава монооксида титана  $\text{TiO}_{1.00}$  ( $\text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.833}$ ), для которого возможно образование идеальной упорядоченной фазы; 2) степень дальнего порядка в подрешетке титана изученного образца меньше максимальной; 3) помимо дальнего порядка в изученном упорядоченном монооксиде титана имеется ближний порядок, связанный с релаксационными статическими смещениями атомов вблизи структурных вакансий, а также корреляционный [3, 4, 254, 255] ближний порядок. Заметим, что по отдельности ни одна из этих причин не может нарушить периодичность в расположении вакансионных каналов. Скорее всего, нарушение периодичности связано с чисто экспериментальной причиной, так как в процессе съемки электронный пучок, имеющий энергию в несколько сотен кэВ, достаточно сильно воздействует на образец.

Это воздействие может быть термическим, когда за очень короткое время электронный пучок успевает разогреть тонкий образец упорядоченного монооксида до

температуры  $\sim 1000$  К и выше. В результате нагрева происходит частичное разупорядочение. О том, что высокая тепловая нагрузка, создаваемая электронным пучком, приводит к возникновению беспорядка, хорошо знают специалисты по электронной дифракции и микроскопии (см., например, [256]). Эта причина разупорядочения вполне возможна для монооксида титана, так как он имеет невысокую теплопроводность — по крайней мере в 15–30 раз меньше, чем типичные металлы. Однако при высокой теплопроводности исследуемого вещества наблюдаемое разупорядочение может происходить не из-за разогрева образца, поскольку в этом случае нагрев электронным пучком не превышает нескольких градусов, т.е. пренебрежимо мал [257, 258]. В этом случае более вероятной причиной разупорядочения являются смещения атомов в результате столкновения с высокоэнергетическими электронами. Такая причина разупорядочения карбида  $V_6C_5$  при его наблюдении в электронном микроскопе принята, например, в работе [181]. Максимальную энергию  $E_t^{\max}$ , которую облучающие электроны с энергией  $E$  передают атомам, можно оценить как  $E_t^{\max} = 2E(E + 2mc^2)/Mc^2$ , где  $m$  — масса электрона,  $M$  — масса облучаемого атома,  $c$  — скорость света (см. формулу (4.97) в п. 4.4). В работах [242, 243] изображения упорядоченного монооксида титана с высоким атомным разрешением получали на электронном микроскопе JEM-4000F X с длиной волны  $\lambda = 0,00164$  нм, что соответствует энергии  $E$  облучающих электронов 750 кэВ. Из (4.97) следует, что для электронов с  $E = 200$  кэВ максимальные энергии  $E_t^{\max}$ , передаваемые атомам Ti и O в монооксиде титана  $TiO_{1,087}$ , равны приблизительно 59 и 176 эВ, соответственно. Смещения атомов возникают, если энергия передачи  $E_t^{\max}$  больше, чем порог смещения  $T_d$  (см. п. 4.4). Пороги смещения атомов в монооксиде титана не определены, но такие данные есть для других оксидов. Согласно работе [259], в MgO пороги смещения атомов Mg и O равны  $(60 \pm 3)$  и  $(53 \pm 3)$  эВ. Близкие результаты получены в работе [260]: в MgO пороги смещения атомов Mg и O составляют  $(55 \pm 2)$  и  $(52 \pm 2)$  эВ, а в CaO порог смещения атомов кислорода равен  $(58 \pm 2)$  эВ. Согласно оценке порогов смещения атомов в рутиле  $TiO_2$  [261], полученной компьютерным моделированием радиационного повреждения этого оксида, порог смещения атома титана Ti равен  $(50 \pm 10)$  эВ, а порог смещения атома кислорода такой же или немного ниже. С учетом этих величин ясно, что в работах [242, 243] при наблюдениях структурных вакансий в упорядоченном монооксиде титана энергия передачи  $E_t^{\max}$  как для атомов O, так и для атомов Ti была больше, чем порог смещения этих атомов и достаточна для разупорядочения.

Таким образом, определенное нарушение периодичности в расположении вакансионных каналов, обнаруженное при электронно-микроскопическом исследовании упорядоченного монооксида титана [242, 243], обусловлено частичным разупорядочением монооксида. В свою очередь, разупорядочение является следствием как разогрева образца электронным пучком, так и смещений атомов титана и кислорода из позиций упорядоченной решетки в результате бомбардировки атомов высокоэнергетическими электронами.

Микрофотографии отожженного упорядоченного  $TiO_{1,087}$ , снятые с увеличением в 38000, 50000 и 115000 раз на просвечивающем электронном микроскопе, показывают, что изученные образцы являются поликристаллами с минимальным размером зерен около 100 нм (рис. 3.47) и высокой плотностью границ раздела между зернами. Электронная микроскопия показала, что зерна монооксида не содержат свободных объемов типа макропор и трещин, а содержание мелких пор настолько мало (рис. 3.47 в), что они не могут заметно уменьшить пикнометрическую плотность. Таким образом, большой свободный объем, обнаруженный в монооксиде титана, заключен именно в структурных вакансиях, а не в порах, трещинах и других дефектах [242].

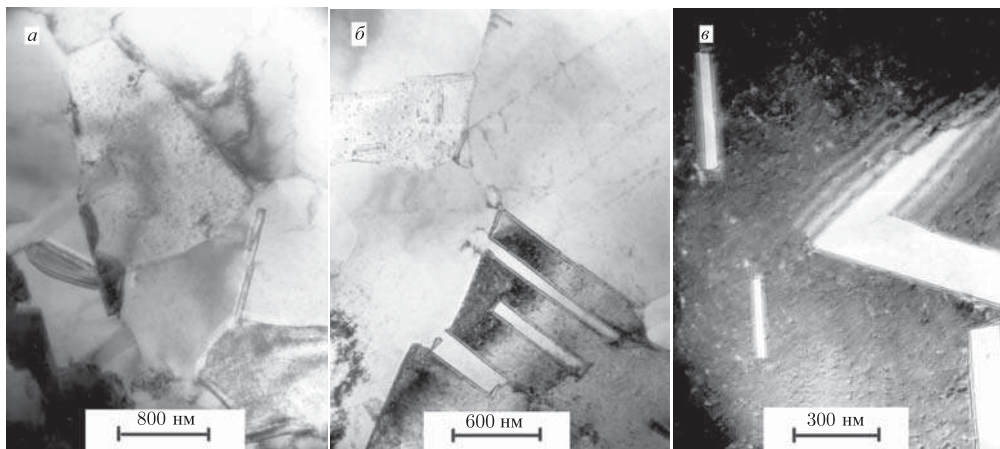


Рис. 3.47. Микрофотографии отожженного упорядоченного монооксида  $\text{TiO}_{1.087}$ , полученные методом просвечивающей электронной микроскопии с увеличением в 38000 (а), 50000 (б) и 115000 (в) раз [242]. Образец является поликристаллом с минимальным размером зерен около 100 нм и очень малым содержанием микропор

На микрофотографиях (рис. 3.47 б и 3.47 в) отчетливо видны двойники. Они имеют форму вытянутых прямоугольников и в некоторых случаях (рис. 3.47 в) соединены между собой. На границах двойников с матрицей наблюдается полосчатый контраст в виде рядов параллельных линий; это экстинкционные толщинные контуры. Одна из возможных причин появления полосчатого контраста — наличие поля смещений на границе двойник-матрица. Однако более вероятно другая причина: наличие экстинкционного контура означает, что плоскость залегания двойников расположена под некоторым углом к поверхности рассматриваемого образца (фольги). Судя по экстинкционным контурам, наблюдаемые на фотографии двойники принадлежат по меньшей мере двум семействам. К первому семейству относится двойник, расположенный справа и чуть выше середины рис. 3.47 в и окаймленный широкими контурными линиями; остальные двойники принадлежат второму семейству. Углы разворота между двойниками равны  $\sim 67\text{--}68^\circ$ . В ГЦК кристаллах плоскостями двойникования являются плоскости семейства (111) и такой угол разворота ( $\sim 67,8^\circ$ ) при двойниковании может наблюдаться, если ось зоны матрицы имеет направление [112] [262]. Наиболее вероятной причиной наличия экстинкционного контура является то, что плоскость залегания двойников расположена под некоторым углом к поверхности рассматриваемого образца (фольги). Угол залегания  $\varphi$  можно найти как угол между осью зоны матрицы [112] и нормалью к плоскости двойникования. Для плоскости двойникования (111) угол  $\varphi \approx 19,5^\circ$ , для плоскостей  $(\bar{1}11)$  и  $(1\bar{1}1)$   $\varphi \approx 61,9^\circ$ , а в случае плоскости  $(\bar{1}\bar{1}1)$  угол залегания равен  $90^\circ$ . Экстинкционные контуры двойника первого семейства достаточно широкие, поэтому угол его залегания близок к  $90^\circ$ . С учетом этой предварительной оценки можно считать, что двойникование осуществляется, скорее всего, по плоскости  $(\bar{1}\bar{1}1)$ .

Толщина фольги  $t$  определяется как  $t = n\xi_g$ , где  $n$  — число экстинкционных контуров,  $\xi_g = \pi V_c \cos \theta / \lambda F_g$  — экстинкционная длина,  $V_c$  — объем элементарной ячейки,  $\lambda$  — длина волны,  $F_g$  — структурный фактор,  $\theta$  — угол отклонения кристалла от точного отражающего положения. Для отражений низкого порядка в металлах структурный фактор составляет около 1 нм, длина волны для электронов при



ускоряющем напряжении 200 кВ равна 0,00251 нм; в случае, когда угол между кристаллом и падающим пучком совпадает с брэгговским углом,  $\cos \theta \approx 1$  [263]. Расчет экстинкционной длины дает величину  $\xi_g \approx (22 \pm 5)$  нм. Принимая число экстинкционных контуров  $n = 2$ , в первом приближении получаем оценку толщины фольги  $t \approx 45$  нм. Эта оценка близка к реальности: действительно, толщина фольги не превышает 50 нм, так как при большей толщине нельзя достичь атомного разрешения, полученного в работах [242, 243].

**Двойникование и ближний порядок.** Дополнительно на том же образце упорядоченного монооксида титана  $\text{TiO}_{1,087}$ , с которого была получена картина с высоким атомным разрешением (рис. 3.46), была изучена электронная дифракция. В работах [242, 243, 264] на дифракционной картине упорядоченного моноклинного монооксида титана  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  наряду со структурными и сверхструктурными отражениями были обнаружены дополнительные рефлексы. Авторы [242, 243, 264] предположили, что это двойниковые рефлексы, но не идентифицировали их. Количественная идентификация наблюдаемых отражений проведена в работе [265]. На рис. 3.48 а представлена картина электронной дифракции упорядоченного моноклинного (пр. гр.  $C2/m$ ) монооксида  $\text{TiO}_{1,087}$ , где дополнительные рефлексы наблюдаются наиболее четко. Нормаль к плоскости рисунка, являющаяся осью зоны матрицы, соответствует направлению  $[011]_{C2/m}^* \equiv [112]_{B1}^*$  обратной решетки. Дифракционная картина содержит большую и разнообразную информацию: кроме 124 пятен разной интенсивности на ней присутствует система слабых диффузных полос, параллельных направлениям  $[02\bar{1}]_{B1}^*$  и  $[20\bar{1}]_{B1}^*$  и слегка смещенных относительно структурных узлов. Ни одна из полос не проходит через узел  $[000]_{B1}^*$ . Наряду со структурными отражениями (28 пятен с большой интенсивностью) видны менее интенсивные сверхструктурные рефлексы и дополнительные отражения. Если упорядоченная фаза в кристалле присутствует в двух или более ориентациях, то в этом случае на дифракционной картине будут наблюдаться две или более системы сверхструктурных отражений. Что касается дополнительных (не сверхструктурных) отражений, то они могут быть связаны с наличием в образце двойников. Прямым подтверждением наличия в исследованном образце двойников являются уже рассмотренные результаты электронной микроскопии: на рис. 3.47 в отчетливо видны пять двойников в форме вытянутых прямоугольников. Но нужно иметь в виду, что помимо первичных двойниковых отражений могут наблюдаться также вторичные двойниковые пятна. Дело в том, что при некоторых условиях каждый дифрагированный пучок электронов в кристалле может сам дифрагировать, т.е. действовать как первичный пучок. Такая повторная дифракция уже отраженного пучка называется вторичной или двойной дифракцией. Действительно, если какое-либо отражение  $[hkl]^*$  действует как первичный пучок, то на дифракционной картине появятся вторичные двойниковые пятна. Их положение можно найти, сместив первичные двойниковые отражения на вектор  $[hkl]^*$ .

Рассмотрим сначала разделение отражений на структурные, сверхструктурные и дополнительные. Для удобства анализа на рис. 3.48 б показана схема наблюдаемой дифракционной картины.

Расстояния  $R_{hkl}$  от центрального пятна  $[000]_{B1}^*$  до ближайших структурных пятен  $[hkl]_{B1}^*$ , расположенных под углом  $90^\circ$ , составляют 9,75 и 15,90 нм. Заметим, что соотношение расстояний между ближайшими структурными отражениями, расположенными в перпендикулярных направлениях  $[\bar{1}10]$  и  $[11\bar{1}]$ , равно  $\sim 1,63 \cong (2\sqrt{2})/\sqrt{3}$ , т.е. соответствует соотношению, характерному для сечения (112) обратной решетки кристаллов с ГЦК решеткой. Это дополнительно подтверждает, что наблюдается дифракционная картина именно этой плоскости обратной решетки. Межплоскостные расстояния  $d_{hkl} = L\lambda/R_{hkl}$ , вычисленные с использованием константы прибора,

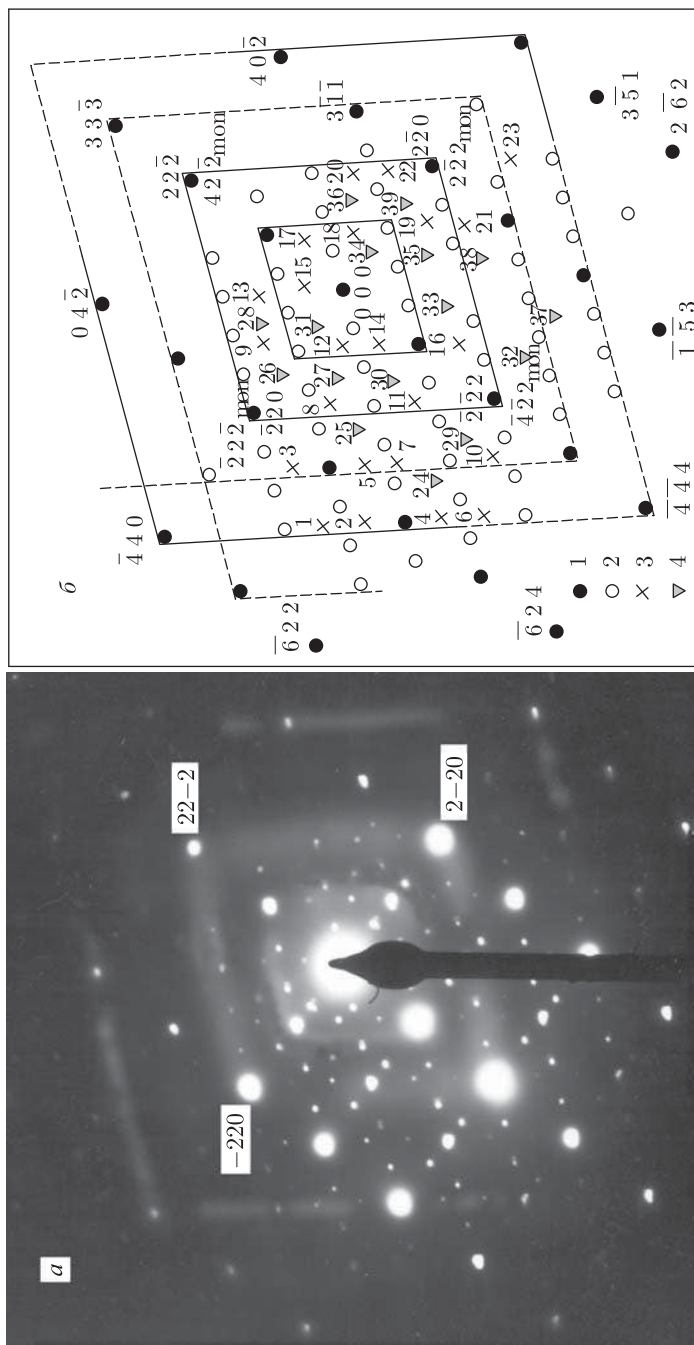


Рис. 3.48. Экспериментальная (а) дифракционная картина упорядоченного моноклинного (пр. гр.  $C2/m$ ) монооксида титана  $TiO_{1.087}$  и схема (б) дифракционной картины [265]: 1 — структурные отражения базисной кубической решетки B1 неупорядоченного монооксида титана; 2 — сверхструктурные отражения упорядоченной моноклинной фазы  $Ti_5O_5$ ; 3 — двойниковые отражения упорядоченной моноклинной фазы  $Ti_5O_5$ ; 4 — отражения, которые не удалось идентифицировать, возможно принадлежат неизвестной упорядоченной фазе. На схеме диффузные полосы, параллельные направлениям  $[0\ 2\ \bar{1}]_{B1}^*$  и  $[2\ 0\ \bar{1}]_{B1}^*$ , показаны сплошной линией (слабо видимые полосы показаны пунктиром). Для ориентации указаны индексы нескольких структурных и сверхструктурных отражений, кубические индексы пронумерованных дополнительных (двойниковых и неидентифицированных) отражений даны в табл. 3.10

$L\lambda = 2,33 \sim 2,51$  мм·нм, равны  $(0,238 \pm 0,012)$  и  $(0,147 \pm 0,007)$  нм и соответствуют отражениям  $[11\bar{1}]_{B1}^*$  и  $[\bar{2}20]_{B1}^*$  базисной кубической фазы. Расчет положения сверхструктурных отражений в сечении обратного пространства, содержащем данные рефлексы базисной фазы, позволил сопоставить их со сверхструктурными пятнами  $[21\bar{1}]_{C2/m}^*$  и  $[22\bar{2}]_{C2/m}^*$ , соответственно. На схеме дифракционной картины (рис. 3.48 б) для лучшего понимания указаны индексы некоторых наблюдаемых структурных и сверхструктурных отражений. Согласно работе [265], на дифракционной картине наряду с 28 структурными отражениями присутствуют 57 сверхструктурных отражений, соответствующих единственной ориентации упорядоченной фазы. Действительно, на дифракционной картине нет системы сверхструктурных отражений, которые можно было бы объяснить, предположив наличие еще одной ориентации упорядоченной фазы.

Если разделение структурных отражений базисной фазы типа  $B1$  и сверхструктурных отражений моноклинной фазы является достаточно тривиальной задачей, то для идентификации оставшихся 39 дополнительных отражений были проведены специальные расчеты [265]. При этом были учтены результаты просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3.47 в): как уже было отмечено, наблюдаемая картина характерна для двойникового, причем наиболее вероятно двойникование по плоскости  $(\bar{1}\bar{1}1)$ .

Из дифракционной картины (рис. 3.48) ясно, что дополнительные отражения не являются первичными двойниковыми отражениями базисной кубической фазы, так как в сечении  $(112)$  обратной решетки при двойниковании ГЦК кристалла по любой из плоскостей семейства  $(111)$  все двойниковые отражения совпадают с некоторыми структурными отражениями. В обсуждаемом случае такого совпадения нет, поэтому те дополнительные отражения, которые являются двойниковыми, связаны с упорядоченной моноклинной фазой.

Согласно работе [263] для кристаллов с ортогональными осями и параметрами элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$ , в случае двойникования по плоскости  $(p_1 p_2 p_3)$ , индексы двойников  $(h_{tw}^* k_{tw}^* l_{tw}^*)$  и матричных рефлексов  $(h^* k^* l^*)$  в обратной решетке связаны формулами

$$h_{tw}^* = \frac{p_1(p_1 h^*/a^2 + 2p_2 k^*/b^2 + 2p_3 l^*/c^2) - h^*(p_2^2/b^2 + p_3^2/c^2)}{p_1^2/a^2 + p_2^2/b^2 + p_3^2/c^2}, \quad (3.38a)$$

$$k_{tw}^* = \frac{p_2(2p_1 h^*/a^2 + p_2 k^*/b^2 + 2p_3 l^*/c^2) - k^*(p_1^2/a^2 + p_3^2/c^2)}{p_1^2/a^2 + p_2^2/b^2 + p_3^2/c^2}, \quad (3.38б)$$

$$l_{tw}^* = \frac{p_3(2p_1 h^*/a^2 + 2p_2 k^*/b^2 + p_3 l^*/c^2) - l^*(p_1^2/b^2 + p_2^2/b^2)}{p_1^2/a^2 + p_2^2/b^2 + p_3^2/c^2}. \quad (3.38в)$$

Для кубических кристаллов  $a = b = c$ , поэтому для них выражения (3.38) можно упростить:

$$h_{tw}^* = \frac{p_1(p_1 h^* + 2p_2 k^* + 2p_3 l^*) - h^*(p_2^2 + p_3^2)}{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}, \quad (3.39a)$$

$$k_{tw}^* = \frac{p_2(2p_1 h^* + p_2 k^* + 2p_3 l^*) - k^*(p_1^2 + p_3^2)}{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}, \quad (3.39б)$$

$$l_{tw}^* = \frac{p_3(2p_1 h^* + 2p_2 k^* + p_3 l^*) - l^*(p_1^2 + p_2^2)}{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}. \quad (3.39в)$$



Выражения (3.39), связывающие индексы двойников ( $h_{\text{tw1}}^* h_{\text{tw2}}^* h_{\text{tw3}}^*$ ) и матричных рефлексов ( $h_1^* h_2^* h_3^*$ ) кубических кристаллов при двойниковании по плоскости ( $p_1 p_2 p_3$ ), можно представить в общем виде формулой

$$h_{\text{tw}i}^* = \frac{p_i \left[ \left( 2 \sum_{i=1}^3 p_i h_i^* \right) - p_i h_i^* \right] - h_i^* \left[ \left( \sum_{i=1}^3 p_i^2 \right) - p_i^2 \right]}{\sum_{i=1}^3 p_i^2}, \quad (3.40)$$

в которой для сокращения записи использованы обозначения  $h_1^* \equiv h_{\text{cub}}^*$ ,  $h_2^* \equiv k_{\text{cub}}^*$  и  $h_3^* \equiv l_{\text{cub}}^*$ . Заметим, что формула (3.40) инварианта относительно замены  $h_{\text{tw}i}^*$  на  $h_i^*$  и с ее помощью можно найти индексы двойниковых отражений для заданных матричных рефлексов или же индексы матричных рефлексов для предполагаемых двойниковых отражений.

Для индцирования двойниковых рефлексов упорядоченного монооксида титана индексы всех отражений представили в кубических координатах. Переход в обратной решетке от найденных кубических индексов к моноклинным описывается следующими соотношениями:  $h_{\text{mon}}^* = h_{\text{cub}}^* - l_{\text{cub}}^*$ ,  $k_{\text{mon}}^* = k_{\text{cub}}^*$  и  $l_{\text{mon}}^* = h_{\text{cub}}^* + 2l_{\text{cub}}^*$  (аналогичные соотношения между моноклинными и кубическими координатами узлов прямой решетки упорядоченной фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  имеют вид  $h_{\text{mon}} = (2h_{\text{cub}} - l_{\text{cub}})/3$ ,  $k_{\text{mon}} = k_{\text{cub}}$  и  $l_{\text{mon}} = (h_{\text{cub}} + l_{\text{cub}})/3$ ).

Как пример идентификации дополнительных рефлексов рассмотрим два отражения 8 и 27 (номера отражений соответствуют обозначениям рис. 3.48 б и табл. 3.10), которые имеют кубические индексы  $[-2 \ 2/3 \ 2/3]_{B1}^*$  и  $[-3/2 \ 1/2 \ 1/2]_{B1}^*$ . Расчет по формуле (3.40) показывает, что в случае двойникования по плоскости  $(\bar{1}\bar{1}1)$  соответствующие им матричные рефлексы должны иметь кубические индексы  $[2/3 \ -2 \ 2/3]_{B1}^*$  и  $[1/2 \ -3/2 \ 1/2]_{B1}^*$  или моноклинные индексы  $[0 \ \bar{2} \ 2]_{C2/m}^*$  и  $[0 \ -3/2 \ 3/2]_{C2/m}^*$ . Для решетки с моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) структурой отражение  $[0\bar{2}2]_{C2/m}^*$  действительно существует, а отражение  $[0 \ -3/2 \ 3/2]_{C2/m}^*$  не существует. Это значит, что дополнительное отражение  $[-2 \ 2/3 \ 2/3]_{B1}^* \equiv [-8/3 \ 2/3 \ -2/3]_{C2/m}^*$  является двойниковым отражением сверхструктурного рефлекса  $[0 \ \bar{2} \ 2]_{C2/m}^*$ , а отражение  $[-3/2 \ 1/2 \ 1/2]_{B1}^*$  не связано с двойникованием упорядоченной моноклинной фазы.

Таблица 3.10. Идентификация дополнительных отражений, наблюдаемых на дифракционной картине упорядоченного моноклинного (пр. гр.  $C2/m$ ) монооксида титана  $\text{TiO}_{1,087}$

№№ дополнительных отражений по рис. 3.48 б	Индексы $[hkl]_{B1}^*$ дополнительных отражений в кубической системе координат			Кубические индексы $[hkl]_{B1}^*$ возможных матричных отражений при двойниковании по плоскости $(-1-11)_{B1}$			Моноклинные индексы $[hkl]_{C2/m}^*$ возможных матричных отражений при двойниковании по плоскости $(-1-11)_{B1}$		
	$h$	$k$	$l$	$h$	$k$	$l$	$h$	$k$	$l$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1*	-4	4/3	4/3	4/3	-4	4/3	0	-4	4
2*	-4	2/3	5/3	2/3	-4	5/3	-1	-4	4
3*	-3	5/3	2/3	5/3	-3	2/3	1	-3	3
4*	-4	-2/3	7/3	-2/3	-4	7/3	-3	-4	4
5*	-3	1/3	4/3	1/3	-3	4/3	-1	-3	3
6*	-4	-4/3	8/3	-4/3	-4	8/3	-4	-4	4

Таблица 3.10 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7*	-3	-1/3	5/3	-1/3	-3	5/3	-2	-3	3
8*	-2	2/3	2/3	2/3	-2	2/3	0	-2	2
9*	-1	5/3	-1/3	5/3	-1	-1/3	2	-1	1
10*	-3	-5/3	7/3	-5/3	-3	7/3	-4	-3	3
11*	-2	-2/3	4/3	-2/3	-2	4/3	-2	-2	2
12*	-1	1/3	1/3	1/3	-1	1/3	0	-1	1
13*	0	4/3	-2/3	4/3	0	-2/3	2	0	0
14*	-1	-1/3	2/3	-1/3	-1	2/3	-1	-1	1
15*	0	2/3	-1/3	2/3	0	-1/3	1	0	0
16*	-1	-5/3	4/3	-5/3	-1	4/3	-3	-1	1
17*	1	1/3	-2/3	1/3	1	-2/3	1	1	-1
18*	1	-1/3	-1/3	-1/3	1	-1/3	0	1	-1
19*	1	-5/3	1/3	-5/3	1	1/3	-2	1	-1
20*	2	-2/3	-2/3	-2/3	2	-2/3	0	2	-2
21*	1	-7/3	2/3	-7/3	1	2/3	-3	1	-1
22*	2	-4/3	-1/3	-4/3	2	-1/3	-1	2	-2
23*	2	-10/3	2/3	-10/3	2	2/3	-4	2	-2
24**	-10/3	-2/3	2	-2/3	-10/3	2	-8/3	-10/3	10/3
25**	-7/3	1/3	1	1/3	-7/3	1	-2/3	-7/3	7/3
26**	-4/3	4/3	0	4/3	-4/3	0	4/3	-4/3	4/3
27**	-3/2	1/2	1/2	1/2	-3/2	1/2	0	-3/2	3/2
28**	-1/2	3/2	-1/2	3/2	-1/2	-1/2	2	-1/2	1/2
29**	-8/3	-4/3	2	-4/3	-8/3	2	-10/3	-8/3	8/3
30**	-5/3	-1/3	1	-1/3	-5/3	1	-4/3	-5/3	5/3
31**	-2/3	2/3	0	2/3	-2/3	0	2/3	-2/3	2/3
32**	-4/3	-8/3	2	-8/3	-4/3	2	-14/3	-4/3	4/3
33**	-1/3	-5/3	1	-5/3	-1/3	1	-8/3	-1/3	1/3
34**	2/3	-2/3	0	-2/3	2/3	0	-2/3	2/3	-2/3
35**	1/2	-3/2	1/2	-3/2	1/2	1/2	-2	1/2	-1/2
36**	3/2	-1/2	-1/2	-1/2	3/2	-1/2	0	3/2	-3/2
37**	-2/3	-10/3	2	-10/3	-2/3	2	-16/3	-2/3	2/3
38**	1/3	-7/3	1	-7/3	1/3	1	-10/3	1/3	-1/3
39**	4/3	-4/3	0	-4/3	4/3	0	-4/3	4/3	-4/3

\* двойниковые отражения моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры монооксида титана;

\*\* неидентифицированные дополнительные отражения (возможно, сверхструктурные отражения неизвестной упорядоченной фазы)

В расчете [265] была учтена возможность двойниковогоания по любой из плоскостей (111), ( $\bar{1}\bar{1}1$ ), ( $1\bar{1}\bar{1}$ ) и ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) обратной решетки кристалла со структурой B1. Расчет показал, что 23 из 39 наблюдаемых дополнительных отражений являются первичными двойниковыми отражениями упорядоченной моноклинной фазы  $Ti_5O_5$ , причем двойникование происходит по плоскости ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ); вторичное двойникование отсутствует. В табл. 3.10 для всех дополнительных отражений приведены их индексы в кубической системе координат и рассчитанные для случая двойниковогоания по

плоскости ( $\overline{111}$ ) индексы возможных матричных отражений в кубических и моноклинных координатах. Шестнадцать дополнительных отражений, которые не удалось идентифицировать (рис. 3.48 б), принадлежат, скорее всего, еще одной упорядоченной фазе, определить которую на основе имеющихся экспериментальных данных пока не удалось.

Особенностью дифракционной картины (рис. 3.48 а) является наблюдаемое диффузное рассеяние в виде системы плоских слабых диффузных полос, параллельных направлениям  $[02\overline{1}]$  и  $[20\overline{1}]$  и смещенных относительно структурных узлов в направлениях  $\pm[1\overline{5}2]$  и  $\pm[5\overline{1}2]$ , соответственно. Определим смещение  $\delta$  диффузных полос через длину вектора  $[100]_{B_1}^*$  обратной решетки. В анализируемой плоскости  $(112)_{B_1}^*$  диффузные полосы образуют систему геометрически подобных и концентрически расположенных около первичного пятна  $[000]$  полностью или частично замкнутых ромбических контуров. Если бы полосы проходили через структурные узлы (включая запрещенные узлы типа  $[\overline{1}10]$ ,  $[1\overline{1}0]$  и т. д.), то отношение длин большой и малой диагоналей  $D/d$  любого ромба было бы равно  $\sqrt{3}/\sqrt{2}$ . Действительно,  $D_{id}$  есть расстояние между узлами  $[nn-n]$  и  $[-n-nn]$ , где  $n = 1, 2, 3, 4 \dots$  и потому  $D_{id} = a^*\sqrt{3n}$  ( $a^*$  — период обратной решетки ГЦК кристалла). Аналогично  $d_{id}$  есть расстояние между узлами  $[-nn0]$  и  $[n-n0]$ , равное  $a^*\sqrt{2n}$ . Если величина смещений  $\delta$  в направлениях  $\pm[100]$ ,  $\pm[010]$  и  $\pm[001]$  обратной решетки одинакова, то  $D = (a^* + \delta)\sqrt{3n}$  и  $d = (a^* + \delta)\sqrt{2n}$  и отношение  $D/d = (3/2)^{1/2}$  сохраняется неизменным. Если смещение имеется только в направлении  $\pm[001]$ , то  $D/d > (3/2)^{1/2}$  и диагонали диффузного контура совпадают с направлениями  $[11\overline{1}]$  и  $[1\overline{1}0]$ . При смещении полос только в направлениях  $\pm[100]$  и  $\pm[010]$  отношение  $D/d < (3/2)^{1/2}$ ; если величина смещений одинакова, то малая диагональ диффузного контура совпадает с направлением  $[1\overline{1}0]$ . Если диффузные полосы смещены только в направлении  $\pm[100]$  или  $\pm[010]$ , то диагонали диффузного контура не совпадают с направлениями  $[11\overline{1}]$  и  $[1\overline{1}0]$  и  $D/d \neq (3/2)^{1/2}$ . В рассматриваемом случае отношение диагоналей наблюдаемых диффузных контуров  $\sim (3/2)^{1/2}$  и их диагонали совпадают с направлениями  $[11\overline{1}]$  и  $[1\overline{1}0]$ . Это означает, что в трехмерной обратной решетке ближайший к узлу  $[000]$  диффузный контур имеет форму куба, стенками которого являются диффузные плоскости, смещенные от этого узла на одинаковую величину:  $\delta_{100,010,001} = \Delta|\mathbf{k}_{100,010,001}|$  в направлениях  $\pm[100]$ ,  $\pm[010]$  и  $\pm[001]$  ( $\mathbf{k}_{100} = [100]$ ,  $\mathbf{k}_{010} = [010]$ ,  $\mathbf{k}_{001} = [001]$  и  $|\mathbf{k}_{100}| = |\mathbf{k}_{010}| = |\mathbf{k}_{001}|$ ). Численный анализ дифракционной картины (рис. 3.48 а) показал, что относительное смещение  $\Delta$  равно  $\sim 0,07$ . Таким образом, положение плоских диффузных областей в обратном пространстве можно задать векторами  $\mathbf{K}_{100} = \pm(\mathbf{k}_{h00} + \Delta\mathbf{k}_{100}) = \pm(h + \Delta)\mathbf{k}_{100}$ ,  $\mathbf{K}_{010} = \pm(\mathbf{k}_{0k0} + \Delta\mathbf{k}_{010}) = \pm(k + \Delta)\mathbf{k}_{010}$  и  $\mathbf{K}_{001} = \pm(\mathbf{k}_{00l} + \Delta\mathbf{k}_{001}) = \pm(l + \Delta)\mathbf{k}_{001}$ , нормальными к соответствующим диффузным плоскостям.

Согласно работе [266], периодические диффузные эффекты, не проходящие через узлы обратной решетки базисной кубической фазы, могут быть связаны с ближним порядком замещения. Однако наблюдаемое диффузное рассеяние отличается от диффузного рассеяния, характерного для большинства нестехиометрических карбидов и нитридов  $\text{MX}_y$  ( $\text{MX}_y\Box_{1-y}$ ) с ближним порядком замещения в распределения неметаллических атомов X и структурных вакансий  $\Box$ . Так, в работе [267] при изучении неупорядоченных кубических монооксидов титана  $\text{TiO}_{1,00}$ ,  $\text{TiO}_{1,19}$  и  $\text{TiO}_{1,25}$  методом электронной дифракции было обнаружено диффузное рассеяние, типичное для ближнего порядка замещения и не похожее на обсуждаемую дифракционную картину. Единственная сходная деталь — наличие плоских диффузных эффектов, параллельных направлению  $[110]$ , на дифракционной картине сечения  $(110)$  обратной решетки образца  $\text{TiO}_{1,00}$ . Однако эти эффекты являются не протяженными, а локальными;

кроме того, из сравнения аналогичных дифракционных картин для  $\text{TiO}_{1,25}$  и  $\text{TiO}_{1,19}$  ясно, что локальные плоские диффузные эффекты являются вырожденными сферическими эффектами. Авторы работы [267] предположили, что монооксид титана имеет высокую электронную проводимость и, по аналогии с металлическими сплавами, объяснили диффузное рассеяние возникновением в кристалле концентрационных волн или волн смещения, волновые векторы которых соответствуют плоским или цилиндрическим участкам поверхности Ферми. Но предположение о высокой электронной проводимости противоречит эксперименту: из спектров тормозного излучения и ультрафиолетовых фотоэмиссионных спектров [268], из данных по оптической проводимости [269] следует, что в неупорядоченном  $\text{TiO}_y$  имеется запрещенная щель. Наличие щели между  $\text{O}2p$ - и  $\text{Ti}3d$ -полосами электронно-энергетического спектра  $\text{TiO}_y$  следует из расчетов [241]. Согласно последним экспериментальным результатам [270–272], неупорядоченные монооксиды  $\text{TiO}_y$  с  $y > 1,08$  являются узкощелевыми полупроводниками с шириной щели до 0,17 эВ и только при  $y < 1,07$  имеют низкую электронную проводимость. Ближний порядок в монокристалле неупорядоченного  $\text{TiO}_{0,997}$  при температуре 1323 К методом диффузного рассеяния рентгеновского излучения исследовали также авторы работы [273]. Они установили, что ближний порядок соответствует распределению атомов, характерному для упорядоченной моноклинной фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ .

В нестехиометрических соединениях  $\text{MX}_y$  с базисной структурой  $B1$ , в случае ближнего порядка замещения, диффузное рассеяние можно описать приближенной кластерной моделью переходного состояния [274–277]. Под переходным состоянием понимается состояние кристалла при температуре, которая немного выше температуры перехода беспорядок–порядок, т.е. состояние, когда в расположении атомов имеется ближний порядок, но дальний порядок еще не возник. В этой модели для описания распределения диффузного рассеяния в обратном пространстве используют кубический, октаэдрический или тетраэдрический кластеры (или их сочетание), все или часть узлов которых заняты атомами  $X$ . Для октаэдрического кластера в простейшем случае [278] поверхность диффузного рассеяния описывается выражением  $\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l = 0$ , а в более точной модели, где кластером является сочетание куба и октаэдра, т.е. элементарная ячейка ГЦК решетки, подобное выражение имеет вид

$$\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l - C \cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l = 0, \quad (3.41)$$

где  $C$  — некоторая постоянная, зависящая от состава соединения (модель переходного состояния подробно описана в разделе 4.3). Пространственное распределение диффузного рассеяния в неупорядоченном  $\text{TiO}_y$ , обнаруженное в работе [267], также удалось описать в модели переходного состояния, используя кластер в форме тетраэдра. Для интервала составов  $\text{TiO}_y$  ( $1,00 \leq y \leq 1,25$ ) это сделали авторы работы [276]. Они показали, что при использовании тетраэдрического кластера поверхность диффузного рассеяния можно описать эмпирическим уравнением

$$f(\mathbf{g})f^*(\mathbf{g}) - C = 0, \quad (3.42)$$

где  $f(\mathbf{g}) = 1 + \exp[i\pi(h+k)] + \exp[i\pi(h+l)] + \exp[i\pi(k+l)]$ ,  $f^*(\mathbf{g})$  — комплексно сопряженная функция и  $C$  — параметр описания, близкий к 1.

Однако выполненные расчеты показали, что ни в одной из трех перечисленных моделей в сечении (112) обратной решетки ГЦК кристалла нельзя получить такие контуры диффузного рассеяния, которые наблюдаются на обсуждаемой дифракционной картине. На рис. 3.49 и 3.50 показаны модельные контуры сечения (112) поверхностей диффузного рассеяния, описываемых функцией (3.41) или (3.42), соответственно, в сравнении с экспериментальными контурами, наблюдаемыми на

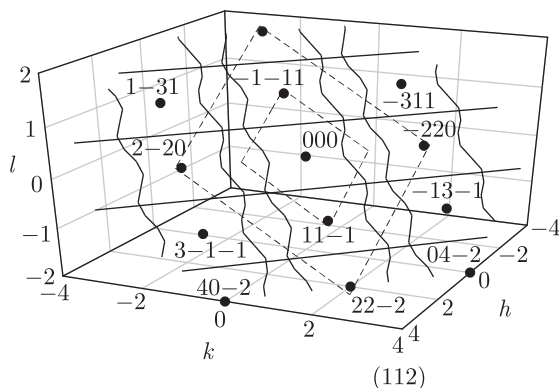


Рис. 3.49. Схема контуров диффузного рассеяния и положение структурных узлов (●) в сечении (112) обратной решетки ГЦК кристалла. Ближний порядок замещения смоделирован кластером в виде ГЦК элементарной ячейки, в соответствии с чем поверхность диффузного рассеяния описана функцией (3.41). Контур, экспериментально наблюдаемые на дифракционной картине упорядоченного моноклинного (пр. гр.  $C2/m$ ) монооксида титана  $TiO_{1.087}$ , показаны пунктиром; сплошная линия — модельные контуры, соответствующие ближнему порядку замещения при описании поверхности диффузного рассеяния функцией (3.41) с параметром  $C = 3$

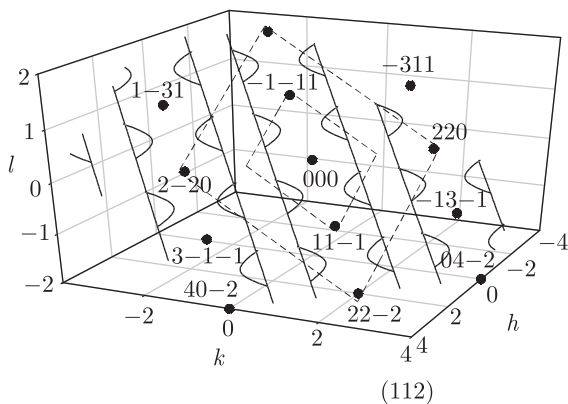


Рис. 3.50. Схема контуров диффузного рассеяния и положение структурных узлов (●) в сечении (112) обратной решетки ГЦК кристалла при моделировании ближнего порядка замещения тетраэдрическим кластером: экспериментальные контуры, наблюдаемые на дифракционной картине упорядоченного моноклинного (пр. гр.  $C2/m$ ) монооксида титана  $TiO_{1.087}$ , показаны пунктиром; сплошная линия — модельные контуры, соответствующие ближнему порядку замещения при описании поверхности диффузного рассеяния функцией (3.42) с параметром  $C = 1$

дифракционной картине упорядоченного моноклинного монооксида  $TiO_{1.087}$  [265]. Хорошо видно, что экспериментальные контуры диффузного рассеяния принципиально отличаются от модельных контуров, соответствующих ближнему порядку замещения. Следует отметить, что диффузное рассеяние, обусловленное ближним порядком замещения, обычно наблюдается на образцах нестехиометрических соединений, закаленных от температуры, которая немного выше температуры перехода

беспорядок–порядок. Иначе говоря, такое диффузное рассеяние характерно именно для переходного состояния [274–277] и по мере перехода в упорядоченное состояние интенсивность диффузного рассеяния постепенно концентрируется в позициях, соответствующих сверхструктурным отражениям. В рассматриваемом случае дифракционная картина получена с упорядоченного нестехиометрического монооксида титана, поэтому диффузное рассеяние от ближнего порядка замещения отсутствует. В соответствии с теорией дифракции на искаженных кристаллах [279] плоские области диффузного рассеяния могут быть обусловлены волнами атомных смещений. С учетом этого можно полагать, что в упорядоченном монооксиде титана  $\text{TiO}_{1,087}$  возникают волны атомных смещений, которые охватывают ограниченные плоские области обратного пространства с фиксированными значениями волновых векторов:  $\mathbf{K}_{100} \sim \pm(h + 0,07)\mathbf{k}_{100}$ ,  $\mathbf{K}_{010} \sim \pm(k + 0,07)\mathbf{k}_{010}$  и  $\mathbf{K}_{001} \sim \pm(l + 0,07)\mathbf{k}_{001}$ . Именно вблизи этих векторов находятся максимумы интенсивности диффузного рассеяния, обусловленные ближним порядком смещения. Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что при образовании моноклинной сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  в нестехиометрическом кубическом монооксиде титана  $\text{TiO}_{1,087}$  происходит не только перераспределение атомов и структурных вакансий, но и возникают волны атомных смещений.

В целом применение просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции [242, 243, 265] подтвердило результаты рентгеновской дифракции и позволило получить новые сведения о структуре монооксида титана. В частности, микрофотографии монооксида титана  $\text{TiO}_{1,087}$  подтверждают, что частицы монооксида являются плотными и не содержат сколько-нибудь значимых свободных объемов типа микропор и микротрещин. В совокупности с результатами по пикнометрической плотности это означает, что свободный объем, обнаруженный в монооксиде титана, заключен именно в структурных вакансиях, а не в порах, трещинах и других дефектах. Была показана принципиальная возможность прямого наблюдения структурных вакансий в упорядоченной фазе  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  благодаря образованию сквозных вакансионных каналов и специальной ориентировке образца, обеспечивающей совпадение направлений электронного пучка и вакансионного канала. Для надежного наблюдения вакансионных каналов необходимо провести специальные эксперименты, позволяющие уменьшить разупорядочение, вызываемое как разогревом упорядоченного образца электронным пучком, так и атомными смещениями в образце в результате бомбардировки высокоэнергетическими электронами. Электронная дифракция монооксида титана обнаружила двойникование упорядоченной фазы и наличие плоских областей диффузного рассеяния, связанных с ближним порядком типа смещения. Это дает основание предполагать, что при образовании моноклинной сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  в кубическом монооксиде титана  $\text{TiO}_{1,087}$ , наряду с перераспределением атомов и структурных вакансий, возникают волны атомных смещений.

Ранее похожие полосы диффузного рассеяния наблюдали Е. В. Шалаева и соавторы на дифракционной картине эпитаксиально-осажденных пленок сверхстехиометрического кубического нитрида ниобия  $\text{NbN}_{1,2}(\text{C}, \text{O})$  с вакансиями в подрешетке ниобия [280–282]. Наличие вакансий в металлической подрешетке объединяет монооксид  $\text{TiO}_{1,087}$  и нитрид  $\text{NbN}_{1,2}(\text{C}, \text{O})$  и отличает их от других нестехиометрических соединений со структурными вакансиями только в неметаллической подрешетке. Тем не менее разница в дифракционных картинах монооксида титана [265] и нитрида ниобия достаточно велика. На дифракционной картине нитрида ниобия присутствуют два типа областей диффузного рассеяния: плоские и сферические (в виде дуг окружностей). Наличие этих областей авторы работ [280–282] объяснили переходным состоянием нитрида ниобия, связанным с образованием в нем кубической или тетрагональной упорядоченной фазы, и существованием продольных



волн атомных смещений, т. е. ближним порядком двух типов — замещения и смещения. Согласно работам [281, 282], волновые векторы смещений в нитриде ниобия равны  $\mathbf{K}_{100} \sim \pm(h + 0,1)\mathbf{k}_{100}$ ,  $\mathbf{K}_{010} \sim \pm(k + 0,1)\mathbf{k}_{010}$ , т. е. величина смещений примерно в полтора раза больше, чем в монооксиде титана. На дифракционной картине упорядоченного монооксида титана диффузное рассеяние, характерное для ближнего порядка замещения, отсутствует, а интенсивность плоских контуров диффузного рассеяния, обусловленных атомными смещениями, заметно слабее, чем на дифракционной картине нитрида ниобия.

### 3.5.6. Упорядочение твердых растворов нестехиометрических соединений

Имеются несколько работ [283–295] по упорядочению твердых растворов замещения на основе карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов. Основные сведения о структуре упорядоченных фаз карбонитридных, оксикарбидных и других твердых растворов нестехиометрических соединений представлены в табл. 3.11.

Нейтроннографическое исследование карбонитридов титана и циркония  $\text{MC}_x\text{N}_y$  [283, 284] показало, что в карбонитридах с малым содержанием структурных вакансий (при  $x + y \geq 0,75$ ) упорядочение отсутствует. В более дефектных карбонитридах ( $x + y < 0,74$ ) образуется кубическая (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) упорядоченная фаза с удвоенным (в сравнении с неупорядоченным карбонитридом) периодом решетки. Наблюдаемое упорядочение карбонитридов титана связано с заполнением неметаллическими атомами углерода и азота всех позиций 16(c) и частично позиций 16(d), тогда как вакансии занимают только позиции 16(d). Разделение на углеродную и азотную подрешетки отсутствует. Согласно работе [285], в карбонитриде  $\text{TiC}_x\text{N}_y$  ( $x + y \approx 0,63$ ) образуются низкотемпературная тригональная (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) упорядоченная фаза и высокотемпературная кубическая (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) упорядоченная фаза. Замещение углерода атомами азота в карбонитриде  $\text{TiC}_x\text{N}_y$  приводит к понижению температуры перехода беспорядок–порядок [284, 285]. Косвенным подтверждением упорядочения карбонитридов титана  $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})_{0,82}$  являются разрывы, обнаруженные на температурных зависимостях теплоемкости при температуре около 1000 К [286]. Можно предположить, что эти эффекты связаны с упорядочением неметаллических атомов внедрения, с одной стороны, и структурных вакансий, с другой стороны, в  $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})_{0,82}$  по типу  $\text{M}_6\text{X}_5$ .

Предположение об упорядочении карбонитридов титана  $\text{TiC}_x\text{N}_y$ , содержащих от 58 до 65 ат. % Ti и менее 20 ат. % N, высказано в работе [287]. Ее авторы наблюдали появление второй кубической фазы после отжига карбонитридных твердых растворов при температуре 770 К. Период решетки второй фазы был немного меньше, чем период исходной неупорядоченной фазы. По мнению авторов работы [287], наблюдаемая вторая фаза является упорядоченной карбонитридной фазой. Это утверждение сомнительно, так как на рентгенограмме отожженного карбонитрида основные и появившиеся дополнительные отражения имеют почти одинаковую интенсивность. Скорее всего, изученные твердые растворы были негомогенны и две наблюдаемые кубические фазы были близкими по составу карбонитридами титана.

При упорядочении в оксикариде титана предполагаемая кубическая упорядоченная фаза  $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$  характеризуется наличием подрешеток углерода и кислорода [289, 290]. Однако в работах [289, 290] нет сведений о концентрации структурных вакансий в подрешетках титана и кислорода оксикаридов  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  ( $x + y \approx 1,0$ ) разного состава. Кубический монооксид  $\text{TiO}_{1,0}$  фактически имеет состав  $\text{Ti}_{0,83}\text{O}_{0,83}$  и содержит вакансии в обеих подрешетках. По этой причине вакансии имеются в обеих подрешетках оксикарида  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  с большим ( $y > 0,4$ ) содержанием



Таблица 3.11. Упорядоченные фазы твердых растворов сильно нестехиометрических карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов IV и V групп

Упорядоченная фаза									
формуль- ный состав	область существования фазы	тип решетки (симметрия)	простран- ственная группа	1) параметры элементарной ячейки (периоды в нм)	Базисная фаза		Литера- тура	Примечание	
					фор- муль- ный состав	тип ре- шетки			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	$x + y \leq 0,72$	кубическая	$F\bar{4}3m$	$a = 2a_0$	TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	B1	283, 284	Фазовый переход второго рода. Для TiC <sub>0,50</sub> N <sub>0,12</sub> $T_{tr} = 1043$ K	
ZrC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	$x + y \leq 0,74$	кубическая	$F\bar{4}3m$	$a = 2a_0$	ZrC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	B1	283	—	
VC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	$0,46 \leq x + y \leq 0,64$ , $0,11 \leq x \leq 0,46$ , $0,04 \leq y \leq 0,35$	гексагональная	$P\bar{3}m1$	$a \approx a_0\sqrt{3}$ , $c \approx c_0$	V <sub>2</sub> C	L/3	178	После отжига при 770–1070 K образуется ромбическая сверхструктура типа ζ-Fe <sub>2</sub> N	
VC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	—	кубическая, тип V <sub>8</sub> C <sub>7</sub>	$P4_332$	$a = 2a_0$	VC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	B1	288	Температура отжига 900–1300 K; изучена структура карбонитрида VC <sub>0,66</sub> N <sub>0,25</sub>	
TiC <sub>0,5</sub> O <sub>0,5</sub>	—	кубическая	—	$a = 0,428$	TiC <sub>x</sub> O <sub>z</sub>	B1	289	Изучен оксикарбид TiC <sub>0,44</sub> O <sub>0,57</sub>	
Ti <sub>2</sub> CO	TiC <sub>0,5</sub> O <sub>0,2</sub> –TiC <sub>0,1</sub> O <sub>0,6</sub>	кубическая	$F\bar{4}3m$	$a = 2a_0$	TiC <sub>x</sub> O <sub>z</sub>	B1	291	Изученные образцы были гетерофазными	
VC <sub>0,5</sub> O <sub>0,5</sub>	—	тетрагональная	—	$a = 0,585 \approx a_0\sqrt{2}$ , $c = 0,414 \approx a_0$	VC <sub>x</sub> O <sub>z</sub>	B1	292	Изучена структура оксикарида VC <sub>0,40</sub> O <sub>0,59</sub> . Предполагается упорядоченное распределение вакансий в подрешетке ванадия, наличие вакансий в неметаллической подрешетке не учтено	
Ti <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> C <sub>0,5</sub>	$0,2 \leq x \leq 0,3$	ромбическая, тип анти-CaCl <sub>2</sub>	$Pnnm$	$a \approx a_0\sqrt{3}$ , $b \approx c_0$ , $c \approx a_0$	V <sub>2</sub> C	L/3	294	—	
TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	$0,61 \leq x + y \leq 0,90$ , $0,55 \leq x \leq 0,71$ , $0 \leq y \leq 0,26$	кубическая	$F\bar{4}3m$	$a = 2a_0$	TiC <sub>y</sub>	B1	295	Внедрение водорода в карбид TiC <sub>y</sub> повышает температуру перехода в упорядоченное состояние; переход второго рода	

<sup>1)</sup>  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  — периоды элементарной ячейки базисной фазы.

кислорода. Кроме того, монооксид  $\text{TiO}_{1,0}$  образует моноклинную упорядоченную фазу  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  [58, 230]. Это также не было учтено в работах [289, 290]. Согласно работе [291], упорядоченный кубический (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) оксикарбид  $\text{Ti}_2(\text{C}_x\text{O}_y)$  с удвоенным периодом решетки  $a = 2a_{B1}$  образуется в интервале от  $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,2}$  до  $\text{TiC}_{0,1}\text{O}_{0,6}$ .

Об упорядочении оксикарида  $\text{VC}_x\text{O}_{1-y}$  и оксинитрида  $\text{VN}_y\text{O}_z$  ванадия имеются крайне скудные сведения [292, 293]. В работе [292] без особых оснований предполагается наличие вакансий в подрешетке ванадия и их упорядоченное распределение в металлической подрешетке. Анализ экспериментальных данных [293] показывает, что синтезированный в неравновесных условиях гетерогенный твердый раствор  $\text{VN}_y\text{O}_z$  ошибочно квалифицирован как раствор, содержащий две упорядоченные фазы. Дело в том, что в случае упорядочения  $\text{VN}_y\text{O}_z$  интенсивность сверхструктурных рефлексов от предполагаемых [293] сверхструктур должна быть гораздо меньше, чем наблюдалось в эксперименте.

В твердых растворах  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{C}_{0,5}$  с  $0,2 \leq x \leq 0,3$  обнаружена упорядоченная фаза типа анти- $\text{CaCl}_2$  [294]. Авторы работы [295] установили, что внедрение водорода в нестехиометрический карбид  $\text{TiC}_y$  ( $0,55 \leq y \leq 0,71$ ) не меняет тип возникающей кубической сверхструктуры  $\text{Ti}_2\text{C}$ .

Обзор литературных и собственных данных показывает, что атомное упорядочение сильно нестехиометрических соединений внедрения является распространенным явлением, хотя упорядочение многих нестехиометрических соединений до сих пор не изучено.

### Литература к главе 3

1. Gusev A. I., Rempel A. A. Phase diagrams of metal-carbon and metal-nitrogen systems and ordering in strongly nonstoichiometric carbides and nitrides. // *Physica status solidi (a)*. 1997. V. 163, № 2. P. 273–304.
2. Gusev A. I., Rempel A. A. Atomic ordering and phase equilibria in strongly nonstoichiometric carbides and nitrides. // In: *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides* / Eds. Y. G. Gogotsi and R. A. Andrievski. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 47–64.
3. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 580 с.
4. 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, 2001. 607 pp.
5. Андерсон Дж. С. Термодинамика и теория нестехиометрических соединений. // Проблемы нестехиометрии / Под ред. А. Рабенау. М.: Металлургия, 1975. С. 11–96.
6. Anderson J. S. Defect chemistry and non-stoichiometric compounds. // In: *Modern Aspects of Solid State Chemistry* / Ed. C. N. R. Rao. New York: Plenum Press, 1970. P. 29–105.
7. Moissan H. Preparation au four électrique de quelques métaux réfractaires: tungstène, molybdène, vanadium. // *Compt. Rend.* 1893. V. 116. P. 1225–1227.
8. Moissan H. Preparation et propriétés du titane. // *Compt. Rend.* 1895. V. 120. P. 290–296.
9. Moissan H. Etude de la fonte et du carbure de vanadium. // *Compt. Rend.* 1896. V. 122. P. 1297–1302.
10. Moissan H. Nouvelle méthode de preparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxides. // *Compt. Rend.* 1897. V. 125. P. 839–844.

11. Ремпель А. А., Гусев А. И. Получение и оценка гомогенности сильно нестехиометрических неупорядоченных и упорядоченных карбидов. // ФТТ. 2000. Т. 42, № 7. С. 1243–1249.
12. Lengauer W. The temperature gradient diffusion couple technique: an application of solid-solid phase reactions for phase diagram imaging. // J. Solid State Chem. 1991. V. 91, № 2. P. 279–285.
13. Kuznetsov N. T. Precursors for carbide, nitride and boride synthesis. // In: Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides / Eds. Y. G. Gogotsi, R. A. Andrievski. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 223–246.
14. Merzhanov A. G., Sharikov S. Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of carbides, nitrides and borides. // In: Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides / Eds. Y. G. Gogotsi, R. A. Andrievski. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 205–222.
15. Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е. Г. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991. 259 с.
16. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing / Ed. A. W. Weimer. London: Chapman & Hall, 1997. 671 pp.
17. Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides / Eds. Y. G. Gogotsi, R. A. Andrievski. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. 360 pp.
18. Berger L.-M., Hermann M., Gusev A. I., Rempel A. A. Verfahren zur Herstellung nichtstochiometrischer Carbide definierter Zusammensetzung. Offenlegungsschrift DE 198 07 589 A 1. Int. Cl. 6: C 01 B 31/30 (C 04 B 35/36). Bundesrepublik Deutschland: Deutsches Patentamt: Anmeldetag 23.02.1998, Offenlegungstag 10.09.1998. 3 pp.
19. Ремпель А. А., Ремпель С. В., Гусев А. И. Количественная оценка степени гомогенности нестехиометрических соединений. // Доклады РАН. 1999. Т. 369, № 4. С. 486–490.
20. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.
21. Hagg G. Gezetsmassigkeiten im Kristallbau bei Hydriden, Boriden, Karbiden und Nitriden der Ubergangselemente. // Ztschr. Phys. Chem. 1931. Bd. 12, № 1. S. 33–56.
22. Соединения переменного состава / Под ред. Б. Ф. Ормонта. Ленинград: Химия, 1969. 520 с.
23. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. М.: Мир, 1971. В 2-х т. 888 с.
24. Андриевский Р. А., Уманский Я. С. Фазы внедрения. М.: Наука, 1977. 240 с.
25. Швейкин Г. П., Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Гусев А. И., Губанов В. А., Курмаев Э. З. Соединения переменного состава и их твердые растворы. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1984. 292 с.
26. Гусев А. И., Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П. Структурные вакансии в соединениях переменного состава. // Успехи химии. 1986. Т. 55, № 12. С. 2067–2085.
27. Гусев А. И., Ремпель А. А. Термодинамика структурных вакансий в нестехиометрических фазах внедрения. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 114 с.
28. Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
29. Гусев А. И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
30. Ремпель А. А. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1992. 232 с.

31. *Липатников В. Н., Гусев А. И.* Упорядочение в карбидах титана и ванадия. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 265 с.
32. *Гусев А. И.* Фазовые равновесия в тройных системах  $M-X-X'$  и  $M-Al-X$  ( $M$  — переходный металл,  $X, X' = C, N, Si$ ) и кристаллохимия тройных соединений. // *Успехи химии.* 1996. Т. 65, № 5. С. 407–451.
33. *Котельников Р. Б., Башильков С. Н., Галиакбаров З. Г., Каштанов А. И.* Особо тугоплавкие элементы и соединения. М.: Металлургия, 1969. 376 с.
34. *Стормс Э.* Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
35. *Самсонов Г. В., Упадхяя Г. Ш., Нешпор В. С.* Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974. 456 с.
36. *Тот Л.* Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 296 с.
37. *Андриевский Р. А., Ланин А. Г., Рымашевский Г. А.* Прочность тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1974. 232 с.
38. *Ивановский А. Л., Губанов В. А., Курмаев Э. З., Швейкин Г. П.* Электронное строение и химическая связь в нестехиометрических тугоплавких соединениях на основе переходных металлов IVa, Va подгрупп. // *Успехи химии.* 1983. Т. 52, № 5. С. 704–742.
39. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений (справочник) / Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
40. *Холлек Х.* Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. М.: Металлургия, 1988. 319 с.
41. *Андриевский Р. А., Спивак И. И.* Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Челябинск: Металлургия, 1989. 368 с.
42. *Ивановский А. Л., Жуков В. П., Губанов В. А.* Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. М.: Наука, 1990. 224 с.
43. *Gubanov V. A., Ivanovsky A. L., Zhukov V. P.* Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 256 pp.
44. *Upadhyaya G. S.* Nature and Properties of Refractory Carbides. New York: Nova Science Publishers, 1996. 545 pp.
45. *Pierson H. O.* Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications. Noyes Publications: Westwood, 1996. 318 pp.
46. *Гусев А. И.* Ближний порядок и локальные смещения атомов в нестехиометрических соединениях. // *Успехи химии.* 1988. Т. 57, № 10. С. 1595–1621.
47. *Gusev A. I.* Short-range order in nonstoichiometric transition metal carbides, nitrides and oxides. // *Physica status solidi (b).* 1989. V. 156, № 1. P. 11–40.
48. *Gusev A. I.* Disorder and long-range order in nonstoichiometric interstitial compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides. // *Physica status solidi (b).* 1991. V. 163, № 1. P. 17–54.
49. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Superstructures of non-stoichiometric interstitial compounds and the distribution functions of interstitial atoms. // *Physica status solidi (a).* 1993. V. 135, № 1. P. 15–58.
50. *Ремпель А. А.* Эффекты атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических карбидах. // *УФН.* 1996. Т. 166, № 1. С. 33–62.
51. *Гусев А. И., Ремпель А. А., Швейкин Г. П.* Радиационная стойкость материалов и нестехиометрия (анализ данных). // *Доклады РАН.* 1997. Т. 357, № 4. С. 490–494.
52. *Гусев А. И., Ремпель А. А., Швейкин Г. П.* Нестехиометрия и радиационная стойкость конструкционных материалов. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Материаловедение и новые материалы».* 1997, № 1 (54). С. 10–19.

53. *Clougherty E. V., Lothrop K. H., Kafalas J. A.* New phase formed by high pressure treatment: face-centred cubic molybdenum monocarbide. // *Nature*. 1961. V. 191, № 4794. P. 1194–1195.
54. *Kaye G.* Face-centred cubic molybdenum monocarbide. // *Nature*. 1962. V. 195, № 4847. P. 1195–1196.
55. *Ramqvist L.* Variation of lattice parameter and hardness with carbon content of group 4b metal carbides. // *Jernkontorets Annaler*. 1968. V. 152, № 10. P. 517–523.
56. *Ramqvist L.* Variation of hardness, resistivity and lattice parameter with carbon content of group 5b metal carbides. // *Jernkontorets Annaler*. 1968. V. 152, № 9. P. 467–475.
57. *Ettmayer P., Lengauer W.* Nitrides: transition metal solid state chemistry. // In: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. New York: Wiley, 1994. P. 2498–2515.
58. *Валеева А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И.* Упорядочение кубического монооксида титана с образованием моноклинного  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ . // *Неорган. материалы*. 2001. Т. 37, № 6. С. 716–727.
59. *Rudy E., Windisch S.* Evidence to zeta  $\text{Fe}_2\text{N}$ -type sublattice order in  $\text{W}_2\text{C}$  at intermediate temperatures. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1967. V. 50, № 5. P. 272–273.
60. *Rudy E., Windisch S., Hoffman J. R.* W–C system: supplemental information on the Mo–C system. // In: *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems (Part I. Binary Systems. Vol. VI)*. Tech. Report AFML-TR-65-2. Wright-Patterson Air Force Base (Ohio, USA): Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, 1967. P. 1–50.
61. *Sara R. V.* Phase equilibrium in the system tungsten–carbon. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1965. V. 48, № 5. P. 251–257.
62. *Schwarz K.* Band structure and chemical bonding in transition metal carbides and nitrides. // *Critical Reviews in the Solid State and Materials Science*. 1987. V. 13, № 3. P. 211–257.
63. *Geld P. V., Tskhai V. A., Borukhovich A. S., Dubrovskaya L. B., Matveenko I. I.* Conduction band of IVa and Va subgroup transition metal carbides (I). // *Physica status solidi (b)*. 1970. V. 42, № 1. P. 85–93.
64. *Borukhovich A. S., Geld P. V., Tskhai V. A., Dubrovskaya L. B., Matveenko I. I.* Conduction band of IVa and Va subgroup transition metal carbides (II). // *Physica status solidi (b)*. 1971. V. 45, № 1. P. 179–187.
65. *Redinger J., Eibler R., Herzig P., Neckel A., Podloucky R., Wimmer E.* Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium carbide. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1985. V. 46, № 3. P. 383–398; 1986. V. 47, № 4. P. 387–393.
66. *Herzig P., Redinger J., Eibler R., Neckel A.* Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium nitride. // *J. Sol. State Chem.* 1987. V. 70, № 2. P. 281–294.
67. *Marksteiner P., Weinberger P., Neckel A., Zeller R., Dederichs P. H.* Electronic structure of substoichiometric carbides and nitrides of titanium and vanadium. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33, № 2. P. 812–822.
68. *Marksteiner P., Weinberger P., Neckel A., Zeller R., Dederichs P. H.* Electronic structure of substoichiometric carbides and nitrides of zirconium and niobium. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33, № 10. P. 6709–6717.
69. *Alekseev E. S., Arkhipov P. G., Popova S. V.* Band structure of hexagonal tungsten carbide. // *Physica status solidi (b)*. 1982. V. 110, № 2. P. K151–K154.
70. *Mattheiss L. F., Hamann D. R.* Bulk and surface electronic structure of hexagonal WC. // *Phys. Rev. B*. 1984. V. 30, № 4. P. 1731–1738.

71. Liu A. Y., Wentzcovitch R. M., Cohen M. L. Structural and electronic properties of WC. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38, № 14. P. 9483–9488.
72. Zhukov V. P., Gubanov V. A. Energy band structure and thermo-mechanical properties of tungsten and tungsten carbides as studied by the LMTO-ASA method. // Solid State Commun. 1985. V. 56, № 1. P. 51–55.
73. Zhukov V. P., Gubanov V. A., Jarlborg T. Study of energy-band structures, some thermo-mechanical properties and chemical bonding for a number of refractory metal carbides by the LMTO-ASA method. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46, № 10. P. 1111–1116.
74. Жуков В. П., Губанов В. А. Исследование энергетической зонной структуры и химической связи в ZrC, NbC и WC методом ЛМТО. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22, № 10. С. 1665–1671.
75. Медведева Н. И., Ивановский А. Л. Влияние металлических и углеродных вакансий на зонную структуру гексагонального WC. Физика твердого тела. 2001. Т. 43, № 3. С. 452–455.
76. Matthias B. T., Hulm J. K. A search for new superconducting compounds. // Phys. Rev. 1952. V. 87, № 5. P. 799–806.
77. Rempel A. A., Würschum R., Schaefer H.-E. Atomic defects in hexagonal tungsten carbide studied by positron annihilation. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, № 9. P. 5945–5948.
78. Ивановский А. Л., Гусев А. И., Швейкин Г. П. Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов III б, IVб подгрупп. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. 340 с.
79. Schwarz K., Williams A. R., Cuomo J. J., Harper J. M. E., Hentzel H. T. G. Zirconium nitride — a new material for Josephson junctions. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32, № 12. P. 8312–8316.
80. Landesman J. P., Turchi P., Ducastelle F., Treglia G. Electronic structure and stability of vacancy-ordered compounds of transition metal carbides and nitrides. // In: Materials Research Society: Symposium Proceedings. Amsterdam: Elsevier, 1984. V. 21. P. 363–368.
81. Ducastelle F. Electronic structure and ordering in transition alloys and compounds. // In: Materials Research Society: Symposium Proceedings. Amsterdam: Elsevier, 1984. V. 21. P. 375–380.
82. Moisy-Maurice V., de Novion C. H., Christensen A. N., Just W. Elastic diffuse neutron scattering study of the defect structure of  $\text{TiC}_{0.76}$  and  $\text{NbC}_{0.73}$ . // Solid State Commun. 1981. V. 39, № 5. P. 661–665.
83. Moisy-Maurice V. Structure atomique des carbures non-stoechiométriques de métaux de transition. Rapport CEA-R-5127. Commissariat à l’Energie Atomique. Gif-sur-Yvette (France), 1981. 184 pp.
84. Metzger T. H., Peisl J., Kaufmann R. X-ray determination of local atomic displacements around carbon vacancies in  $\text{NbC}_{1-c}$  single crystals. // J. Phys. F: Metal Phys. 1983. V. 13, № 6. P. 1103–1113.
85. Kaufmann R., Meyer O. Ion channeling in  $\text{NbC}_{1-c}$ : determination of local atomic displacements around carbon vacancies. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28, № 11. P. 6216–6226.
86. Priem T., Beuneu B., de Novion C. H., Chevrier J., Livet F., Finel A., Lefebvre S. Short-range order and static displacements in non-stoichiometric transition metal carbides and nitrides. // Physica B. 1989. V. 156–157, № 1. P. 47–49.
87. Priem T. Etude de l’ordre à courte distance dans les carbures et nitrures non-stoechiométriques de métaux de transition par diffusion diffuse de neutrons.



- Rapport CEA-R-5499. Commissariat a l'Energie Atomique. Gif-sur-Yvette: Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 1989. 162 pp.
88. Зуева Л. В., Гусев А. И. Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана. // ФТТ. 1999. Т. 41, № 7. С. 1134–1141.
89. Гусев А. И., Ремпель А. А., Швейкин Г. П. Структурная устойчивость и границы области гомогенности нестехиометрических карбидов. // Доклады АН СССР. 1988. Т. 298, № 4. С. 890–894.
90. Gusev A. I. Structural stability boundaries for nonstoichiometric compounds. // Physica status solidi (a). 1989. V. 111, № 2. P. 443–450.
91. Гусев А. И., Ремпель А. А. Границы структурной устойчивости нестехиометрических карбидов. // ЖНХ. 1989. Т. 34, № 3. С. 556–561.
92. Essam J. W. Percolation theory. // Rep. Progr. Phys. 1980. V. 43, № 7. P. 883–912.
93. Эфрос А. Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982. 175 с.
94. Кестен Х. Теория просачивания для математиков. М.: Мир, 1986. 391 с.
95. Harris T. E. Lower bound for the critical probability in a certain percolation process. // Proc. Cambridge Philosoph. Soc. 1960. V. 56, № 1. P. 13–20.
96. Fisher M. E. Critical probabilities for cluster size and percolation problems. // J. Math. Phys. 1961. V. 2, № 6. P. 620–627.
97. Sher H., Zallen R. Critical density in percolation processes. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53, № 9. P. 3759–3761.
98. Lipatnikov V. N., Gusev A. I., Ettmayer P., Lengauer W. Phase transformation in non-stoichiometric vanadium carbide. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11, № 1. P. 163–184.
99. Липатников В. Н., Ремпель А. А., Гусев А. И. Влияние нестехиометрии и упорядочения на параметры базисной структуры монокарбидов ниобия и тантала. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1990. Т. 26, № 12. С. 2522–2526.
100. Gusev A. I., Rempel A. A., Lipatnikov V. N. Incommensurate ordered phase in nonstoichiometric tantalum carbide. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8, № 43. P. 8277–8293.
101. Sara R. V. The system zirconium–carbon. // J. Amer. Ceram. Soc. 1965. V. 48, № 5. P. 243–246.
102. Зырянова А. Н., Гусев А. И. Магнитная восприимчивость и упорядочение нестехиометрического карбида гафния. // ЖФХ. 1998. Т. 72, № 12. С. 2234–2242.
103. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: МГУ, 1960. 357 с.
104. Parthe E., Yvon K. Crystal chemistry of the close packed transition metal carbides. Proposal for the notation of the different crystal structures. // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26, № 2. P. 153–163.
105. Гусев А. И. Фазовые равновесия и фазовые диаграммы систем с атомным упорядочением. // Доклады АН СССР. 1990. Т. 313, № 4. С. 887–893.
106. Гусев А. И. Фазовые диаграммы упорядочивающихся систем в методе функционала параметров порядка. // ФТТ. 1990. Т. 32, № 9. С. 2752–2761.
107. Gusev A. I., Rempel A. A. Order parameter functional method in the theory of atomic ordering. // Physica status solidi (b). 1985. V. 131, № 1. P. 43–51.
108. Gusev A. I., Rempel A. A. Calculating the energy parameters for CV and OPF methods. // Physica status solidi (b). 1987. V. 140, № 2. P. 335–346.
109. Gusev A. I. Atomic ordering and the order parameter functional method. // Philosoph. Mag. B. 1989. V. 60, № 3. P. 307–324.
110. Новотный Г., Бенезовский Ф. Упорядоченные структуры карбидов и нитридов переходных металлов. // В сб.: Металловедение. Структура и свойства сталей и сплавов. Металлиды: Новые методы исследования / Материалы симпози-



- ума по металлургии и металловедению, посвященного 100-летию открытия Д.К.Черновым полиморфизма железа (14–189 мая 1968 г.). М.: Наука, 1971. С. 315–323.
111. *De Novion C.H., Maurice V.* Order and disorder in carbides and nitrides. // *J. Physique Colloq. (France)*. 1977. V. 38, № 7. P. C7-211–C7-220.
  112. *Хаенко Б.В.* Фазовые переходы в карбидах и нитридах типа  $M_2X$  металлов V, VI групп. // *Порошковая металлургия*. 1978, № 1. С. 71–74.
  113. *Хаенко Б.В.* Упорядочение в кубических карбидах и нитридах переходных металлов IV, V групп. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1979. Т. 15, № 11. С. 1952–1960.
  114. *De Novion C.H., Landesman J.P.* Order and disorder in transition metal carbides and nitrides: experimental and theoretical aspects. // *Pure and Appl. Chem.* 1985. V. 57, № 10. P. 1391–1402.
  115. *De Novion C.H., Beuneu B., Priem T., Lorenzelli N., Finel A.* Defect structures and order-disorder transformations in transition metal carbides and nitrides. // In: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* / Ed. R. Freer. Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 1990. P. 329–355.
  116. *Гусев А.И.* Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе Ti–C. // *Успехи химии*. 2002. Т. 71, № 6. С. 507–532.
  117. *Липатников В.Н.* Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе V–C. // *Успехи химии*. 2005. Т. 74, № 8. С. 768–796.
  118. *Yvon K., Parthe E.* Crystal structure of the  $\zeta$ -V, Nb and Ta carbides. // *Acta Crystallogr. B*. 1970. V. 26, № 2. P. 149–152.
  119. *Wiesenberger H., Lengauer W., Ettmayer P.* Reactive diffusion and phase equilibria in the V–C, Nb–C, Ta–C and Ta–N systems. // *Acta Mater.* 1998. V. 46, № 2. P. 651–666.
  120. *Goretzki H.* Neutron diffraction studies of titanium–carbon and zirconium–carbon alloys. // *Physica Status Solidi*. 1967. V. 20, № 2. P. K141–K143.
  121. *Каримов И., Эм В.Т., Хидиров И., Латергаус И.С.* Нейтронографическое исследование упорядочения в карбидах титана и циркония. // *Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук*. 1979, № 4. С. 81–83.
  122. *Lorenzelli N., Caudron R., Landesman J.P., de Novion C.H.* Influence of the ordering of carbon vacancies on the electronic properties of  $TiC_{0.625}$ . // *Solid State Commun.* 1986. V. 59, № 11. P. 765–769.
  123. *Липатников В.Н., Коттар А., Зуева Л.В., Гусев А.И.* Фазовые превращения беспорядок–порядок и электросопротивление нестехиометрического карбида титана. // *ФТТ*. 1998. Т. 40, № 7. С. 1332–1340.
  124. *Джалабадзе Н.В., Эристави Б.Г., Майсурадзе Н.И., Кутелия Э.Р.* О структуре кристаллических фаз в тонких пленках Ti–C. // *ФММ*. 1998. Т. 86, № 1. С. 85–92.
  125. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Фазовые диаграммы систем Ti–C и Ti–N и атомное упорядочение нестехиометрических карбида и нитрида титана. // *Доклады РАН*. 1993. Т. 332, № 6. С. 717–721.
  126. *Obata N., Nakasawa N.* Superlattice formation in zirconium–carbon system. // *J. Nucl. Mater.* 1976. V. 60, № 1. P. 39–42.
  127. *Lorenzelli R., de Dieuleveult I.* Existence d'une surstructure dans le carbure de thorium sous-stoechiometrique:  $ThC_{0.76}$ . // *J. Nucl. Mater.* 1969. V. 29, № 3. P. 349–353.
  128. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Термодинамическая модель атомного упорядочения. Фазовые диаграммы упорядоченных систем. // *ЖФХ*. 1991. Т. 65, № 3. С. 625–633.

129. Gusev A. I., Rempel A. A. Calculation of phase diagrams of interstitial compounds. // J. Physics and Chemistry of Solids. 1994. V. 55, № 3. P. 299–304.
130. Гусев А. И. Фазовые диаграммы упорядоченных нестехиометрических карбида гафния и нитрида титана. // Доклады РАН. 1992. Т. 322, № 5. С. 918–923.
131. Зырянова А. Н., Назарова С. З., Гусев А. И. Аномалия магнитной восприимчивости как свидетельство упорядочения нестехиометрического карбида гафния  $\text{HfC}_y$ . // Доклады РАН. 1998. Т. 359, № 3. С. 348–353.
132. Гусев А. И., Зырянова А. Н. Атомно-вакансионное упорядочение и магнитная восприимчивость нестехиометрического карбида гафния. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69, № 4. С. 296–301.
133. Гусев А. И. Фазовая диаграмма системы ванадий–углерод с учетом упорядочения нестехиометрического карбида ванадия. // ЖФХ. 2000. Т. 74, № 4. С. 600–606.
134. Gusev A. I. C–V. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.10083.5.20. P. 1–2.
135. Venables J. D., Kahn D., Lye R. G. Structure of ordered compound  $\text{V}_6\text{C}_5$ . // Philosoph. Mag. 1968. V. 18, № 151. P. 177–192.
136. Липатников В. Н., Гусев А. И., Эттмайер П., Ленгауэр В. Фазовые превращения беспорядок–порядок и теплосмкость нестехиометрического карбида ванадия. // ФТТ. 1999. Т. 41, № 3. С. 529–536.
137. Lipatnikov V. N., Lengauer W., Ettmayer P., Keil E., Groboth G., Kny E. Effects of vacancy ordering on structure and properties of vanadium carbide. // J. Alloys Comp. 1997. V. 261. P. 192–197.
138. Каримов И., Файзуллаев Ф., Каланов М., Эмиралиев А., Рахимов А. С., Слепой Л., Полищук В. С. Нейтронографическое исследование тригонального упорядочения в карбиде ванадия  $\text{VC}_{0,814}$ . // Доклады АН Узб. ССР. 1976, № 2. С. 32–33.
139. Каримов И., Файзуллаев Ф., Каланов М., Эмиралиев А., Полищук В. С. Фазовые превращения в монокарбидах ванадия. // Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук. 1978, № 4. С. 87–88.
140. Каримов И., Файзуллаев Ф., Каланов М., Эмиралиев А., Полищук В. С. Моноклинное упорядочение в карбиде ванадия  $\text{VC}_{0,839}$ . // Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук. 1976, № 4. С. 74–77.
141. Billingham J., Bell P. S., Lewis M. H. Superlattice with monoclinic symmetry based on compounds  $\text{V}_6\text{C}_5$ . // Philosoph. Mag. 1972. V. 25, № 3. P. 661–671.
142. Billingham J., Bell P. S., Lewis M. H. Vacancy short-range order in substoichiometric transition metal carbides and nitrides with the NaCl structure. Electron diffraction studies of short-range ordered compounds. // Acta Crystallogr. A. 1972. V. 28, № 6. P. 602–606.
143. Kesri R., Namar-Thibault S. Structures ordonnees a longue distance dans les carbures MC dans les fontes. // Acta Met. 1988. V. 36, № 1. P. 149–166.
144. Ремпель А. А., Гусев А. И., Зубков В. Г., Швейкин Г. П. Структура упорядоченного карбида ниобия  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ . // Доклады АН СССР. 1984. Т. 275, № 4. С. 883–887.
145. Гусев А. И., Ремпель А. А. Упорядочение в подрешетке углерода нестехиометрического карбида ниобия. // ФТТ. 1984. Т. 26, № 12. С. 3622–3627.
146. Ремпель А. А., Гусев А. И. Фазовый переход порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде ниобия. // Кристаллография. 1985. Т. 30, № 6. С. 1112–1115.
147. Gusev A. I., Rempel A. A. Order-disorder phase transition channel in niobium carbide. // Physica status solidi (a). 1986. V. 93., № 1. P. 71–80.

148. *De Novion C. H., Lorenzelli N., Costa P.* Superlattice structure in vanadium carbide  $VC_{1-x}$ . // *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris B.* 1966. V. 263, № 13. P. 775–778.
149. *Алямовский С. И., Гельд П. В., Швейкин Г. П., Щетников Е. Н.* Новая фаза в системе ванадий–углерод. // *ЖНХ.* 1968. Т. 13, № 3. С. 895–897.
150. *Арбузов М. П., Хаенко Б. В., Фак В. Г., Носачев Ю. Ф.* Исследование процессов упорядочения в сплавах на основе монокарбида ванадия. // *Укр. физ. журнал.* 1977. Т. 22, № 2. С. 291–297.
151. *Athanassiadis T., Lorenzelli N., de Novion C. H.* Diffraction studies of the order–disorder transformation in  $V_8C_7$ . // *Ann. Chim. France.* 1987. V. 12, № 2. P. 129–142.
152. *Rafaja D., Lengauer W., Ettmayer P., Lipatnikov V. N.* Rietveld analysis of the ordering in  $V_8C_7$ . // *J. Alloys Comp.* 1998. V. 269. P. 60–62.
153. *Kordes D.* Vanadiummonocarbide mit geordneten Leerstellen. // *Physica status solidi.* 1968. V. 26, № 2. P. K103–K105.
154. *Henfrey A. W., Fender B. E. F.* A neutron diffraction investigation of  $V_8C_7$ . // *Acta Crystallogr. B.* 1970. V. 26, № 11. P. 1882–1883.
155. *Rudy E., Brukl C. E.* Lower temperature modification of the  $Nb_2C$  and  $V_2C$ . // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1967. V. 50, № 5. P. 265–268.
156. *Ремпель А. А., Гусев А. И.* Упорядочение в нестехиометрическом монокарбиде ниобия. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1983. 68 с.
157. *Хаенко Б. В., Сивак О. П.* Структура упорядочения монокарбида ниобия. // *Кристаллография.* 1990. Т. 35, № 5. С. 1110–1115.
158. *Landesman J. P., Christensen A. N., de Novion C. H., Lorenzelli C. H., Convert P.* Order-disorder transition and structure of the ordered vacancy compound  $Nb_6C_5$ : powder neutron diffraction studies. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1985. V. 18, № 4. P. 809–823.
159. *Christensen A. N.* Vacancy order in  $Nb_6C_5$ . // *Acta chem. scand. A.* 1985. V. 39, № 10. P. 803–804.
160. *Bowman A. L., Wallace T. C., Yarnell J. L., Wenzel R. G., Storms E. K.* The crystal structures of  $V_2C$  and  $Ta_2C$ . // *Acta crystallogr.* 1965. V. 19, № 1. P. 6–9.
161. *Липатников В. Н., Ремпель А. А., Гусев А. И.* Влияние упорядочения вакансий на магнитную восприимчивость карбида тантала. // *ЖНХ.* 1988. Т. 33, № 7. С. 1860–1863.
162. *Gusev A. I., Rempel A. A., Lipatnikov V. N.* Magnetic susceptibility and atomic ordering in tantalum carbide. // *Physica status solidi (a).* 1988. V. 106, № 2. P. 459–466.
163. *Ремпель А. А., Липатников В. Н., Гусев А. И.* Сверхструктура в нестехиометрическом карбиде тантала. // *Доклады АН СССР.* 1990. Т. 310, № 4. С. 878–882.
164. *Гусев А. И., Ремпель А. А., Липатников В. Н.* Несоразмерная сверхструктура и сверхпроводимость в карбиде тантала. // *ФТТ.* 1991. Т. 33, № 8. С. 2298–2305.
165. *Ландау Л. Д.* К теории фазовых переходов. / *Собр. трудов. М.: Наука, 1969. Т. 1, С. 234–261.*
166. *Ремеев А. Ш., Каримов И.* Нейтронографическое исследование кинетики структурных фазовых переходов. // *Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук.* 1986, № 2. С. 87–88.
167. *Lipatnikov V. N., Gusev A. I.* High-temperature heat capacity and order–disorder phase transformations in nonstoichiometric titanium carbide. // *Physica status solidi (b).* 1999. V. 212, № 1. P. R11–R12.

168. Липатников В. Н., Гусев А. И. Эффекты упорядочения на структуре и теплоемкости нестехиометрического карбида титана. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69, № 9. С. 631–637.
169. Rudy E., Windisch S., Brukl C. E. Revision of the vanadium–carbon and niobium–carbon systems. // In: Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems (Part I. Binary Systems. Volume XII). Tech. Report AFML-TR-65-2. Wright-Patterson Air Force Base (Ohio, USA): Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, 1967. P. 1–50.
170. Yvon K., Nowotny H., Kieffer R. Die Kristallstruktur der Subkarbide von Übergangsmetallen. // Monatsch. Chem. 1967. Bd. 98, № 1. S. 34–40.
171. Nowotny H., Benesovsky F. Ordnungsstrukturen bei Übergangsmetallkarbiden und Nitriden. // Planseeber. Pulvermet. 1968. Bd. 16, № 2. S. 204–214.
172. Terao N. Electron diffraction study of structure of vanadium carbides. // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris C. 1966. V. 275, № 20. P. 1165–1168.
173. Каримов И., Файзуллаев Ф., Латергаус И. С., Эм В. Т. Высокотемпературное нейтронографическое исследование карбида  $V_2C$ . // Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук. 1988, № 2. С. 65–66.
174. Эм В. Т., Каримов И., Файзуллаев Ф., Латергаус И. С. Исследование субкарбидов и субнитридов ванадия методом высокотемпературной нейтронографии. // Металлофизика. 1988. Т. 10, № 6. С. 10–14.
175. Арбузов М. П., Фак В. Г., Хаенко Б. В. Рентгенографическое исследование низшего карбида ванадия в сплавах системы V–C после их различной термической обработки. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 5. С. 846–849.
176. Yvon K., Rieger W., Nowotny H. Die Kristallstruktur von  $V_2C$ . // Monatsch. Chem. 1966. Bd. 97, № 3. S. 689–694.
177. Арбузов М. П., Хаенко Б. В., Фак В. Г. Исследование ромбической модификации карбида  $V_2C$ . // Доклады АН УССР, сер. А. 1977, № 2. С. 153–156.
178. Эмиралиев А., Патиев М., Файзуллаев Ф., Каримов И. Структуры упорядоченных модификаций  $V_2C$  и  $V_2(C, N)$  по данным нейтронной дифракции. // Изв. ВУЗов. Физика. 1986, № 10. С. 34–40.
179. Hiraga K., Hirabayashi M. Long-range and short-range order in interstitial compounds  $M_2X$  with special reference to  $V_2C$  and  $Nb_2C$ . // J. Physique Colloq. 1977. V. 38, № 7. P. C7–224–C7–226.
180. Dunlop G. L., Porter D. A. Secondary precipitation of ordered  $V_6C_5$  and  $(V, Ti)_6C_5$  particles in ferrite. Scand. // J. Metallurgy. 1977. V. 6, № 1. P. 19–20.
181. Venables J. D., Lye R. G. Radiation damage of ordered  $V_6C_5$  by electron microscope beam bombardment. // Philosoph. Mag. 1969. V. 19, № 159. P. 565–582.
182. Kahn D., Lye R. G. Nuclear magnetic resonance rotation patterns in single-crystal  $V_6C_5$ . // Bull. Amer. Phys. Soc. 1969. V. 14, № 3. P. 332–333.
183. Гусев А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. // УФН. 1998. Т. 168, № 1. С. 55–83.
184. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications / Eds. A. S. Edelstein, R. C. Cammarata. Baltimor: Johns Hopkins University, 1998. 620 pp.
185. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 200 с.
186. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000. 224 с.
187. Nanostructured Materials / Ed. J. Yi-Ru Ying. New York: Academic Press, 2001. 350 pp.

188. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Nanocrystalline Materials. Cambridge: Cambridge Intern. Science Publ., 2004. 351 pp.
189. *Gusev A. I.* Nanocrystalline materials: synthesis and properties. // In: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Eds. H. S. Nalwa, J. A. Schwarz, C. Contescu, K. Putyera. American Scientific Publishers, 2004. P. 2289–2314.
190. *Ремпель А. А., Гусев А. И.* Наноструктура и атомное упорядочение в карбиде ванадия. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69, № 6. С. 436–442.
191. *Ремпель А. А., Макарова О. В., Назарова С. З., Гусев А. И.* Нанокристаллический нестехиометрический карбид ванадия с повышенной микротвердостью. // В кн.: Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы / труды второй межрегиональной конференции (Красноярск, 5–7 октября 1999 г.). Красноярск: КГТУ, 1999. С. 168–174.
192. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Макарова О. В., Назарова С. З.* Физико-химические свойства наноструктурированного карбида ванадия. // Перспективные материалы. 1999, № 6. С. 9–15.
193. *Гусев А. И., Тулин А. А., Липатников В. Н., Ремпель А. А.* Наноструктура дисперсного и компактного нестехиометрического карбида ванадия. // ЖОХ. 2002. Т. 72, № 7. С. 1067–1076.
194. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Atomic ordering as a new method of producing a nanostructure. // In: Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications / Eds. T. Tsakalakos, I. A. Ovid'ko and A. K. Vasudevan. (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. V. 128). Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers, 2003. P. 313–327.
195. *Lewis M. H., Billingham J., Bell P. S.* Non-stoichiometry in ceramic compounds. // In: Solid State Chemistry. Proc. of 5<sup>th</sup> Intern. Mater. Res. Symp. (NBS Special Publ. 364). Berkley (California): NBS Publ., 1972. P. 1084–1114.
196. *Арбузов М. П., Хаенко Б. В., Сивак О. П.* Сверхструктуры упорядочения в монокарбиде ниобия. // Доклады АН УССР. Сер. А. 1984, № 10. С. 86–88.
197. *Хаенко Б. В., Сивак О. П., Синельникова В. С.* Рентгенографическое исследование упорядоченной модификации монокарбида ниобия. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 11. С. 1825–1828.
198. *Ito T.* X-Ray Studies on Polymorphism. Tokyo: Maruzen, 1950. 231 pp.
199. *Азаров Л., Бургер М.* Метод порошка в рентгенографии. М.: Иностран. лит., 1961. 364 с.
200. *Venables J. D., Meyerhoff M. H.* Ordering effect in NbC and TaC. // In: Solid State Chemistry. Proc. of 5-th Intern. Mater. Res. Symp. (NBS Special Publ. 364). Berkley (California): NBS Publ., 1972. P. 583–590.
201. *Липатников В. Н., Гусев А. И., Ремпель А. А., Швейкин Г. П.* Эффект структурного перехода на магнитной восприимчивости карбида тантала. // Доклады АН СССР. 1987. Т. 297, № 4. С. 849–853.
202. *Липатников В. Н., Ремпель А. А., Гусев А. И.* Теплоемкость карбида тантала в состояниях с разной степенью порядка. // ФТТ. 1989. Т. 31, № 10. С. 285–287.
203. *Гусев А. И., Ремпель А. А., Липатников В. Н.* Термодинамическая модель атомного упорядочения. V. Теплоемкость нестехиометрических соединений в разных структурных состояниях. // ЖФХ. 1990. Т. 64, № 9. С. 2343–2348.
204. *Gusev A. I., Rempel A. A., Lipatnikov V. N.* Heat capacity of niobium and tantalum carbides NbC<sub>y</sub> and TaC<sub>y</sub> in disordered and ordered states below 300 K. // Physica status solidi (b). 1996. V. 194, № 2. P. 467–482.
205. *Ремпель А. А., Дружков А. П., Липатников В. Н., Гусев А. И., Клоцман С. М., Швейкин Г. П.* Угловая корреляция аннигиляционного излучения в нестехио-



- метрическом карбиде тантала. // Доклады АН СССР. 1988. Т. 300, № 1. С. 90–95.
206. Ремпель А. А., Дружков А. П., Гусев А. И. Аннигиляция позитронов в тантале и его карбиде. // ФММ. 1989. Т. 68, № 2. С. 271–279.
207. Гусев А. И., Ремпель А. А. Термодинамическая модель атомного упорядочения. Фазовые диаграммы упорядоченных систем. // ЖФХ. 1991. Т. 65, № 3. С. 625–633.
208. Gusev A. I., Rempel A. A. Vacancy distribution in ordered  $\text{Me}_6\text{C}_5$ -type carbides. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1987. V. 20, № 31. P. 5011–5025.
209. Holmberg B. Structural studies on the titanium–nitrogen system. // Acta Chem. Scand. 1962. V. 16, № 5. P. 1255–1261.
210. Lobier C., Marcon J. P. Etude et structure d'une nouvelle phase du sous-nitride de titane  $\text{Ti}_2\text{N}$ . // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1969. V. C268, № 12. P. 1132–1135.
211. Nagakura S., Kusunoki T. Structure of titanium nitride  $\text{TiN}_x$  studied by electron diffraction and microscopy. // J. Appl. Crystallogr. 1977. V. 10, № 1. P. 52–56.
212. Арбузов М. П., Голуб С. Я., Хаенко Б. В. Рентгенографическое исследование нитридов титана. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 10. С. 1779–1782.
213. Christensen A. N., Alamo A., Landesman J. P. Structure of vacancy-ordered titanium heminitride  $\delta'$ - $\text{Ti}_2\text{N}$  by powder neutron diffraction. // Acta Crystallogr. C. 1985. V. 41, № 7. P. 1009–1011.
214. Хидиров И., Каримов И., Эм В. Т. Об упорядочении в нитриде и нитридогидриде титана. // Доклады АН Узб. ССР. 1980, № 10. С. 21–22.
215. Sundararaman D., Terrance A. L. E., Seetharaman V., Raghunathan V. S. Electron microscopy study of microstructural changes in a Ti-1,6 at.% nitrogen alloy. // Trans. Japan. Inst. Metals. 1983. V. 24, № 7. P. 510–413.
216. Lengauer W., Ettmayer P. Thermal decomposition of  $\epsilon$ - $\text{Ti}_2\text{N}$  and  $\delta'$ - $\text{TiN}_{0,50}$  investigated by high-temperature x-ray diffraction. // High Temp. — High Pressure. 1987. V. 19, № 6. P. 673–676.
217. Lengauer W., Ettmayer P. Recent advances in the field of transition-metal refractory nitrides. // High Temp. - High Pressure. 1990. V. 22, № 1. P. 13–24.
218. Etchessahar E., Yong-Un Sohn, Harmelin M., Debuigne J. The Ti–N system: kinetic, calorimetric, structural and metallurgical investigations of the  $\delta'$ - $\text{TiN}_{0,51}$  phase. // J. Less-Common Metals. 1991. V. 167, № 2. P. 261–281.
219. Lengauer W. The titanium–nitrogen system: a study of phase reactions in the subnitride region by means of diffusion couples. // Acta Metall. Mater. 1991. V. 39, № 12. P. 2985–2995.
220. Priem T., Beuneu B., de Novion C. H., Finel A., Livet F. Short-range order, atomic displacements and effective interatomic ordering energies in  $\text{TiN}_{0,82}$ . // J. Physique France. 1989. V. 50, № 16. P. 2217–2242.
221. Onozuka T. Nitrogen ordering in vanadium nitrides ( $\text{V}_9\text{N}_4$  and  $\text{V}_{32}\text{N}_{26}$ ) studied by neutron and electron diffraction. // Trans. Japan. Inst. Metals. 1982. V. 23, № 6. P. 315–319.
222. Terao N. Structure des nitrures de niobium. Japan. // J. Appl. Phys. 1965. V. 4, № 5. P. 353–367.
223. Червяков А. Ю., Соменков В. А., Уманский Я. С. Нейтронографическое исследование упорядоченной фазы нитрида ниобия. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 1971, № 5. С. 140–144.
224. Watanabe D., Castles J. R., Jostsons A., Malin A. S. Ordered structure of titanium oxide. // Nature. 1966. V. 210, № 5039. P. 934–936.

225. *Watanabe D., Castles J. R., Jostsons A., Malin A. S.* The ordered structure of TiO. // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 23, № 2. P. 307–313.
226. *Hilti E., Laves F.* Röntgenographische Untersuchung der Titanmonoxid-Tieftemperatur-Modifikation. // *Naturwissenschaften.* 1968. Bd. 55, № 3. S. 131–132.
227. *Watanabe D., Terasaki O., Jostsons A., Castles J. R.* Electron microscopy study on the structure of low temperature modification of titanium monoxide phase. // In: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids* / Eds. L. Eyring, M. O'Keefe. Amsterdam–London: North-Holland Publ., 1970. P. 238–257.
228. *Hilti E.* Neue Phasen in System Titan–Sauerstoff. // *Naturwissenschaften.* 1968. Bd. 55, № 3. S. 130–131.
229. *Арбузов М. П., Хаенко Б. В., Качковская Э. Т.* Кристаллогеометрические характеристики упорядоченной модификации монооксида титана с атомным содержанием кислорода ~ 54%. // *Доклады АН УССР. Серия А. Физ.-мат. и техн. науки.* 1981, № 12. С. 71–74.
230. *Валеева А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И.* Двухподрешеточное упорядочение в монооксиде титана. // *Письма в ЖЭТФ.* 2000. Т. 71, № 11. С. 675–681.
231. *Гусев А. И.* Упорядоченные орторомбические фазы монооксида титана. // *Письма в ЖЭТФ.* 2001. Т. 74, № 2. С. 96–100.
232. *Andersson B., Gionnes J.* Ordered phases in the monoxide region of the vanadium–oxygen system. // *Acta Chem. Scand.* 1970. V. 24, № 6. P. 2250–2252.
233. *Westman S., Nordmark C.* Phase analysis studies on the vanadium–oxygen system within VO<sub>0.25</sub>–VO<sub>1.5</sub> region at 800 °C. // *Acta Chem. Scand.* 1960. V. 14, № 2. P. 465–470.
234. *Brauer G.* Die Oxide Niobs. // *Ztschr. anorg. allgem. Chem.* 1941. Bd. 248, № 1. S. 1–31.
235. *Клечковская В. В.* Окисление тонких пленок ниобия при низких температурах. // *Кристаллография.* 1970. Т. 15, № 2. С. 358–361.
236. *Carlson O. N., Smith J. F., Nafziger R. H.* The vanadium–nitrogen system: a review. // *Metall. Trans. A.* 1986. V. 17, № 10. P. 1647–1656.
237. *Heger G., Baumgartner O.* Crystal structure and lattice distortion of  $\gamma$ -NbN<sub>x</sub> and  $\delta$ -NbN<sub>x</sub>. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1980. V. 13, № 20. P. 5833–5841.
238. *Kim S.-J., Franzen H. F., Lengauer W.* Non-stoichiometry and twinning in NbN<sub>1-x</sub>: a study of synthesis and structure in a defect NaCl-type solid. // *J. Less-Common Metals.* 1990. V. 160, № 1. P. 103–196.
239. *Marinder B.-O.* Ordered, defective structures of titanium monoxide, the anti-anatase structure and related structures described through an open packing of cube units (die packing). // *Chem. Scripta.* 1981. V. 18, № 4. P. 169–175.
240. *Andersson S., Collen B., Kuylenstierna U., Magneli A.* Phase analysis studies on the titanium–oxygen system. // *Acta Chem. Scand.* 1957. V. 11, № 10. P. 1641–1647.
241. *Leung C., Weinert M., Allen P. B., Wentzcovitch R. M.* First-principles study of titanium oxides. // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54, № 11. P. 7857–7864.
242. *Валеева А. А., Танг Г., Гусев А. И., Ремпель А. А.* Наблюдение структурных вакансий в монооксиде титана методом просвечивающей электронной микроскопии. // *ФТТ.* 2003. Т. 45, № 1. С. 84–90.
243. *Валеева А. А., Танг Г., Гусев А. И., Ремпель А. А.* Наблюдение структурных вакансий. // *Письма в ЖЭТФ.* 2003. Т. 77, № 1. С. 28–33.
244. *Banus M. D., Reed T. B., Strauss A. J.* Electrical and magnetic properties of TiO and VO. // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 5, № 8. P. 2775–2784.



245. *Banus M. D., Reed T. B.* Structural, electrical and magnetic properties of vacancy stabilized cubic TiO and VO. // In: The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids / Eds. L. Eyring, M. O. Keefe. Amsterdam–London: North-Holland Publ., 1970. P. 488–521.
246. *Terauchi H., Cohen J. B., Reed T. B.* Vacancy-strain coupling in ordered TiO. (1978). // Acta Crystallogr. A. 1978. V. 34, № 4. P. 556–561.
247. *Гусев А. И.* Превращения беспорядок–порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях. // УФН. 2000. Т. 170, № 1. С. 3–40.
248. *Moisy-Maurice V., Lorenzelli N., de Novion C. H., Convert P.* High temperature neutron diffraction study of the order–disorder transition in  $\text{TiC}_{1-x}$ . // Acta Metal. 1982. V. 30, № 9. P. 1769–1779.
249. *Емельянов А. Н.* Температуропроводность нестехиометрического карбида титана в области фазового перехода порядок–беспорядок. // ТВТ. 1990. Т. 28, № 2. 269–276.
250. *Lipatnikov V. N., Ettmayer P.* Effect of vacancy ordering on structure and some properties of vanadium carbide. // In: Proc. 14-th Intern. Plansee Seminar / Eds. G. Kneringer, P. Rodhammer and P. Wilhartitz. Reutte: Plansee AG, 1997. V. 2. P. 485–497.
251. *Shindo D., Hiraga K.* High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science. Berlin-Tokyo: Springer, 1998. 190 pp.
252. *Ehrlich P.* Phasenverhältnisse und magnetisches Verhalten im System Titan-Sauerstoff. // Z. Elektroch. 1939. Bd. 45, № 5. S. 362–370.
253. *Ормонт Б. Ф.* Структуры неорганических веществ. М.-Л.: Техтеоретиздат, 1950. 462 с.
254. *Ремпель А. А., Гусев А. И.* Ближний порядок в упорядоченных сплавах и фазах внедрения. // ФТТ. 1990. Т. 32, № 1. С. 16–24.
255. *Rempel A. A., Gusev A. I.* Short-range order in superstructures. // Physica status solidi (b). 1990. V. 160, № 2. P. 389–402.
256. *Boysen H., Frey F.* Diffuse scattering. X-ray vs. neutrons. // Phase Transitions. 1998. V. 67, № 1. P. 197–217.
257. *Williams D. B., Carter C. B.* Transmission electron microscopy. New York: Plenum Press, 1996. 729 pp.
258. *Li P., Howe J. M.* Short-range ordering and  $\{1, 1/2, 0\}$  diffuse intensity maxima in  $\text{ZrN}_x$ . // Acta Mater. 2003. V. 51, № 5. P. 1261–1270.
259. *Pells G. P.* The temperature dependence of the threshold displacement energy in MgO. // Radiation Effects. 1982. V. 64, № 1–4. P. 71–75.
260. *Caulfield K. J., Cooper R., Boas J. F.* A temperature effect in the luminescence emission from electron-irradiated MgO. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92, № 11. P. 6441–6446.
261. *Richardson D. D.* Computer simulation of threshold radiation damage in rutile,  $\text{TiO}_2$ . // Radiation Effects. 1983. V. 79, № 1–4. P. 75–85.
262. *Утевский Л. М.* Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 584 с.
263. *Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М.* Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 576 с.
264. *Valeeva A. A., Rempel A. A., Müller M. A., Reichle K. J., Tang G., Sprengel W., Schaefer H.-E.* Identification of atomic vacancies in titanium monoxide by electron microdiffraction and positron annihilation. // Physica status solidi (b). 2001. V. 224, № 2. P. R1–R3.
265. *Валеева А. А., Гусев А. И.* Ближний порядок и двойники в упорядоченном монооксиде титана. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79, № 10. С. 579–584.

266. *Cowley J. M.* Diffraction Physics. 3-rd revised edition. Amsterdam: North-Holland Publ., 1995. 481 pp.
267. *Castles J. R., Cowley J. M., Spargo A. E. C.* Short-range ordering of vacancies and Fermi surface of TiO. // *Acta Crystallogr. A.* 1971. V. 27, № 4. P. 376–383.
268. *Barman S. R., Sarma D. D.* Electronic structure of  $\text{TiO}_x$  ( $0,8 < x < 1,3$ ) with disordered and ordered vacancies. // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49, № 23. P. 16141–16148.
269. *Gokhale S., Barman S. R., Sarma D. D.* Dielectric function and optical conductivity of  $\text{TiO}_x$  ( $0,8 < x < 1,3$ ) determined from electron energy-loss spectroscopy. // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52, № 20. P. 14526–14530.
270. *Валеева А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И.* Электропроводность и магнитная восприимчивость монооксида титана. // *Письма в ЖЭТФ.* 2001. Т. 73, № 11. С. 702–707.
271. *Валеева А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И.* Электрокинетические и магнитные свойства кубического монооксида титана с двойной дефектностью. // *Доклады РАН.* 2002. Т. 382, № 3. С. 320–324.
272. *Гусев А. И., Валеева А. А.* Влияние дефектности на электрокинетические и магнитные свойства неупорядоченного монооксида титана. // *ФТТ.* 2003. Т. 45, № 7. С. 1185–1192.
273. *Terauchi H., Cohen J. B.* Short-range ordering of vacancies in TiO at 1323 K. // *Acta Crystallogr. A.* 1979. V. 35, № 4. P. 646–652.
274. *De Ridder R., Van Tendeloo G., Amelinckx S.* A cluster model for the transition from the short-range order to the long-range order state in f.c.c. based binary systems and its study by means of electron diffraction. // *Acta Crystallogr. A.* 1976. V. 32, № 2. P. 216–224.
275. *De Ridder R., Van Tendeloo G., Van Dyck D., Amelinckx S.* A cluster model for the transition state and its study by means of electron diffraction. I. Theoretical model. // *Physica status solidi (a).* 1976. V. 38, № 2. P. 663–674.
276. *De Ridder R., Van Dyck D., Van Tendeloo G., Amelinckx S.* A cluster model for the transition state and its study by means of electron diffraction. II. Application to some particular systems. // *Physica status solidi (a).* 1977. V. 40, № 2. P. 669–683.
277. *De Ridder R.* Study of substitution order–disorder by means of x-ray and electron diffraction. // In: *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science.* 2-nd edition. / Eds. S. Amelinckx, R. Gevers, J. von Landuyt. Amsterdam–New York–Oxford: North-Holland Publ., 1978. P. 429–453.
278. *Sauvage M., Parthe E.* Vacancy short-range order in substoichiometric transition metal carbides and nitrides with the NaCl structure. Numerical calculation of vacancy arrangement. // *Acta Crystallogr. A.* 1972. V. 28, № 6. P. 607–616.
279. *Guinier A.* X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. New York: Dover Publ., 1994. 378 pp.
280. *Shalaeva E. V., Kuznetsov M. V., Baryshev R. S., Mitrofanov B. V.* Synthesis and structure of nonstoichiometric  $\delta\text{-NbN}_{1+y}$  films. // *J. de Physique IV. Colloq. C2, suppl.* 1991. V. 1. P. C2–209–C2–216.
281. *Shalaeva E. V., Mitrofanov B. V., Shveikin G. P.* Structure and stability of nonstoichiometric cubic phase  $\delta\text{-NbN}_{1,2}(\text{O}, \text{C})$ . // *Physica status solidi (a).* 1996. V. 154, № 2. P. 505–515.
282. *Шалаева Е. В., Борисов С. В., Махнев А. А.* Структурное состояние и оптические свойства пленок сверхстехиометрического кубического раствора  $\delta\text{-NbN}_{1,2}(\text{C}, \text{O})$ . // В сб.: *Химия твердого тела. Структура, свойства и применение новых неорганических материалов.* Екатеринбург: Институт химии твердого тела УрО РАН, 1998. С. 56–65.

283. Каримов И., Эм В. Т., Петрунин В. Ф., Латергаус И. С., Полищук В. С. Нейтронографическое исследование карбонитрида титана. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 8. С. 1492–1494.
284. Эм В. Т., Каримов И., Латергаус И. С. Влияние азота на характеристики фазового перехода порядок–беспорядок в  $\text{TiC}_x$ . // Металлофизика. 1987. Т. 9, № 4. С. 113–114.
285. Em V. T., Tashmetov M. Yu. The structure of the ordered phase in rocksalt type titanium carbide, carbidenitride, and carbidehydride. // Physica status solidi (b). 1996. V. 198, № 2. P. 571–575.
286. Lengauer W., Binder S., Aigner K., Ettmayer P., Guillou A., Debuigne J. Solid state properties of group IVb carbonitrides. // J. Alloys Comp. 1995. V. 217, № 1. P. 137–147.
287. Арбузов М. П., Голуб С. Я., Хаенко Б. В. Исследование фаз системы Ti–TiC–TiN. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14, № 8. С. 1442–1445.
288. Файзуллаев Ф., Каримов И., Каланов М., Эмиралиев А. Кубическое упорядочение в карбонитридах ванадия. // Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук. 1979, № 5. С. 74–76.
289. Зубков В. Г., Матвеев И. И., Дубровская Л. Б., Богомолов Г. Д., Гельд П. В. Нейтронографическое исследование структуры оксикарибидов титана. // Доклады АН СССР. 1970. Т. 191, № 2. С. 323–325.
290. Матвеев И. И., Дубровская Л. Б., Богомолов Г. Д., Зубков В. Г., Гельд П. В. Электропроводность оксикарибидов титана. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 6. С. 1190–1191.
291. Vicens J., Chermant J.-L. Precipitation du titane dans le systeme titane–carbonygene. // Physica status solidi (a). 1971. V. 7, № 1. P. 217–225.
292. Зубков В. Г., Волкова Н. М., Гельд П. В. Упорядочение в структуре оксикарибида ванадия. // В сб.: Физические свойства металлов и сплавов / Труды Уральского политехнического института им. С. М. Кирова. Свердловск: УПИ им. С. М. Кирова, 1970, № 186. С. 203–204.
293. Расколенко Л. Г., Максимов Ю. М., Лепакова О. К., Зиатдинов М. Х., Мамлютина В. М. Оксинитридные фазы ванадия. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19, № 12. С. 2011–2014.
294. Эмиралиев А., Каримов И., Файзуллаев Ф., Патиев М. Образование сверхструктуры типа анти- $\text{CaCl}_2$  в системе Ti–V–C. // Кристаллография. 1988. Т. 33, № 3. С. 778–780.
295. Латергаус И. С., Каримов И., Пресман В. С., Эм В. Т. Фазовый переход порядок–беспорядок в карбогидридах титана. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 9. С. 1471–1474.

## Глава 4

### БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК

Ближний порядок характеризует только радиальное распределение атомов, т.е. флуктуации концентрации атомов в различных координационных сферах. Дальний порядок включает в себя также угловое распределение и потому позволяет определить, атом какого сорта находится в том или ином узле кристаллической решетки. Учет ближнего порядка особенно важен в тех случаях, когда дальний порядок отсутствует, но во взаимном расположении атомов имеются корреляции. Наличие корреляций является следствием разницы энергий взаимодействия одноименных и разноименных атомов.

Структурное состояние твердого раствора, т.е. характер взаимного расположения атомов разных сортов по узлам кристаллической решетки, можно описать параметрами ближнего порядка.

#### § 4.1. Параметры ближнего порядка и двухчастичные корреляции

Существует несколько вариантов определения параметра ближнего порядка  $\alpha$  и параметра корреляции  $\varepsilon(R_j)$  [1–11].

Рассмотрим бинарный твердый раствор  $A_yB_{1-y}$ , в котором атомная концентрация компонента А равна  $y$ , а общее число атомов равно  $N$ . Пусть координационное число  $j$ -й координационной сферы равно  $z_j$ . В этом случае число атомов сорта А равно  $Ny$  и общее число атомов, находящихся в  $j$ -й координационной сфере относительно любого из атомов А, равно  $Nz_jy$ . Обозначим количество атомов сорта А и В в рассматриваемых  $j$ -х координационных сферах как  $N_{(A)A}^{(j)}$  и  $N_{(A)B}^{(j)}$ . Тогда относительное число атомов того или иного сорта на  $j$ -й координационной сфере равно  $n_{(A)A}^{(j)} = N_{(A)A}^{(j)}/Nz_jy$  и  $n_{(A)B}^{(j)} = N_{(A)B}^{(j)}/Nz_jy$ . В случае статистического распределения число атомов сорта В, находящихся в  $j$ -й координационной сфере относительно атомов сорта А, равно  $Nz_jy(1-y)$ . При наличии ближнего порядка, т.е. корреляции во взаимном расположении атомов,  $N_{(A)B}^{(j)} \neq Nz_jy(1-y)$ , поэтому в качестве параметра ближнего порядка вводится величина, характеризующая относительное отклонение распределения атомов в  $j$ -й координационной сфере от статистического:

$$\alpha_j = [Nz_jy(1-y) - N_{(A)B}^{(j)}]/Nz_jy(1-y) = 1 - n_{(A)B}^{(j)}/(1-y). \quad (4.1)$$

Это параметр ближнего порядка по Дж. Каули [6] и Б. Уоррену [7]. Если в качестве центрального атома выбрать атом сорта В, то получим аналогичное выражение:

$$\alpha_j = 1 - n_{(B)A}^{(j)}/y. \quad (4.2)$$

Формулы (4.1) и (4.2) дают одно и то же значение параметра ближнего порядка. При статистическом распределении, величины  $n_{(A)B}^{(j)}$  и  $n_{(B)A}^{(j)}$ , полученные усреднением по всем  $j$ -м координационным сферам, описанным вокруг атомов А и В соответственно, совпадают с относительными концентрациями  $(1 - y)$  и  $y$ , поэтому  $\alpha_j = 0$ . Если при наличии корреляций в  $j$ -й координационной сфере атома данного сорта преимущественно находятся атомы другого сорта, т.е.  $n_{(A)B}^{(j)} > 1 - y$  и  $n_{(B)A}^{(j)} > y$ , то параметр ближнего порядка отрицателен,  $\alpha_j < 0$ . Если относительная доля атомов другого сорта в  $j$ -й координационной сфере атома данного сорта меньше, чем при статистическом распределении, т.е.  $n_{(A)B}^{(j)} < 1 - y$  и  $n_{(B)A}^{(j)} < y$ , то параметр ближнего порядка положителен,  $\alpha_j > 0$ . Таким образом, знак параметра ближнего порядка указывает на преимущественный характер окружения в  $j$ -й координационной сфере разноименными ( $\alpha_j < 0$ ) или одноименными ( $\alpha_j > 0$ ) атомами.

При известном параметре ближнего порядка  $\alpha_j$  формулы (4.1) и (4.2) позволяют определить величины  $n_{(A)B}^{(j)}$  и  $n_{(B)A}^{(j)}$ , которые по существу являются условными вероятностями, т.е. вероятностями обнаружения атомов некоторого сорта в узле  $j$ -й координационной сферы при условии, что в центре рассматриваемой координационной сферы находится атом заданного сорта:

$$n_{(A)B}^{(j)} = (1 - y)(1 - \alpha_j), \quad n_{(B)A}^{(j)} = y(1 - \alpha_j). \quad (4.3)$$

Поскольку  $(n_{(A)B}^{(j)} + n_{(A)A}^{(j)}) = 1$  и  $(n_{(B)A}^{(j)} + n_{(B)B}^{(j)}) = 1$ , то с учетом (4.3) получим

$$n_{(A)A}^{(j)} = y + \alpha_j(1 - y), \quad n_{(B)B}^{(j)} = 1 - y + y\alpha_j. \quad (4.4)$$

В некоторых случаях оказывается более удобным использовать параметр ближнего порядка, представленный в несколько ином виде. Пусть дан бинарный твердый раствор АВ, содержащий  $N$  частиц. Рассмотрим  $j$ -ю координационную сферу с координационным числом  $z_j$ . При случайном распределении полное число пар частиц АА, АВ, ВА и ВВ в  $j$ -й координационной сфере равно их сумме, т.е.  $N^{(j)} = N_{AA}^{(j)} + N_{AB}^{(j)} + N_{BA}^{(j)} + N_{BB}^{(j)}$ . При статистическом распределении число пар одноименных или разноименных атомов определяется биномиальным распределением, поэтому

$$N^{(j)} = \frac{1}{2}[Nz_jy^2 + 2Nz_jy(1 - y) + Nz_j(1 - y)^2] = \frac{1}{2}Nz_j[y + (1 - y)]^2 = \frac{1}{2}Nz_j. \quad (4.5)$$

В отсутствие ближнего порядка число пар разноименных атомов в  $j$ -й координационной сфере одинаково и равно  $N_{AB}^{bin(j)} = N_{BA}^{bin(j)} = \frac{1}{2}Nz_jy(1 - y)$ . При наличии ближнего порядка  $N_{AB}^{(j)} \neq N_{AB}^{bin(j)}$ , поэтому как параметр ближнего порядка рассматривается величина, характеризующая относительное отклонение  $N_{AB}^{(j)}$  от  $N_{AB}^{bin(j)}$ , т.е.

$$\alpha_j = (N_{AB}^{bin(j)} - N_{AB}^{(j)})/N_{AB}^{bin(j)} = 1 - (N_{AB}^{(j)}/N_{AB}^{bin(j)}). \quad (4.6)$$

Выражение (4.6) более удобно представить через вероятности  $P_{AB}^{bin} = N_{AB}^{bin(j)}/N^{(j)} = Nz_jy(1 - y)/Nz_j = y(1 - y)$  и  $P_{AB}^{(j)} = N_{AB}^{(j)}/N^{(j)}$  пар разноименных атомов АВ:

$$\alpha_j = 1 - P_{AB}^{(j)}/P_{AB}^{bin}. \quad (4.7)$$

Необходимо подчеркнуть, что, при описании твердого раствора с заданными составом и структурным состоянием, формулы (4.1), (4.2) и (4.7) дают одинаковое значение параметра ближнего порядка. Заметим также, что при выводе формулы (4.7) пары атомов АВ и ВА рассматривались отдельно, хотя количества и вероятности таких пар равны между собой ( $N_{AB}^{(j)} = N_{BA}^{(j)}$ ,  $P_{AB}^{(j)} = P_{BA}^{(j)}$ ) независимо от структурного состояния

твердого раствора. Полная вероятность всех пар, образованных разноименными атомами, равна сумме  $P_{AB}^{(j)} + P_{BA}^{(j)} = 2P_{AB}^{(j)} = \lambda_{AB}P_{AB}^{(j)}$ . Коэффициент  $\lambda_{AB} = 2$  представляет собой мультиплетность, т. е. число эквивалентных конфигураций пары, образованной разноименными атомами. При вычислении параметра ближнего порядка по формуле (4.7) можно использовать как собственно вероятности  $P_{AB}$  без учета мультиплетности, так и полные вероятности; в последнем случае коэффициенты  $\lambda_{AB}$  нужно учитывать как в числителе, так и в знаменателе второго слагаемого, т. е.

$$\alpha_j = 1 - \lambda_{AB}P_{AB}^{(j)} / \lambda_{AB}P_{AB}^{\text{bin}}. \quad (4.8)$$

Выражение (4.8) полностью идентично формуле (4.7), однако в некоторых случаях является более удобным для практических расчетов.

Из формулы (4.7) можно получить формулы для вычисления вероятностей пар АА, АВ и ВВ в  $j$ -й координационной сфере при известном параметре ближнего порядка  $\alpha_j$ :

$$P_{AB}^{(j)} = (1 - \alpha_j)P_{AB}^{\text{bin}} = (1 - \alpha_j)y(1 - y), \quad (4.9a)$$

$$P_{AA}^{(j)} = P_{AA}^{\text{bin}} + y(1 - y)\alpha_j = y^2 + y(1 - y)\alpha_j, \quad (4.9б)$$

$$P_{BB}^{(j)} = P_{BB}^{\text{bin}} + y(1 - y)\alpha_j = (1 - y)^2 + y(1 - y)\alpha_j. \quad (4.9в)$$

Сравнительно редко используется параметр ближнего порядка по Х. Бете [5]:

$$\alpha_j^* = (P_{AB}^{(j)} - P_{AB}^{\text{bin}}) / (P_{AB}^{\text{ord}(j)} - P_{AB}^{\text{bin}}), \quad (4.10)$$

где  $P_{AB}^{\text{ord}(j)}$  — вероятность образования в твердом растворе с наибольшим возможным дальним порядком пар АВ с расстоянием между атомами А и В, равным радиусу  $j$ -й координационной сферы. При таком определении параметр ближнего порядка  $\alpha_j^*$  меняется от нуля в неупорядоченном твердом растворе ( $P_{AB}^{(j)} = P_{AB}^{\text{bin}}$ ) до единицы в упорядоченном твердом растворе ( $P_{AB}^{(j)} = P_{AB}^{\text{ord}(j)}$ ).

При описании структурного состояния частично упорядоченного твердого раствора наряду с параметрами ближнего порядка часто используют параметры корреляции, определяемые [1] как разность между вероятностями  $P_{AB}^{(1)(2)}$  пар АВ, атомы которых находятся в различных неэквивалентных подрешетках (например, в 1-й и 2-й подрешетках), и произведениями типа  $P_A^{(1)}P_B^{(2)}$ :

$$\varepsilon_{AB}^{(1)(2)}(R_j) = P_{AB}^{(1)(2)} - P_A^{(1)}P_B^{(2)}. \quad (4.11)$$

Вероятности  $P_A^{(1)}$  и  $P_B^{(2)}$  однозначно определяются через параметры дальнего порядка. Их произведение определяет параметр ближнего порядка (4.7), если внутри подрешеток 1 и 2 атомы А и В распределены статистически. Ясно, что в реальном частично упорядоченном твердом растворе такая ситуация маловероятна, поэтому параметр корреляции (4.11) позволяет более точно описать структурное состояние твердого раствора. В общем случае параметры корреляции могут быть положительными и отрицательными. В полностью упорядоченном кристалле все параметры корреляции равны нулю, так как в этом состоянии распределение атомов точно описывается параметрами дальнего порядка.

При описании ближнего порядка, когда дальний порядок отсутствует, обычно используют параметры корреляции, определяемые как разность вероятностей обнаружения пары АВ в  $j$ -й координационной сфере твердого раствора с заданным структурным состоянием и в  $j$ -й координационной сфере неупорядоченного твердого раствора:

$$\varepsilon_{AB}(R_j) = P_{AB}^{(j)} - P_{AB}^{\text{bin}} = P_{AB}^{(j)} - y(1 - y). \quad (4.12)$$



С учетом эквивалентности пар АВ и ВА парные корреляции равны между собой:  $\varepsilon_{AB}(R_j) = \varepsilon_{BA}(R_j)$ . В отсутствие дальнего порядка, при увеличении радиуса  $R$  координационной сферы, корреляционная функция (4.12) стремится к нулю.

Из формул (4.7) и (4.12) следует, что в отсутствие дальнего порядка параметр ближнего порядка и парная корреляция связаны следующим соотношением:

$$\varepsilon_{AB}(R_j) = -y(1 - y)\alpha_j. \quad (4.13)$$

Аналогично

$$\varepsilon_{AA}(R_j) = \varepsilon_{BB}(R_j) = y(1 - y)\alpha_j. \quad (4.14)$$

## § 4.2. Представление вероятностей многочастичных фигур с учетом корреляций

Одновременный учет дальнего и ближнего порядка в упорядочивающихся системах до сих пор остается нерешенной задачей статистической теории атомного упорядочения. Существуют две группы методов решения задачи об упорядочении. Кластерные методы и, в частности, наиболее развитый метод вариации кластеров (CV) [12, 13] позволяют точно учесть взаимодействие частиц внутри кластера, т.е. ближний порядок и многочастичные корреляции, однако не учитывают взаимодействие кластера с окружением. По этой причине CV-метод мало применим к системам, где образование дальнего порядка происходит скачкообразно как превращение первого рода. Другая группа методов относится к приближению среднего поля. В этой группе наиболее развитым и применимым для описания структурных фазовых переходов порядок–беспорядок в системах с замещением является метод статических концентрационных волн А. Г. Хачатуряна [4]. Однако в нем не решена задача определения потенциалов межчастичного взаимодействия и потому теоретическое определение этим методом равновесных сверхструктур в реальных системах не реализовано. Эффективным методом описания структурных фазовых превращений порядок–беспорядок в системах с замещением является метод функционала параметров порядка (OPF (МФПП)) [14–17]. Этот метод позволяет качественно и количественно описывать атомное упорядочение и сочетает в себе особенности метода вариации кластеров, точно учитывающего взаимодействие частиц внутри кластера и их многочастичные корреляции, и метода статических концентрационных волн, дающего возможность детально учесть симметрию решетки. С помощью МФПП впервые теоретически были определены упорядоченные фазы, образующиеся в результате упорядочения в твердых растворах  $A_yB_{1-y}$  и сильно нестехиометрических соединениях  $MX_y\Box_{1-y}$  ( $M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, X} = \text{C, N}$ ) [17–19]. Но при приближении к температуре перехода порядок–беспорядок границы упорядоченных фаз на рассчитанных фазовых диаграммах смещены в сторону соединения АВ (или  $MX_{0,5}\Box_{0,5}$ ), что не соответствует реальности.

Этот недостаток обусловлен тем, что существующая версия метода функционала параметров порядка учитывает только дальний порядок и обусловленные им корреляции. Однако в упорядоченных фазах помимо корреляций, связанных с дальним порядком, имеются близкодествующие корреляции, которые не исчезают при температуре перехода порядок–беспорядок, а сохраняются в неупорядоченной фазе, постепенно уменьшаясь при увеличении температуры.

Таким образом, до настоящего времени не решен вопрос об одновременном учете ближнего и дальнего порядка при конструировании термодинамического потенциала, описывающего упорядочивающуюся систему. Первым шагом к решению этого вопроса является представление вероятностей многочастичных фигур через корреляции



или параметры ближнего порядка. Однако и эта частная задача не решена в общем виде. В настоящее время такие задачи решают в основном с помощью компьютерного моделирования, т. е. в численном виде (см., например, [20, 21]).

Рассмотрим в качестве примера моделирование атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрическом карбиде титана  $\text{TiC}_y$  [21], выполненное методами Монте–Карло [22] и вариации кластеров [12, 13, 23, 24]. Выбор этого соединения как объекта исследования обусловлен тем, что среди сильно нестехиометрических кубических соединений неупорядоченный карбид титана  $\text{TiC}_y$  с базисной структурой  $B1$  обладает самой широкой областью гомогенности — от  $\text{TiC}_{0,45}$  до  $\text{TiC}_{1,00}$ . В пределах этой области атомы углерода и структурные вакансии образуют в неметаллической подрешетке неограниченный раствор замещения, что очень важно для модельной системы.

Моделирование методом Монте–Карло проводилось на виртуальном кристалле, включающем 29660 узлов неметаллической гранецентрированной кубической подрешетки. Реальный кристалл карбида титана с таким количеством узлов представляет собой куб со стороной около 9 нм. Виртуальный кристалл не продолжался в пространстве периодически и потому описывал нанокристаллическое состояние материала без обмена частицами по межкристаллитным границам. Положения атомов на узлах соответствовали идеальным позициям ГЦК решетки. Синтез кристаллов с разными составами в пределах области гомогенности высокотемпературной кубической фазы со структурой  $B1$  производился с помощью генератора случайных чисел. Проверка показала, что в результате заполнения узлов неметаллической ГЦК подрешетки параметры ближнего порядка во всех координационных сферах близки к нулю, т. е. синтезированный кристалл является неупорядоченным. Как пример на рис. 4.1 *a* показано сечение  $(001)_{B1}$  неметаллической ГЦК подрешетки такого

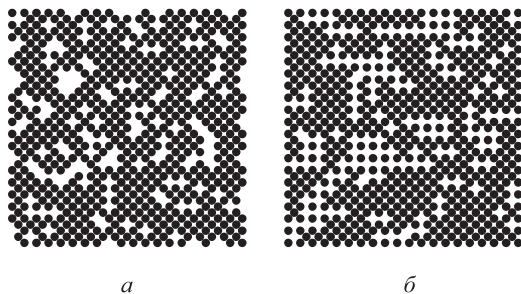


Рис. 4.1. Положение атомов и вакансий в сечении  $(001)_{B1}$  неметаллической ГЦК подрешетки нестехиометрического карбида  $\text{TiC}_{0,833}$  [21]: *a* — виртуальный неупорядоченный кристалл, *б* — виртуальный кристалл с ближним порядком

неупорядоченного кристалла, имеющего состав  $\text{TiC}_{0,833}\square_{0,167}$ .

При статистическом распределении атомов углерода и вакансий в неметаллической подрешетке вероятность ближайшего окружения атомов металла исключительно вакансиями не равна нулю. Но такие конфигурации энергетически нестабильны и потому в природе не реализуются (см. п. 4.5, где приведены многочисленные экспериментальные данные по ближнему порядку в различных нестехиометрических соединениях). В связи с этим в виртуальном кристалле были организованы коррелированные блуждания атомов углерода с целью достижения преимущественного окружения атомов углерода вакансиями и вакансий атомами углерода. Такой компьютерный эксперимент по перескокам атомов углерода на соседние вакантные позиции

адекватен отжигу кристалла, а достигаемое распределение атомов углерода и вакансий соответствует предельному ближнему порядку и характеризуется отрицательным по знаку и максимальным по абсолютной величине параметром ближнего порядка  $\alpha_1$  в первой координационной сфере. Действительно, после активации примерно  $3 \cdot 10^6$  перескоков неметаллических атомов на соседние вакантные узлы параметр ближнего порядка  $\alpha_1$  выходил на насыщение, а расчетное распределение интенсивности диффузного фона на дифракционном спектре приблизительно совпадало с экспериментальным распределением. Это свидетельствует о достижении почти предельного ближнего порядка в первой координационной сфере. На парное распределение атомов и вакансий в более удаленных координационных сферах никаких условий не налагалось и параметры ближнего порядка в них по абсолютной величине не велики (максимальное положительное значение параметра ближнего порядка в любой координационной сфере твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  с любой структурой, соответствующее случаю ближнего расслоения, равно 1). На рис. 4.1 б показано распределение атомов углерода и вакансий после отжига виртуального кристалла. Полученные параметры ближнего порядка в пяти координационных сферах (рис. 4.2) с учетом погрешности

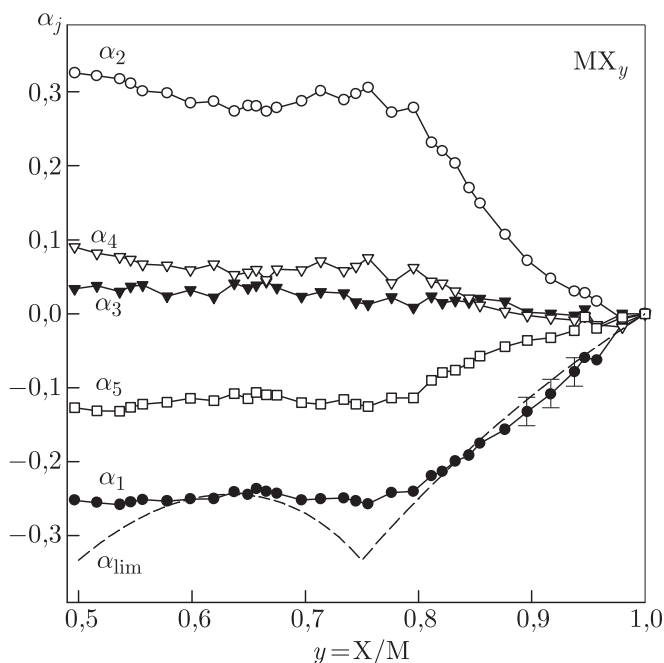


Рис. 4.2. Параметры ближнего порядка  $\alpha_j(y)$  в пяти ближайших координационных сферах неметаллической ГЦК подрешетки карбида  $TiC_y$  после минимизации параметра  $\alpha_1$  путем активации  $\sim 3 \cdot 10^6$  коррелированных атомных блужданий [21]:  $\alpha_{lim}$  — концентрационная зависимость предельно допустимого значения параметра ближнего порядка в первой координационной сфере бесконечного ГЦК кристалла. На рисунке для  $\alpha_1$  указана погрешность расчета, связанная с конечными размерами виртуального кристалла

расчета, связанной с конечными размерами виртуального кристалла, входят в область допустимых значений  $\alpha$  для ГЦК решетки [25]. Однако в работе [21] показано, что на расчетных дифракционных спектрах сверхструктурные отражения отсутствуют

и дальний порядок не возникает ни для одного из изученных составов карбида  $\text{TiC}_y$  в пределах его области гомогенности. Этот результат подтверждает сделанные ранее [26, 27] выводы о невозможности образования дальнего порядка за счет образования ближнего порядка в первой координационной сфере ГЦК решетки и о том, что возникновение ближнего и дальнего порядка в нестехиометрических соединениях обусловлено разными механизмами.

В работах [16, 17, 28] показано, что для анализа упорядочения в нестехиометрических соединениях  $\text{MX}_y$  со структурой  $B1$  следует использовать октаэдрический кластер. Он включает шесть узлов неметаллической ГЦК подрешетки, которые образуют ближайшее октаэдрическое окружение узла металлической подрешетки, расположенного в центре кластера. Такой базисный октаэдрический кластер имеет десять неэквивалентных конфигураций (рис. 4.3), отличающихся количеством и вза-

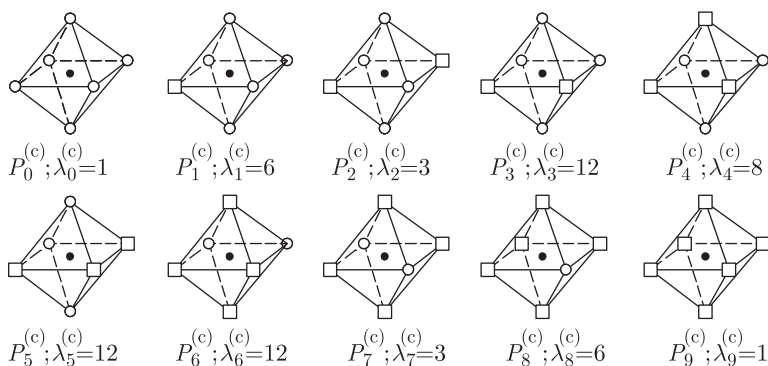


Рис. 4.3. Неэквивалентные конфигурации  $P_i^{(c)}$  октаэдрического кластера, используемые для описания сильно нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  с базисной кубической структурой  $B1$ : ● — металлический атом М, о — неметаллический атом Х, □ — вакансии неметаллической подрешетки. Для всех конфигураций указаны их мультиплетности  $\lambda_i^{(c)}$

имным расположением занятых и вакантных узлов неметаллической подрешетки. Любая конфигурация  $i$  базисного кластера характеризуется вероятностью  $P_i^{(c)}$  ее существования в решетке и мультиплетностью (числом эквивалентных конфигураций)  $\lambda_i$ . Полная вероятность существования в кристалле той или иной неэквивалентной  $i$ -конфигурации равна  $\lambda_i^{(c)} P_i^{(c)}$ . Согласно работам [16, 17, 28] в решетке каждой из сверхструктур нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  имеются октаэдрические кластеры только одной или двух конфигураций. Исходя из этого, авторы работы [21] рассчитали вероятности октаэдрических кластеров в отожденном виртуальном кристалле для того, чтобы установить, какой сверхструктуре может предшествовать возникший ближний порядок. На рис. 4.4 показано, как меняются рассчитанные вероятности кластеров с  $\lambda_i^{(c)} P_i^{(c)} > 0,01$  в зависимости от состава отожденного виртуального кристалла. Концентрационные зависимости вероятностей  $\lambda_i^{(c)} P_i^{(c)}$  всех кластеров удалось с большой точностью аппроксимировать полиномами шестого порядка:  $\lambda_i^{(c)} P_i^{(c)}(y) = a_0 + a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + a_4 y^4 + a_5 y^5 + a_6 y^6$ ; численные значения коэффициентов полиномов приведены в табл. 4.1. Заметим, что при использовании полиномов с большой точностью выполнялось условие нормировки вероятностей  $\sum_i \lambda_i^{(c)} P_i^{(c)} = 1$ .

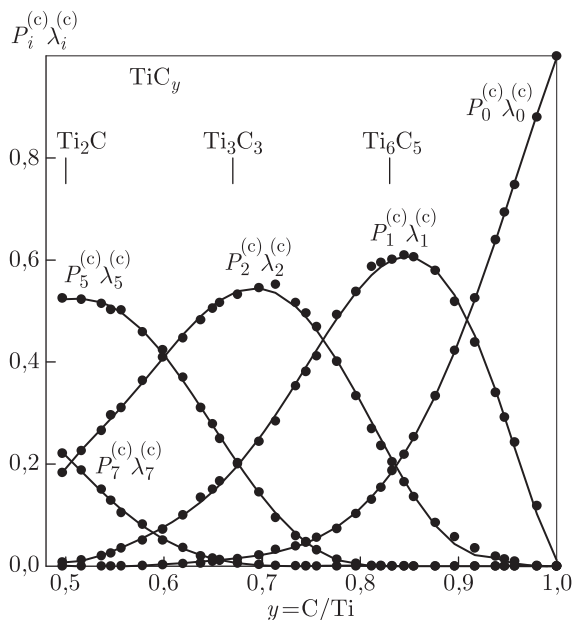


Рис. 4.4. Вероятности  $\lambda_i^{(c)} P_i^{(c)}$  октаэдрических кластерных конфигураций в отожженном виртуальном кристалле (концентрационные зависимости  $\lambda_i^{(c)} P_i^{(c)}(y)$  показаны только для тех конфигураций, вероятности которых более 0,01) [21]

Таблица 4.1. Коэффициенты полиномов  $\lambda_i^{(c)} P_i^{(c)}(y) = a_0 + a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + a_4 y^4 + a_5 y^5 + a_6 y^6$ , описывающих концентрационные зависимости вероятностей  $\lambda_i P_i$  кластерных конфигураций в отожженном неупорядоченном виртуальном кристалле  $MX_y$  ( $TiC_y$ )

$\lambda_i^{(c)} P_i^{(c)}$	Коэффициенты полиномов						
	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$
$\lambda_0^{(c)} P_0^{(c)}$	-32,73	320,7	-1288,5	2715,4	-3162,8	1927,0	-478,0
$\lambda_1^{(c)} P_1^{(c)}$	208,96	-1907,5	7175,3	-14219,4	15631,0	-9017,6	2129,3
$\lambda_2^{(c)} P_2^{(c)}$	-284,34	2575,6	-9586,6	18731,3	-20219,3	11421,9	-2638,5
$\lambda_3^{(c)} P_3^{(c)}$	-3,28	37,01	-166,4	381,4	-470,0	296,0	-74,75
$\lambda_4^{(c)} P_4^{(c)}$	-2,01	17,79	-64,0	120,6	-126,0	69,13	-15,6
$\lambda_5^{(c)} P_5^{(c)}$	159,54	-1455,7	5423,7	-10518,2	11201,5	-6222,8	1412,0
$\lambda_6^{(c)} P_6^{(c)}$	-3,75	35,77	-133,6	255,4	-266,2	144,6	-32,08
$\lambda_7^{(c)} P_7^{(c)}$	-55,55	488,7	-1728,0	3171,9	-3206,2	1698,5	-369,4
$\lambda_8^{(c)} P_8^{(c)}$	14,23	-112,9	370,2	-642,5	622,3	-319,0	67,64
$\lambda_9^{(c)} P_9^{(c)}$	0,14	-1,20	4,03	-7,13	7,04	-3,67	0,79

Как видно из рис. 4.4, во всем концентрационном интервале существования базисной структуры B1 вероятности  $\lambda_5^{(c)} P_5^{(c)}$ ,  $\lambda_2^{(c)} P_2^{(c)}$  и  $\lambda_1^{(c)} P_1^{(c)}$  только трех кластеров (три атома неметалла и три вакансии; четыре атома неметалла и две вакансии, расположенные на противоположных вершинах октаэдра; пять неметаллических атомов и одна вакансия) достигают максимальных значений. Кроме того, в области  $y = 0,5$  достаточно велика вероятность  $\lambda_7^{(c)} P_7^{(c)}$  кластера с четырьмя вакансиями и двумя

неметаллическими атомами, занимающими противоположные вершины октаэдра. С учетом числа неметаллических атомов и вакансий в каждом из кластеров, т. е. состава кластеров, можно полагать, что наиболее вероятными стехиометрическими составами упорядоченных фаз в системе Ti–C являются составы  $Ti_2C$ ,  $Ti_3C_2$  и  $Ti_6C_5$ . В табл. 4.2 приведены вероятности разных конфигураций октаэдрического кластера,

Таблица 4.2. Типы и вероятности октаэдрических кластеров в идеальных упорядоченных фазах карбида титана  $TiC_y$

Упорядоченная фаза	Пространственная группа	Типы и вероятности кластеров
$Ti_2C$	$R\bar{3}m, Fd\bar{3}m$	$\lambda_4^{(c)} P_4^{(c)} = 1$
$Ti_2C$	$I4_1amd$	$\lambda_5^{(c)} P_5^{(c)} = 1$
$Ti_2C$	$P4/mmm$	$\lambda_2^{(c)} P_2^{(c)} = 1/2, \lambda_7^{(c)} P_7^{(c)} = 1/2$
$Ti_3C_2$	$Immm$	$\lambda_2^{(c)} P_2^{(c)} = 1/3, \lambda_3^{(c)} P_3^{(c)} = 2/3$
$Ti_3C_2$	$P2$	$\lambda_2^{(c)} P_2^{(c)} = 1/3, \lambda_3^{(c)} P_3^{(c)} = 2/3$
$Ti_3C_2$	$C222_1$	$\lambda_3^{(c)} P_3^{(c)} = 1$
$Ti_3C_2$	$P\bar{3}m1$	$\lambda_2^{(c)} P_2^{(c)} = 1/3, \lambda_3^{(c)} P_3^{(c)} = 2/3$
$Ti_6C_5$	$C2, C2/m, P3_1$	$\lambda_1^{(c)} P_1^{(c)} = 1$

соответствующие экспериментально наблюдаемым и теоретически возможным сверхструктурам кубических нестехиометрических соединений (см. п. 5.4). Сравнение этих вероятностей с рассчитанными вероятностями кластеров в высокотемпературной неупорядоченной фазе (рис. 4.4) позволяет высказать предположения не только о составе возможных сверхструктур, следующем из моделирования виртуального кристалла, но и их пространственных группах, т. е. о кристаллической структуре. Рассчитанные вероятности в наибольшей степени соответствуют сверхструктурам  $Ti_2C$  (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) и  $Ti_6C_5$  (пр. гр.  $C2, C2/m, P3_1$ ), а также сверхструктуре  $Ti_2C$  с пространственной группой  $P4/mmm$ . Для нее, согласно расчету [21], достаточно значима вероятность  $\lambda_7 P_7^{(c)}$ , хотя в отожженной неупорядоченной фазе вероятность  $\lambda_5^{(c)} P_5^{(c)}$  кластера с тремя вакансиями (см. рис. 4.4) является все же слишком большой. В целом выводы [21] о возможных упорядоченных фазах карбида титана  $TiC_y$  неплохо согласуются с экспериментальными данными [29, 30].

Следует заметить, что полученные [21] результаты по ближнему порядку и вероятностям кластеров в принципе соответствуют модельному нестехиометрическому соединению  $MX_y \square_{1-y}$  с кубической структурой, а не только карбиду титана. Поэтому сделанные выводы [21] о том, какие упорядоченные фазы могут возникать при разном содержании неметаллических атомов и вакансий в виртуальном кристалле, приложимы к любому сильно нестехиометрическому соединению  $MX_y$  с базисной кубической структурой  $B1$ . Вместе с тем нужно учитывать, что упорядочение в сильно нестехиометрических соединениях  $MX_y$  происходит, как правило, по механизму фазового перехода первого рода [16, 17, 26–28, 31] и потому не является непосредственным следствием формирования ближнего порядка в первой координационной сфере неметаллической ГЦК решетки. Иначе говоря, при образовании дальнего порядка возможно изменение локального окружения металлических атомов, т. е. определенное изменение ближнего порядка, сформированного в результате отжига в неметаллической подрешетке неупорядоченной фазы.

На основе полученных концентрационных зависимостей вероятностей кластеров и экспериментальной концентрационной зависимости энтальпии образования нестехиометрического карбида титана [16, 17] были рассчитаны энергии  $E_i$  всех

десяти конфигураций октаэдрического кластера [21]. Сравнение энергий кластеров, полученных для случая биномиального распределения вероятностей  $P_i^{(c)}$ , с энергиями кластеров, найденными для отожденного виртуального кристалла, показало, что учет ближнего порядка в неупорядоченной фазе приводит к разным энергиям кластеров с одинаковым количеством вакансий, но разным их расположением. Из расчета [21] следует, что кластеры со смежными вакансиями являются энергетически менее выгодными по сравнению с кластерами, в которых вакансии расположены на большем расстоянии друг от друга. Это очень важное уточнение метода функционала параметров порядка, в котором предполагается, что кластеры с одинаковым числом вакансий независимо от их взаимного расположения имеют одинаковую энергию. Учет отмеченной разницы в энергиях в расчетах фазовых равновесий и превращений беспорядок–порядок позволит уточнить вид фазовых диаграмм упорядочивающихся сильно нестехиометрических соединений.

Рассмотрим теперь возможности аналитического учета корреляций в вероятностях многочастичных фигур. Метод учета корреляций при вычислении вероятностей многочастичных фигур в правильной треугольной, квадратной и ГЦК решетках недавно предложен А. И. Гусевым и А. А. Ремпелем [32]. Дальнейшее обсуждение представляет собой расширенный вариант работы [32].

Ранее для аналитического учета корреляций в вероятностях многочастичных фигур неоднократно пытались использовать условную вероятность [33, 34]. В простейшем варианте этого подхода вероятности двухчастичных фигур рассматривают как известные, заданные с учетом парных корреляций величины. Если принять, что вероятность заполнения произвольно выбранного начального узла равна некоторому (например, статистическому) значению, то из известной вероятности двухчастичной фигуры можно найти вероятность заполнения соседнего узла атомом того или иного сорта. Последовательно продолжая такую процедуру по цепочке узлов, образующих многочастичную фигуру, можно определить условные вероятности заполнения теми или иными атомами всех узлов и тем самым с учетом парной корреляции найти вероятность многочастичной фигуры. Однако замена независимых одночастичных вероятностей условными оказывается некорректной, так как возникает неопределенность выбора начального узла и соответствующей ему вероятности, а также направления обхода узлов.

Ф. А. Сидоренко с соавторами [35, 36] для аналитического вычисления вероятностей многочастичных фигур предложил использовать корреляционные моменты (корреляции)  $\varepsilon$ . В общем случае вероятность  $P_i^{(s)}$  обнаружения в двухкомпонентном кристалле  $A_y B_{1-y}$  некоторой  $i$ -конфигурации кластерной фигуры  $s$ , включающей  $R^{(s)}$  узлов решетки, занятых  $(R^{(s)} - p)$  атомами сорта А и  $p$  атомами сорта В, можно найти усреднением по всему кристаллу

$$P_i^{(s)} = \left\langle \prod_{j=1}^{R^{(s)}} \sigma_j(\alpha) \right\rangle, \quad (4.15)$$

где  $\sigma_j(\beta)$  — число заполнения, равное 1 или 0;  $\beta$  — сорт атома;  $j$  — номер узла. Каждая  $i$ -конфигурация фигуры  $s$  может иметь одну или несколько эквивалентных конфигураций, т. е. обладает мультиплетностью  $\lambda_i^{(s)}$ . Мультиплетность  $\lambda_i^{(s)}$  равна индексу точечной группы симметрии  $G_i^{(s)}$  фигуры  $s$  с  $i$ -конфигурацией относительно точечной группы  $G_0^{(s)}$  фигуры  $s$ , все узлы которой заняты атомами одного сорта, т. е.  $\lambda_i^{(s)} = n(G_0^{(s)})/n(G_i^{(s)})$ , где  $n(G)$  — порядок группы  $G$  [37]. Согласно работам [8,

38] корреляционный момент  $\varepsilon_s$  порядка  $s$  равен

$$\varepsilon_s = \left\langle \prod_{j=1}^{R(s)} [\sigma_j(\alpha) - \langle \sigma_j(\alpha) \rangle] \right\rangle. \quad (4.16)$$

С учетом (4.16) вероятность  $P_i^{(s)}$  была представлена в работах [35, 36] как

$$P_i^{(s)} = \langle \sigma_j(A) \rangle^{R(s)-p} \langle \sigma_j(B) \rangle^p + \sum_{q=2-r}^{q=n-r} \langle \sigma_j(A) \rangle^{R(s)-p-q} \langle \sigma_j(B) \rangle^{p-r} \sum_{n \in s} a_{q,r}^{(n)} \varepsilon_{n,q,r}. \quad (4.17)$$

В формуле (4.17) величина  $a_{q,r}^{(n)}$  есть количество эквивалентных  $n$ -подфигур в фигуре  $s$ , имеющей  $i$ -конфигурацию;  $n$ -подфигура содержит  $n$  узлов, из них  $q$  узлов может быть занято атомами А и  $r$  узлов занято атомами В ( $q + r = n$ );  $p$  — число узлов фигуры  $s$ , занятых атомами сорта В;  $\varepsilon_{n,q,r}$  — корреляция порядка  $n$ . Поскольку наименьшей подфигурой является пара из двух соседних узлов, то суммирование в (4.17) ведется от  $q = (2 - r)$  до  $q = (n - r)$ , где  $r = 0, 1$  или  $2$ . Если в кристалле имеются только парные корреляции  $\varepsilon_{2,q,r} \equiv \varepsilon_{q,r}$  между атомами, расположенными на ближайших соседних узлах, то  $n = 2$  и формула (4.17) приобретает вид

$$P_i^{(s)} = \langle \sigma_j(A) \rangle^{R(s)-p} \langle \sigma_j(B) \rangle^p + \sum_{q=2-r}^{q=0} \langle \sigma_j(A) \rangle^{R(s)-p-q} \langle \sigma_j(B) \rangle^{p-r} a_{q,r}^{(2)} \varepsilon_{q,r}. \quad (4.18)$$

Для упрощения записи введем замену  $\varepsilon_{q,r} = \varepsilon$ . В отсутствие дальнего порядка средние от чисел заполнения совпадают с концентрациями компонентов, т.е. для неупорядоченного твердого раствора  $A_y B_{1-y}$   $\langle \sigma_j(A) \rangle = y$  и  $\langle \sigma_j(B) \rangle = (1 - y)$ . С учетом этого

$$P_i^{(s)} = y^{(R(s)-p)} (1 - y)^p + \sum_{q=2, r=0}^{q=0, r=2} y^{(R(s)-p-q)} (1 - y)^{(p-r)} a_{q,r}^{(2)} \varepsilon. \quad (4.19)$$

Из определений вероятности  $P_i^{(s)}$  и мультиплетности  $\lambda_i^{(s)}$  следует условие нормировки вероятностей

$$\sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} = 1. \quad (4.20)$$

Если  $l_i^{(s)}$  — доля узлов, занятых атомами сорта А в  $i$ -конфигурации фигуры  $s$ , то можно записать условие нормировки на состав твердого раствора  $A_y B_{1-y}$ :

$$\sum_{i \in s} l_i^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} = y. \quad (4.21)$$

В общем случае кластерная фигура может включать узлы нескольких координационных сфер — от первой до  $k$ -й. Если  $n_{i(AA)_k}^{(s)}$ ,  $n_{i(AB)_k}^{(s)}$  и  $n_{i(BB)_k}^{(s)}$  — относительное число пар (парных связей) А-А, А-В и В-В среди всех парных связей  $k$ -й координационной сферы  $i$ -конфигурации фигуры  $s$ , то можно записать условия нормировки вероятностей кластеров на вероятность той или иной парной связи в  $k$ -й координационной сфере:

$$\begin{aligned} \sum_{i \in s} n_{i(AA)_k}^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} &= \lambda_0^{(b_k)} P_0^{(b_k)}, \\ \sum_{i \in s} n_{i(AB)_k}^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} &= \lambda_1^{(b_k)} P_1^{(b_k)}, \end{aligned} \quad (4.22)$$



$$\sum_{i \in s} n_{i(BB)_k}^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} = \lambda_2^{(b_k)} P_2^{(b_k)}.$$

Мультиплетности пар А-А, А-В и В-В равны  $\lambda_0^{(b_k)} = 1$ ,  $\lambda_1^{(b_k)} = 2$  и  $\lambda_2^{(b_k)} = 1$  для любых  $k$ .

Ясно, что вероятности кластеров, записанные с учетом корреляций, должны удовлетворять условиям нормировки вероятностей (4.20)–(4.22). Кроме того, вероятности  $P_i^{(s)}$  не могут быть отрицательны.

Легко убедиться, что формула (4.18) удовлетворяет всем условиям нормировки. Что касается условия неотрицательности вероятностей, то для оценки его выполнения сначала нужно найти интервал изменения корреляции как функции состава твердого раствора.

Рассмотрим твердый раствор  $A_y B_{1-y}$  ( $P_0^{(a)} = y$ ,  $P_1^{(a)} = 1 - y$ ), атомы которого распределены по узлам произвольной решетки с парной корреляцией  $\varepsilon$  ( $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} \equiv \varepsilon$  и  $\varepsilon_{AB} \equiv -\varepsilon$ ) в первой координационной сфере. В этом случае вероятности неэквивалентных пар А-А, А-В и В-В равны

$$P_0^{(b)} = y^2 + \varepsilon \geq 0, \quad P_1^{(b)} = y(1 - y) - \varepsilon \geq 0, \quad P_2^{(b)} = (1 - y)^2 + \varepsilon \geq 0. \quad (4.23)$$

Из (4.23) следует, что математически допустимая область изменения парной корреляция есть

$$\left. \begin{array}{l} -(1 - y)^2 \\ -y^2 \end{array} \right\} \leq \varepsilon \leq y(1 - y), \quad \begin{array}{l} \text{если } y \geq 0,5 \\ \text{если } y \leq 0,5. \end{array} \quad (4.24)$$

Одинаковый для всех структур и любых координационных сфер верхний положительный предел величины  $\varepsilon = y(1 - y)$  следует также из того, что максимальное положительное значение параметра ближнего порядка  $\alpha_{\max}$  в любой координационной сфере твердого раствора  $A_y B_{1-y}$  с любой структурой, соответствующее случаю ближнего расслоения, равно 1, поэтому, в соответствии с (4.14),  $\varepsilon_{\max} = y(1 - y)\alpha_{\max} \equiv y(1 - y)$ .

Заметим, что область (4.24) есть самая широкая область допустимых значений парной корреляции  $\varepsilon$  в первой координационной сфере. Эта область совпадает с физически допустимыми областями изменения  $\varepsilon$  для твердых растворов  $A_y B_{1-y}$  с квадратной и объемноцентрированной кубической решетками. Действительно, в общем случае при  $y < 0,5$  для любой координационной сферы максимальная вероятность  $P_{AB}^{\max} = P_B^{\max} P_A$ , где  $P_A = y$ . При малом содержании атомов А, когда  $y \rightarrow 0$ , вероятность  $P_B^{\max} = 1$ , поэтому  $P_{AB}^{\max} = y$ . Максимальная степень ближнего порядка достигается в идеальных полностью упорядоченных сверхструктурах. В твердом растворе  $A_y B_{1-y}$  с квадратной решеткой в области составов  $y \leq 0,5$  возможны сверхструктуры  $A_3B$  ( $y = 1/4$ ) и  $AB$  ( $y = 1/2$ ). Для них в первой координационной сфере вероятность  $\lambda_{AB} P_{AB}^{(1)\max}$  равна 1/2 и 1, соответственно. Поскольку  $\lambda_{AB} = 2$ , то для этих сверхструктур величина  $P_{AB}^{(1)\max} \equiv P_1^{(b_1)\max}$  и равна 1/4 и 1/2, т.е. совпадает с  $y$ . Таким образом, для твердого раствора  $A_y B_{1-y}$  с квадратной решеткой в области составов  $0 \leq y \leq 0,5$  вероятность  $P_{AB}^{(1)\max} = y$ . Аналогично можно показать, что в области  $0,5 \leq y \leq 1,0$  вероятность  $P_{AB}^{(1)\max} = (1 - y)$ . С учетом (4.7), (4.14) и этих значений  $P_{AB}^{(1)\max}$  предельная величина корреляции  $\varepsilon \equiv \varepsilon_{AA}$  в первой координационной сфере раствора  $A_y B_{1-y}$  с квадратной решеткой при  $0 \leq y \leq 0,5$  равна  $\varepsilon = y(1 - y)\alpha_1 = y(1 - y) \left[ 1 - P_{AB}^{(1)\max} / P_{AB}^{\text{bin}} \right] = y(1 - y) \{ 1 - y/[y(1 - y)] \} = -y^2$ , а при  $0,5 \leq y \leq 1,0$  предельная величина  $\varepsilon$  равна  $-(1 - y)^2$ . В результате мы получили, что для твердого

раствора  $A_yB_{1-y}$  с квадратной решеткой границы физически допустимой области изменения парной корреляции  $\varepsilon$  совпадают с интервалом (4.24).

Из таких же рассуждений, как для квадратной решетки, следует, что в случае твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  с ОЦК решеткой при малом содержании атомов А (или  $y \rightarrow 0$ ) вероятность  $P_{AB}^{\max} = y$ . В твердом растворе  $A_yB_{1-y}$  с ОЦК решеткой в области составов  $y \leq 0,5$  возможны сверхструктуры  $A_3B$  ( $y = 1/4$ ) (например,  $Fe_3Al$  со структурой типа  $D0_3$ ) и  $AB$  ( $y = 1/2$ ) (например,  $FeAl$ ,  $CuBe$ ,  $CuZn$  со структурой типа  $B2$  ( $\beta$ -латунь)). Для этих сверхструктур с базисной ОЦК решеткой в первой координационной сфере, как и для сверхструктур раствора с квадратной решеткой, вероятность  $P_{AB}^{(1)\max}$  равна  $1/4$  и  $1/2$ , т.е. совпадает с  $y$ . Поэтому предельная величина корреляции  $\varepsilon \equiv \varepsilon_{AA}$  в первой координационной сфере раствора  $A_yB_{1-y}$  с ОЦК решеткой при  $0 \leq y \leq 0,5$  равна  $-y^2$ , а при  $0,5 \leq y \leq 1,0$  предельная величина  $\varepsilon$  равна  $-(1-y)^2$ . Таким образом, границы физически допустимой области изменения парной корреляции  $\varepsilon$  для твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  с ОЦК решеткой тоже совпадают с интервалом (4.24).

Но во многих случаях геометрия конкретной решетки может накладывать дополнительные ограничения на математическую допустимую область изменения  $\varepsilon$

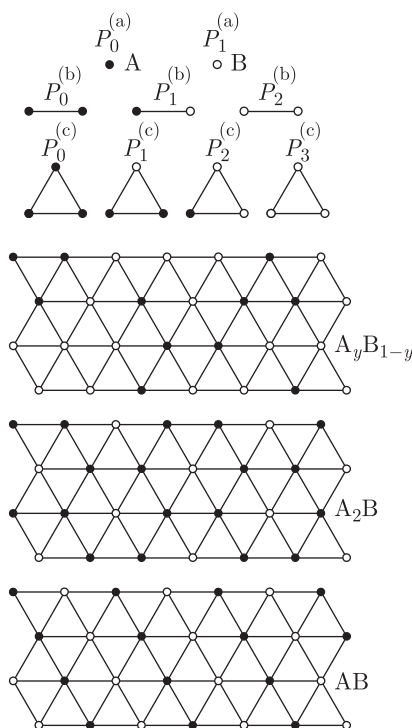


Рис. 4.5. Неэквивалентные конфигурации и вероятности  $P$  фигур  $a$  (узел),  $b$  (парная связь) и  $c$  (треугольный кластер) последовательности  $\{s\}$ , используемой для описания неупорядоченного твердого раствора  $A_yB_{1-y}$ , атомы которого размещены на узлах правильной треугольной решетки:  $\bullet$  — атом А,  $\circ$  — атом В [32].  $A_2B$  и  $AB$  — упорядоченные твердые растворы, в первой координационной сфере которых достигается максимальная вероятность  $P_{AB}^{(1)\max} \equiv P_1^{(b1)\max}$  связи А–В, равная  $1/3$

и сокращать ее. Например, в твердом растворе  $A_yB_{1-y}$  с правильной треугольной решеткой (рис. 4.5) при  $y \leq 1/3$  вероятность  $P_{AB}^{(1)\max} = y$  и при  $y \geq 2/3$  вероятность  $P_{AB}^{(1)\max} = (1 - y)$ . В области составов  $1/3 \leq y \leq 2/3$  максимальная вероятность  $P_{AB}^{(1)\max} \equiv P_1^{(bi)\max}$  парной связи А–В, равная  $1/3$ , достигается в полностью упорядоченных фазах, которые имеют стехиометрические составы  $A_2B$ ,  $AB$  и  $AB_2$ . Если, следуя [16, с. 255; 25], полагать, что при  $1/3 \leq y \leq 2/3$  вероятность  $P_{AB}^{(1)\max}$  является линейной функцией от  $y$ , то в этом интервале  $y$  величина  $P_{AB}^{(1)\max}$  остается постоянной и равной  $1/3$ . С учетом этого и в соответствии с (4.7) и (4.14) предельная величина парной корреляции  $\varepsilon \equiv \varepsilon_{AA}$  в первой координационной сфере твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  с треугольной решеткой при  $1/3 \leq y \leq 2/3$  равна

$$\varepsilon = y(1 - y)\alpha_1 = y(1 - y) \left[ 1 - P_{AB}^{(1)\max} / P_{AB}^{\text{bin}} \right] = y(1 - y) \{ 1 - 1/[3y(1 - y)] \} = y(1 - y) - 1/3,$$

а физически допустимая область изменения корреляции  $\varepsilon$  в треугольной решетке имеет вид

$$\left. \begin{array}{l} -(1 - y)^2 \\ -1/3 + y(1 - y) \\ -y^2 \end{array} \right\} \leq \varepsilon \leq y(1 - y), \quad \begin{array}{l} \text{если } y \geq 2/3 \\ \text{если } 1/3 \leq y \leq 2/3 \\ \text{если } y \leq 1/3 \end{array} \quad (4.25)$$

В твердом растворе  $A_yB_{1-y}$  с базисной ГЦК решеткой вероятность  $P_{AB}^{(1)\max}$  равна  $y$ ,  $(1 + 2y)/6$ ,  $(3 - 2y)/6$  и  $(1 - y)$  в интервалах  $0 \leq y \leq 1/4$ ,  $1/4 \leq y \leq 1/2$ ,  $1/2 \leq y \leq 3/4$  и  $3/4 \leq y \leq 1$ , соответственно (см. [25] и формулы (6.10)–(6.13) в п. 6.1). С учетом этих значений  $P_{AB}^{(1)\max}$  физически допустимая область изменения парной корреляции  $\varepsilon$  в ГЦК решетке определяется неравенствами

$$\left. \begin{array}{l} -(1 - y)^2 \\ -1/2 + y/3 + y(1 - y) \\ -1/6 - y/3 + y(1 - y) \\ -y^2 \end{array} \right\} \leq \varepsilon \leq y(1 - y), \quad \begin{array}{l} \text{если } y \geq 3/4 \\ \text{если } 1/2 \leq y \leq 3/4 \\ \text{если } 1/4 \leq y \leq 1/2 \\ \text{если } y \leq 1/4 \end{array} \quad (4.26)$$

Допустимые области измерения парной корреляции  $\varepsilon \equiv \varepsilon_{AA}$  в первой координационной сфере твердых растворов  $A_yB_{1-y}$  с квадратной, ОЦК, правильной треугольной и ГЦК решетками показаны на рис. 4.6. Видно, что области изменения  $\varepsilon$  в твердых растворах с квадратной и ОЦК решетками совпадают с математически допустимой областью (4.24), а в твердых растворах с треугольной и ГЦК решетками физически допустимые области (4.25) и (4.23) более узкие, чем интервал (4.24).

Покажем теперь, что применение корреляционных моментов для аналитического вычисления вероятностей многочастичных фигур, предложенное в работах [35, 36], не позволяет учесть все допустимые значения парной корреляции и при больших абсолютных значениях  $\varepsilon$  приводит к отрицательным вероятностям некоторых кластеров, т. е. к физически некорректному результату.

Пусть атомы твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  размещены на узлах правильной треугольной решетки. Для описания треугольной решетки используем кластер в виде равностороннего треугольника ( $R^{(s)} = 3$ ), имеющий четыре неэквивалентных конфигурации (рис. 4.5): все три узла заняты атомами А (вероятность  $P_0^{(c)}$  и мультиплетность  $\lambda_0^{(c)} = 1$ ); два узла заняты атомами А и один узел атомом В ( $P_1^{(c)}$ ,  $\lambda_1^{(c)} = 3$ ); один узел занят атомом А и два узла заняты атомами В ( $P_2^{(c)}$ ,  $\lambda_2^{(c)} = 3$ ); все три узла

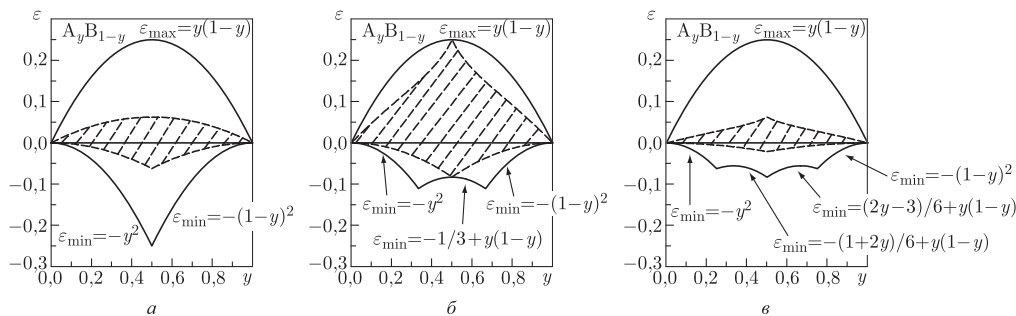


Рис. 4.6. Области допустимых значений парной корреляции  $\varepsilon$  в первой координационной сфере неупорядоченных твердых растворов  $A_yB_{1-y}$  с квадратной (а), правильной треугольной (б) и ГЦК (в) решетками. Границы физически допустимых областей (4.24), (4.25) и (4.26) для квадратной, треугольной и ГЦК решеток, соответственно, показаны сплошными линиями. ОЦК решетка имеет такую же физически допустимую область значений  $\varepsilon$ , как квадратная решетка. Интервалы допустимых значений корреляции  $\varepsilon$  (4.29), (4.31) и (4.33), следующие из формул (4.30) (для квадратной решетки), (4.28) (для треугольной решетки) или (4.32) (для ГЦК решетки) и предшествующих формул (4.17)–(4.19) метода корреляционных моментов [35, 36], заштрихованы. Хорошо видно, что области физически допустимых значений корреляции  $\varepsilon$  значительно шире, чем интервалы значений  $\varepsilon$ , следующие из метода корреляционных моментов. Это значит, что при некоторых значениях  $\varepsilon$ , соответствующих физически допустимым областям (4.24), (4.25) или (4.26) квадратной, треугольной или ГЦК решеток, но лежащих за пределами интервалов (4.31), (4.29) или (4.33), соответственно, формулы (4.30), (4.28) или (4.32), вытекающие из выражений (4.17)–(4.19) [35, 36], приводят к отрицательным вероятностям некоторых неэквивалентных конфигураций кластеров, т. е. к физически некорректному результату

заняты атомами В ( $P_3^{(c)}, \lambda_3^{(c)} = 1$ ). Вероятности  $P_i^{(c)}$ , будучи по определению положительными, с одной стороны, не могут быть больше единицы, с другой стороны, и потому в самом общем случае могут меняться лишь в интервале

$$(1/\lambda_i^{(c)}) \geq P_i^{(c)} \geq 0. \quad (4.27)$$

Для разных конфигураций треугольного кластера это дает  $1 \geq P_0^{(c)} \geq 0$ ,  $1/3 \geq P_1^{(c)} \geq 0$ ,  $1/3 \geq P_2^{(c)} \geq 0$  и  $1 \geq P_3^{(c)} \geq 0$ . Фигурами перекрытия треугольных кластеров являются связи А–А, А–В и В–В с вероятностями  $P_i^{(b)}$ , а фигурами перекрытия связей — узлы, которые с вероятностью  $P_i^{(a)}$  заняты атомами А и В. Треугольный кластер и фигуры перекрытия образуют последовательность  $\{s\}$  фигур, однозначно описывающую обсуждаемую решетку.

Для треугольного кластера в формуле (4.19) корреляции  $\varepsilon_{q,r}$  есть  $\varepsilon_{2,0} \equiv \varepsilon_{AA} = \varepsilon$ ,  $\varepsilon_{0,2} \equiv \varepsilon_{BB} \equiv \varepsilon$  и  $\varepsilon_{1,1} \equiv \varepsilon_{AB} \equiv -\varepsilon$ . Для комплектного треугольного кластера с конфигурацией  $P_0^{(c)}$  величины  $p = 0$ ,  $q = 2$ ,  $r = 0$  и  $a_{2,0}^{(2)} = 3$ , поэтому в соответствии с (4.19)

$$P_0^{(c)} = y^3 + 3y\varepsilon.$$

Для треугольного кластера с конфигурацией  $P_1^{(c)}$  величина  $p = 1$ , поэтому  $q = 2$ ,  $r = 0$ ,  $a_{2,0}^{(2)} = 1$  и  $q = 1$ ,  $r = 1$ ,  $a_{1,1}^{(2)} = 2$ . С учетом этого и в соответствии с (4.19)

$$P_1^{(c)} = y^2(1-y) + 2y\varepsilon_{1,1} + (1-y)\varepsilon_{2,0} = y^2(1-y) - 2y\varepsilon + (1-y)\varepsilon = y^2(1-y) + (1-3y)\varepsilon.$$

В треугольном кластере с конфигурацией  $P_2^{(c)}$  два атома В, поэтому  $p = 2$ ; в этом случае  $q = 1$ ,  $r = 1$ ,  $a_{1,1}^{(2)} = 2$  и  $q = 0$ ,  $r = 2$ ,  $a_{0,2}^{(2)} = 1$ . С учетом этого по формуле (4.19) получим

$$P_2^{(c)} = y(1-y)^2 + y\varepsilon_{0,2} + 2(1-y)\varepsilon_{1,1} = y(1-y)^2 + y\varepsilon - 2(1-y)\varepsilon = y(1-y)^2 - (2-3y)\varepsilon.$$

Наконец, для треугольного кластера с конфигурацией  $P_3^{(c)}$  величины  $p = 3$ ,  $q = 0$ ,  $r = 2$  и  $a_{0,2}^{(2)} = 3$ , поэтому согласно формуле (4.19) вероятность

$$P_3^{(c)} = (1-y)^3 + 3(1-y)\varepsilon_{0,2} = (1-y)^3 + 3(1-y)\varepsilon.$$

Таким образом, при учете парных корреляций и использовании формулы (4.19), следующей из метода корреляционных моментов, вероятности различных конфигураций треугольного кластера описываются функциями

$$\begin{cases} P_0^{(c)} = y^3 + 3y\varepsilon, \\ P_1^{(c)} = y^2(1-y) + (1-3y)\varepsilon, \\ P_2^{(c)} = y(1-y)^2 - (2-3y)\varepsilon, \\ P_3^{(c)} = (1-y)^3 + 3(1-y)\varepsilon. \end{cases} \quad (4.28)$$

С учетом значений  $\lambda_i^{(c)}$  и неравенства (4.27) из системы уравнений (4.28) можно найти допустимый интервал изменения корреляции:

$$\begin{cases} -y^2/3 \leq \varepsilon \leq y(1-y)^2/(2-3y), & \text{если } 0 \leq y \leq 1/2, \\ -(1-y)^2/3 \leq \varepsilon \leq y^2(1-y)/(3y-1), & \text{если } 1/2 \leq y \leq 1. \end{cases} \quad (4.29)$$

Интервал (4.29) определяет область допустимых значений корреляции  $\varepsilon$  для неупорядоченного раствора  $A_yB_{1-y}$  с треугольной решеткой при использовании формул (4.19) или (4.27) (рис. 4.6). Как видно из рис. 4.6 б, эта область более узкая, чем физически допустимый для треугольной решетки интервал (4.25), и не позволяет правильно учесть все значения парной корреляции  $\varepsilon$ . Поэтому при определенных значениях корреляции, удовлетворяющих интервалу (4.25), некоторые из вероятностей  $P_i^{(c)}$ , рассчитанных по формулам (4.19) или (4.28), окажутся отрицательными, что недопустимо. Это означает, что применение формул (4.19) и (4.28) и более общих формул (4.17) и (4.18), предложенных авторами [35, 36], приводит к физически некорректному решению.

Рассмотрим теперь твердый раствор  $A_yB_{1-y}$  с квадратной решеткой. Выберем в качестве кластера квадрат из четырех узлов. Такой кластер имеет шесть неэквивалентных конфигураций: квадрат, все четыре узла которого заняты атомами А (вероятность  $P_0^{(c)}$  и мультиплетность  $\lambda_0^{(c)} = 1$ ); квадрат из трех атомов А и одного атома В ( $P_1^{(c)}$ ,  $\lambda_1^{(c)} = 4$ ); квадрат из двух несмежных атомов А и двух несмежных атомов В ( $P_2^{(c)}$ ,  $\lambda_2^{(c)} = 2$ ); квадрат, два смежных узла которого заняты атомами А и два других смежных узла заняты атомами В ( $P_3^{(c)}$ ,  $\lambda_3^{(c)} = 4$ ); квадрат с одним атомом А и тремя атомами В ( $P_4^{(c)}$ ,  $\lambda_4^{(c)} = 4$ ); квадрат, все четыре узла которого заняты атомами В ( $P_5^{(c)}$ ,  $\lambda_5^{(c)} = 1$ ). При учете только парных корреляций в первой

координационной сфере вероятности неэквивалентных конфигураций квадратного кластера описываются функциями

$$\begin{cases} P_0^{(c)} = y^4 + 4y^2\varepsilon; \\ P_1^{(c)} = y^3(1-y) + 2y(1-2y)\varepsilon; \\ P_2^{(c)} = y^2(1-y)^2 - 4y(1-y)\varepsilon; \\ P_3^{(c)} = y^2(1-y)^2 + (1-2y)^2\varepsilon; \\ P_4^{(c)} = y(1-y)^3 + 2(1-y)(2y-1)\varepsilon; \\ P_5^{(c)} = (1-y)^4 + 4(1-y)^2\varepsilon. \end{cases} \quad (4.30)$$

С учетом значений  $\lambda_i^{(c)}$  и неравенства (4.27), определяющего область изменения вероятностей, из (4.30) следует, что при использовании формулы (4.19) корреляция может меняться в интервале

$$\left. \begin{array}{l} -y^2/4 \\ -(1-y)^2/4 \end{array} \right\} \leq \varepsilon \leq y(1-y)/4, \quad \begin{array}{l} \text{если } 0 \leq y \leq 1/2 \\ \text{если } 1/2 \leq y \leq 1 \end{array} \quad (4.31)$$

Хорошо видно (см. рис. 4.6а), что область (4.31), следующая из формул (4.19) и (4.30), намного меньше, чем физически допустимая для квадратной решетки область (4.24). Таким образом, применение формулы (4.19), следующей из метода корреляционных моментов, и в случае квадратной решетки не позволяет учесть все допустимые в этой решетке значения парной корреляции в первой координационной сфере.

Аналогичное рассмотрение ГЦК решетки с октаэдрическим кластером (десять неэквивалентных конфигураций октаэдрического кластера показаны на рис. 4.3) при использовании формулы (4.19) приводит к следующим функциям, описывающим вероятности неэквивалентных конфигураций:

$$\begin{cases} P_0^{(c)} = y^6 + 12y^4\varepsilon; \\ P_1^{(c)} = y^5(1-y) + 4y^3(2-3y)\varepsilon; \\ P_2^{(c)} = y^4(1-y)^2 + 4y^2(1-y)(1-3y)\varepsilon; \\ P_3^{(c)} = y^4(1-y)^2 + y^2(5-16y+12y^2)\varepsilon; \\ P_4^{(c)} = y^3(1-y)^3 + 3y(1-y)(1-2y)^2\varepsilon; \\ P_5^{(c)} = y^3(1-y)^3 + 2y(1-y)(1-6y+6y^2)\varepsilon; \\ P_6^{(c)} = y^2(1-y)^4 + (1-y)^2(1-8y+12y^2)\varepsilon; \\ P_7^{(c)} = y^2(1-y)^4 + 4y(1-y)^2(3y-2)\varepsilon; \\ P_8^{(c)} = y(1-y)^5 + 4(1-y)^3(3y-1)\varepsilon; \\ P_9^{(c)} = (1-y)^6 + 12(1-y)^4\varepsilon. \end{cases} \quad (4.32)$$

Решая систему неравенств, полученную из (4.32) с учетом интервала (4.27) и значений  $\lambda_i^{(c)}$ , найдем область изменения корреляции  $\varepsilon$ :

$$\begin{cases} -y^2/12 \leq \varepsilon \leq y(1-y)^2/[4(2-3y)], & \text{если } 0 \leq y \leq 1/2, \\ -(1-y)^2/3 \leq \varepsilon \leq y^2(1-y)/[4(3y-1)], & \text{если } 1/2 \leq y \leq 1. \end{cases} \quad (4.33)$$

Как видно из рис. 4.6в, эта область (4.33) значительно уже, чем область (4.26), физически допустимая для ГЦК решетки.

Выполненные оценки допустимых интервалов изменения парной корреляции в первой координационной сфере треугольной, квадратной и ГЦК решеток

и аналогичное рассмотрение других решеток показывают, что во всех случаях применение формул (4.19) и (4.28), (4.30) или (4.32), следующих из более общих формул (4.17) и (4.18), предложенных авторами [35, 36], приводит к физически некорректным решениям — только в очень узком интервале значений корреляции все вероятности  $\geq 0$ . Таким образом, предложенный в работах [35, 36] способ представления вероятностей многочастичных фигур с помощью корреляционных моментов не позволяет учесть весь интервал физически допустимых значений парной корреляции.

Таким образом, использование для расчета вероятностей многочастичных фигур условной вероятности [33, 34] или разложения по корреляционным моментам [35, 36] дает неверные результаты, в особенности при больших абсолютных величинах корреляции.

Однако задачу об определении вероятностей многочастичных фигур с учетом корреляции можно решить, учитывая максимум конфигурационной энтропии.

Действительно, в пределе высоких температур  $T \rightarrow \infty$  или малых энергий кластеров  $\epsilon_i^{(s)} \rightarrow 0$  свободная энергия  $F$  твердого раствора пропорциональна энтропии, взятой с обратным знаком, т.е.  $F \sim -S$ . Таким образом, минимуму свободной энергии соответствует максимум энтропии. Если задана только двухчастичная корреляция, а корреляции более высоких порядков равны нулю, то это тождественно неупорядоченному распределению пар в кристалле, при котором конфигурационная энтропия будет максимальна.

Вновь рассмотрим твердый раствор  $A_y B_{1-y}$ , атомы которого распределены по узлам правильной треугольной решетки (рис. 4.5) с парной корреляцией  $\epsilon$  в первой координационной сфере. Вероятности  $P_i^{(b)}$  пар описываются формулами (4.23). Найдем вероятности  $P_i^{(c)}$  трехчастичных фигур (треугольных кластеров). Для вероятностей  $P_i^{(c)}$  должны выполняться условия нормировки (4.20)–(4.22), которые имеют вид

$$\begin{cases} P_0^{(c)} + 3P_1^{(c)} + 3P_2^{(c)} + P_3^{(c)} = 1, \\ P_0^{(c)} + 2P_1^{(c)} + P_2^{(c)} = y, \\ P_0^{(c)} + P_1^{(c)} = P_0^{(b)} = y^2 + \epsilon. \end{cases} \quad (4.34)$$

В соответствии с методом вариации кластеров [12, 13] представим конфигурационную энтропию  $S_c$  некоторого макросостояния твердого раствора  $A_y B_{1-y}$  как

$$S_c(y, \epsilon) \equiv S_c(P_i^{(s)}) = -k_B N_A \sum_{s=a}^c y^{(s)} \sum_{i=s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} \ln P_i^{(s)}. \quad (4.35)$$

Для выбранной последовательности фигур (узел  $a$ , парная связь  $b$ , треугольный кластер  $c$  из ближайших трех узлов), описывающих треугольную решетку, коэффициенты переоценки  $y^{(s)}$  в соответствии с [13, 17, 39] равны  $y^{(a)} = 1$ ,  $y^{(b)} = -3$  и  $y^{(c)} = 2$ . С учетом этого и значений мультиплетностей  $\lambda_i^{(s)}$  формулу (4.35) запишем как

$$S_c(y, \epsilon) = k_B [(P_0^{(a)} \ln P_0^{(a)} + P_1^{(a)} \ln P_1^{(a)}) - 3(P_0^{(b)} + 2P_1^{(b)} \ln P_1^{(b)} + P_2^{(b)} \ln P_2^{(b)}) + 2(P_0^{(c)} \ln P_0^{(c)} + 3P_1^{(c)} \ln P_1^{(c)} + 3P_2^{(c)} \ln P_2^{(c)} + P_3^{(c)} \ln P_3^{(c)})]. \quad (4.36)$$



Решая систему уравнений (4.28), выразим вероятности  $P_1^{(c)}$ ,  $P_2^{(c)}$  и  $P_3^{(c)}$  через  $y$ ,  $\varepsilon$  и вероятность  $P_0^{(c)}$  комплектного треугольного кластера:

$$\begin{cases} P_1^{(c)} = P_0^{(b)} - P_0^{(c)}, \\ P_2^{(c)} = y + P_0^{(c)} - 2P_0^{(b)}, \\ P_3^{(c)} = 1 + 3P_0^{(b)} - 3y - P_0^{(c)}. \end{cases} \quad (4.37)$$

При достижении максимума конфигурационной энтропии

$$\partial S_c(P_i^{(s)})/\partial P_0^{(c)} \equiv \partial S_c(y, \varepsilon, P_0^{(c)})/\partial P_0^{(c)} = 0. \quad (4.38)$$

После дифференцирования уравнения (4.36), в котором вероятности  $P_1^{(c)}$ ,  $P_2^{(c)}$  и  $P_3^{(c)}$  заменены их значениями (4.37), и необходимых преобразований с учетом условия (4.38) получим кубическое уравнение

$$x^3 - 3y(y - P_0^{(b)})x^2 + (y - P_0^{(b)})^2(y + 2P_0^{(b)})x - P_0^{(b)}(y - P_0^{(b)})^3 = 0, \quad (4.39)$$

где  $x \equiv (P_0^{(b)} - P_0^{(c)})$ . Решая уравнение (4.39) методом Кардано, были найдены вероятность  $P_0^{(c)}$  и, с учетом (4.37), вероятности других конфигураций треугольного кластера [32]:

$$P_0^{(c)} = y(y^2 + \varepsilon) + \varepsilon - [y(1 - y) - \varepsilon]A, \quad (4.40a)$$

$$P_1^{(c)} = y[y(1 - y) - \varepsilon] + [y(1 - y) - \varepsilon]A, \quad (4.40б)$$

$$P_2^{(c)} = (1 - y)[y(1 - y) - \varepsilon] - [y(1 - y) - \varepsilon]A, \quad (4.40в)$$

$$P_3^{(c)} = (1 - y)[(1 - y)^2 + \varepsilon] + \varepsilon + [y(1 - y) - \varepsilon]A, \quad (4.40г)$$

где

$$A = \left\{ \frac{\varepsilon(1 - 2y)}{2} + \frac{1}{18} \left[ 81\varepsilon^2(1 - 2y)^2 + 12(y - y^2 + 2\varepsilon)^3 \right]^{1/2} \right\}^{1/3} + \left\{ \frac{\varepsilon(1 - 2y)}{2} - \frac{1}{18} \left[ 81\varepsilon^2(1 - 2y)^2 + 12(y - y^2 + 2\varepsilon)^3 \right]^{1/2} \right\}^{1/3}. \quad (4.41)$$

Найденное решение является общим для всех  $y$  и всех  $\varepsilon$ , которые удовлетворяют граничным условиям (4.25) (см. рис. 4.6). Фактически это те решения, когда вероятности любой конфигурации треугольного кластера не равны 0. На рис. 4.7 как пример показаны зависимости вероятностей  $\lambda_i^{(c)} P_i^{(c)}$  от значений корреляции  $\varepsilon$  для  $y = 1/4$  и  $1/3$ .

В частном случае, когда  $\varepsilon = -(1 - y)^2$  и  $y > 2/3$ , связи В-В отсутствуют и, соответственно, в решетке нет конфигураций  $P_2^{(c)}$  и  $P_3^{(c)}$ . Поэтому условия нормировки нужно записывать только для конфигураций  $P_0^{(c)}$  и  $P_1^{(c)}$ , так как  $P_2^{(c)} = 0$  и  $P_3^{(c)} = 0$ , откуда непосредственно следует решение  $P_0^{(c)} = 3y - 2$  и  $P_1^{(c)} = 1 - y$ . В случае, когда  $\varepsilon = -y^2$  и  $y < 1/3$ , т.е. в треугольной решетке нет связей А-А, имеем аналогичное решение:  $P_0^{(c)} = 0$ ,  $P_1^{(c)} = 0$ ,  $P_2^{(c)} = y$  и  $P_3^{(c)} = 1 - 3y$ .

Используя предложенную схему максимизации конфигурационной энтропии, в работе [32] были найдены частные решения для твердого раствора  $A_y B_{1-y}$  с квадратной и гранецентрированной кубической решетками. Если  $y > 0,5$  и  $\varepsilon = -(1 - y)^2$ , то в этих решетках нет связей В-В и потому имеются только три конфигурации

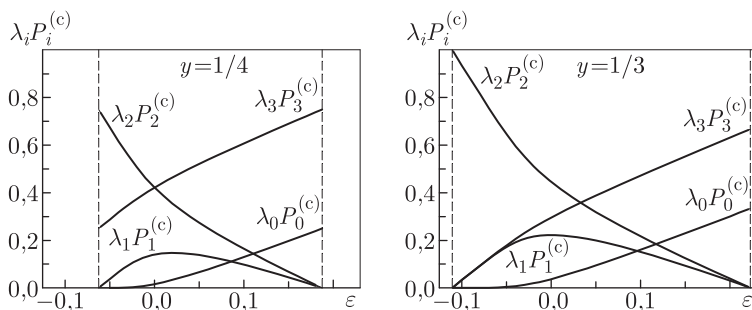


Рис. 4.7. Зависимости вероятностей  $\lambda_0^{(c)} P_0^{(c)}$ ,  $\lambda_1^{(c)} P_1^{(c)}$ ,  $\lambda_2^{(c)} P_2^{(c)}$  и  $\lambda_3^{(c)} P_3^{(c)}$  треугольных кластеров от значений корреляции  $\varepsilon$  в неупорядоченном твердом растворе  $A_y B_{1-y}$  ( $y = 1/4$  и  $y = 1/3$ ) с треугольной решеткой [32]. Граничные значения корреляции  $\varepsilon$  показаны пунктиром

базисного кластера. Для квадратной решетки это квадрат из четырех атомов А ( $\lambda_0^{(c)} = 1$ ), квадрат из трех атомов А и одного атома В ( $\lambda_1^{(c)} = 4$ ), квадрат из двух несмежных атомов А и двух несмежных атомов В ( $\lambda_2^{(c)} = 2$ );  $y^{(a)} = 1$ ,  $y^{(b)} = -2$  и  $y^{(c)} = 1$ . В ГЦК решетке этими конфигурациями являются комплектный октаэдрический кластер ( $\lambda_0^{(c)} = 1$ ), октаэдр с одним атомом другого сорта ( $\lambda_1^{(c)} = 6$ ) и октаэдр с двумя атомами другого сорта, расположенными по диагонали друг относительно друга ( $\lambda_2^{(c)} = 3$ );  $y^{(a)} = 7$ ,  $y^{(b)} = -6$  и  $y^{(c)} = 1$ .

Решение для квадратной решетки, когда  $\varepsilon = -(1 - y)^2$  и  $y > 0,5$  имеет вид

$$P_0^{(c)} = -(1 - y^2 - \varepsilon) + [(1 - y^2 - \varepsilon)^2 + (y^2 + \varepsilon)^2]^{1/2}, \quad (4.42a)$$

$$P_1^{(c)} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}[(1 - y^2 - \varepsilon)^2 + (y^2 + \varepsilon)^2]^{1/2}, \quad (4.42б)$$

$$P_2^{(c)} = -\frac{1}{2}(y^2 + \varepsilon) + \frac{1}{2}[(1 - y^2 - \varepsilon)^2 + (y^2 + \varepsilon)^2]^{1/2}. \quad (4.42в)$$

Решение для ГЦК решетки, когда  $\varepsilon = -(1 - y)^2$  и  $y > 0,5$ , имеет вид

$$P_0^{(c)} = \frac{1}{4}[6(y^2 + \varepsilon) - 5] + \frac{3}{4}[6(y^2 + \varepsilon)^2 - 8(y^2 + \varepsilon) + 3]^{1/2}, \quad (4.43a)$$

$$P_1^{(c)} = \frac{1}{4} - \frac{1}{4}[6(y^2 + \varepsilon)^2 - 8(y^2 + \varepsilon) + 3]^{1/2}, \quad (4.43б)$$

$$P_2^{(c)} = \frac{1}{4}[1 - 2(y^2 + \varepsilon)] + \frac{1}{4}[6(y^2 + \varepsilon)^2 - 8(y^2 + \varepsilon) + 3]^{1/2}. \quad (4.43в)$$

Аналогичные решения для твердого раствора  $A_y B_{1-y}$  с квадратной и гранецентрированной кубической решетками при  $y < 0,5$  и  $\varepsilon = -y^2$ , когда в этих решетках нет связей А-А, можно получить заменой в формулах (4.42) и (4.43) величин  $y^2$  на  $(1 - y)^2$ .

Все узлы треугольного кластера правильной треугольной решетки расположены друг относительно друга в первой координационной сфере, поэтому найденное решение (4.40) не позволяет определить, приводит ли наличие корреляции в первой координационной сфере к появлению корреляций во второй и последующих координационных сферах. Квадратный и октаэдрический кластеры включают узлы, расположенные друг относительно друга в первой и второй координационных сферах. Используя формулу (4.22) и найденные вероятности (4.42) и (4.43), можно при

известных коэффициентах  $n_{i(AA)_2}^{(s)}$  и  $n_{i(AB)_2}^{(s)}$  определить вероятности парных связей во второй координационной сфере и, соответственно, парную корреляцию и параметр ближнего порядка во второй координационной сфере. Для квадратного кластера в квадратной решетке  $n_{0(AA)_2}^{(c)} = 1$ ,  $n_{1(AA)_2}^{(c)} = 1/2$ ,  $n_{2(AA)_2}^{(c)} = 1/2$ ,  $n_{0(AB)_2}^{(c)} = 0$ ,  $n_{1(AB)_2}^{(c)} = 1/2$ ,  $n_{2(AB)_2}^{(c)} = 0$ ,  $n_{0(BB)_2}^{(c)} = 0$ ,  $n_{1(BB)_2}^{(c)} = 0$  и  $n_{2(BB)_2}^{(c)} = 1/2$ . Для октаэдрического кластера в ГЦК решетке эти коэффициенты равны:  $n_{0(AA)_2}^{(c)} = 1$ ,  $n_{1(AA)_2}^{(c)} = 2/3$ ,  $n_{2(AA)_2}^{(c)} = 2/3$ ,  $n_{0(AB)_2}^{(c)} = 0$ ,  $n_{1(AB)_2}^{(c)} = 1/3$ ,  $n_{2(AB)_2}^{(c)} = 0$ ,  $n_{0(BB)_2}^{(c)} = 0$ ,  $n_{1(BB)_2}^{(c)} = 0$  и  $n_{2(BB)_2}^{(c)} = 1/3$ . Согласно выполненному расчету для квадратной решетки, когда  $\varepsilon = -(1-y)^2$  и  $y > 0,5$ , вероятности парных связей А-А, А-В и В-В во второй координационной сфере равны

$$\lambda_0^{(b_2)} P_0^{(b_2)} = P_0^{(c)} + 2P_1^{(c)} + P_2^{(c)} = \frac{1}{2}(y^2 + \varepsilon) + \frac{1}{2}[(1 - y^2 - \varepsilon)^2 + (y^2 + \varepsilon)^2]^{1/2}, \quad (4.44a)$$

$$\lambda_1^{(b_2)} P_1^{(b_2)} = 2P_1^{(c)} = 1 - [(1 - y^2 - \varepsilon)^2 + (y^2 + \varepsilon)^2]^{1/2}, \quad (4.44b)$$

$$\lambda_2^{(b_2)} P_2^{(b_2)} = P_2^{(c)} = -\frac{1}{2}(y^2 + \varepsilon) + \frac{1}{2}[(1 - y^2 - \varepsilon)^2 + (y^2 + \varepsilon)^2]^{1/2}. \quad (4.44в)$$

Парная корреляция  $\varepsilon_{AB}$  в  $j$ -й координационной сфере равна  $\varepsilon_j = P_{AB}^{(j)} - P_{AB}^{\text{bin}}$ . Поскольку  $\varepsilon_{AB_j} = -\varepsilon_{AA_j} \equiv -\varepsilon_j$ , то с учетом этого и величины  $P_1^{(b_2)} \equiv P_{AB}^{(2)}$  (4.44б) для квадратной решетки, когда  $\varepsilon = -(1-y)^2 < 0$  и  $y > 0,5$ , парная корреляция  $\varepsilon_2 \equiv \varepsilon_{AA_2}$  во второй координационной сфере есть

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= y(1-y) - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}[(1 - y^2 - \varepsilon)^2 + (y^2 + \varepsilon)^2]^{1/2} = \\ &= y(1-y) - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(8y^2 - 12y + 5)^{1/2} > 0. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Аналогично для ГЦК решетки, когда  $\varepsilon = -(1-y)^2 < 0$  и  $y > 0,5$ , вероятности пар А-А, А-В, В-В и парная корреляция  $\varepsilon_2 \equiv \varepsilon_{AA_2}$  во второй координационной имеют вид

$$\begin{aligned} \lambda_0^{(b_2)} P_0^{(b_2)} &= P_0^{(c)} + 4P_1^{(c)} + 2P_2^{(c)} = \\ &= \frac{1}{4}[1 + 2(y^2 + \varepsilon)] + \frac{1}{4}[6(y^2 + \varepsilon)^2 - 8(y^2 + \varepsilon) + 3]^{1/2}, \end{aligned} \quad (4.46a)$$

$$\lambda_1^{(b_2)} P_1^{(b_2)} = 2P_1^{(c)} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}[6(y^2 + \varepsilon)^2 - 8(y^2 + \varepsilon) + 3]^{1/2}, \quad (4.46б)$$

$$\lambda_2^{(b_2)} P_2^{(b_2)} = P_2^{(c)} = \frac{1}{4}[1 - 2(y^2 + \varepsilon)] + \frac{1}{4}[6(y^2 + \varepsilon)^2 - 8(y^2 + \varepsilon) + 3]^{1/2}, \quad (4.46в)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= y(1-y) - \frac{1}{4} + \frac{1}{4}[6(y^2 + \varepsilon)^2 - 8(y^2 + \varepsilon) + 3]^{1/2} = \\ &= y(1-y) - \frac{1}{4} + \frac{1}{4}(24y^2 - 40y + 17)^{1/2} > 0. \end{aligned} \quad (4.47)$$

Таким образом, наличие парной корреляции, т.е. ближнего порядка в первой координационной сфере квадратной и ГЦК решеток приводит, как минимум, к появлению корреляции во второй координационной сфере этих решеток. Величины корреляции в первой и второй координационных сферах противоположны по знаку.

Это согласуется с результатами компьютерного моделирования ближнего порядка и упорядочения [21] в углеродной ГЦК подрешетке карбида титана  $\text{TiC}_{y/1-y}$ . Действительно, в работе [21] показано, что наличие ближнего порядка в первой координационной сфере ГЦК решетки ( $\alpha_1 < 0$ ) сопровождается появлением ближнего порядка во 2-й, 3-й, 4-й и 5-й координационных сферах, причем параметры ближнего порядка  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  и  $\alpha_4$  положительны (см. рис. 4.2).

Заметим, что найденные [32] частные формулы вероятностей некоторых конфигураций квадратного и октаэдрического кластеров для квадратной и ГЦК решеток, соответственно, не содержат величины  $y$  более чем во второй степени (т.е.  $y^2$  или  $[a + k(y^2 + \varepsilon)^2 + \dots]^{1/2}$ ). Это обусловлено тем, в рассмотренных частных случаях вероятности конфигураций базисных кластеров удается выразить только через вероятности парных связей. В случае же использования в том или ином виде биномиального распределения вероятности любых конфигураций базисных кластеров в виде квадрата (для квадратной решетки) или октаэдра (для ГЦК решетки) будут функциями четвертой и шестой степени от  $y$ , соответственно.

По-видимому, множество всех решеток, для которых можно получить аналогичные аналитические решения, по крайней мере совпадает с множеством решеток, для которых решена задача Изинга, или даже является более мощным, поскольку в модели Изинга рассматривается бесконечная решетка, а в предложенном методе — некоторый конечный кластер.

В целом метод определения вероятностей многочастичных фигур с учетом корреляции в расположении атомов, предложенный в работе [32], применим к описанию не только двумерных, но и к частному случаю трехмерных решеток. Развитие метода позволит перейти к решению более сложной задачи одновременного учета ближнего и дальнего порядка в упорядочивающихся системах.

### § 4.3. Влияние ближнего порядка на интенсивность диффузного рассеяния

Нарушения идеальности кристалла, возникающие в состоянии термодинамического равновесия, можно рассматривать как флуктуации некоторых внутренних параметров. Это позволяет описать рассеяние рентгеновских лучей или нейтронов на статистических неоднородностях кристалла как рассеяние на флуктуационных волнах состава или параметров порядка и создаваемых ими волнах статических смещений атомов. Метод флуктуационных волн, развитый М. А. Кривоглазом [8], позволяет, в частности, учесть влияние корреляций и ближнего порядка во взаимном расположении атомов на интенсивность диффузного рассеяния.

В общем случае интенсивность рассеяния кристаллом можно представить как сумму

$$I(\mathbf{q}) = I_0(\mathbf{q}) \exp(-2M) + I_{\text{DAD}}(\mathbf{q})[1 - \exp(i2\pi\mathbf{q}\mathbf{u}_j)] + I_{\text{D}}(\mathbf{q}), \quad (4.48)$$

где  $I_0(\mathbf{q})$  — теоретическая интенсивность структурных дифракционных отражений при отсутствии атомных смещений;  $\mathbf{q}$  — дифракционный вектор ( $|\mathbf{q}| = (2 \sin \theta)/\lambda$ );  $\exp(-2M)$  — множитель, учитывающий ослабление интенсивности структурных отражений вследствие статических и динамических (тепловых) смещений атомов;  $I_{\text{DAD}}(\mathbf{q})$  — интенсивность диффузного фона, возникающая вследствие смещений  $\mathbf{u}_j$  атомов из узлов кристаллической решетки;  $I_{\text{D}}(\mathbf{q})$  — интенсивность диффузного рассеяния, обусловленная разницей атомных факторов рассеяния и корреляциями (ближним порядком) во взаимном расположении атомов.

Рассмотрим более подробно третье слагаемое в (4.48), т.е. величину  $I_{\text{D}}(\mathbf{q})$ , учитывающую влияние ближнего порядка на интенсивность диффузного рассеяния.

Будем характеризовать размещение атомов в кристалле бинарного твердого раствора АВ числами заполнения  $c(\mathbf{r})$ , которые принимают значение 1, если в узле  $\mathbf{r}$  находится атом сорта А; если узел  $\mathbf{r}$  занят атомом другого сорта, то  $c(\mathbf{r}) = 0$ . Атомный фактор рассеяния, соответствующий некоторому узлу  $\mathbf{r}$ , можно представить как суперпозицию атомных факторов  $f_A$  и  $f_B$  на этом узле, т. е.

$$f(\mathbf{r}) = f_A c(\mathbf{r}) + f_B [1 - c(\mathbf{r})]. \quad (4.49)$$

Фактор рассеяния (4.49) узлом  $\mathbf{r}$  включает в себя постоянную и переменную части. Постоянная часть есть средний атомный фактор рассеяния, равный  $\langle f \rangle = \sum_i f_i c_i$  (в обсуждаемом случае  $\langle f \rangle = f_A c_A + f_B c_B$ , или, с учетом  $c_A = y$  и  $c_B = 1 - y$ ,  $\langle f \rangle = y(f_A - f_B) + f_B$ ). Переменная часть рассеивающей способности узла  $\mathbf{r}$ , т. е. флуктуация, равна

$$\Delta f(\mathbf{r}) = (f_A - f_B)[c(\mathbf{r}) - y]. \quad (4.50)$$

Согласно работе [8], интенсивность диффузного рассеяния, обусловленную флуктуацией рассеивающей способности  $N$  узлов, можно записать следующим образом:

$$I_D(\mathbf{q}) = \sum_{j=0}^N \sum_{n=0}^N \Delta f(\mathbf{r}_n) \Delta f(\mathbf{r}_{n+j}) \exp[i2\pi \mathbf{q}(\mathbf{r}_{n+j} - \mathbf{r}_n)]. \quad (4.51)$$

Выберем произвольный узел  $\mathbf{r}_n$  как начальный узел, относительно которого будем рассматривать корреляцию в расположении атомов, и примем  $\mathbf{r}_n = 0$ . Вектор  $(\mathbf{r}_{n+j} - \mathbf{r}_n)$ , определяющий положение любого узла кристаллической решетки относительно начального узла  $\mathbf{r}_n$ , обозначим  $\mathbf{R}_j$  (при  $\mathbf{r}_n = 0$  вектор  $\mathbf{R}_j = \mathbf{r}_{n+j}$ ). Введем среднюю величину

$$\langle \Delta f(\mathbf{r}_n) \Delta f(\mathbf{r}_{n+j}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^N \Delta f(\mathbf{r}_n) \Delta f(\mathbf{r}_{n+j}). \quad (4.52)$$

Тогда с учетом принятых обозначений выражение (4.51) примет вид

$$I_D(\mathbf{q}) = N \sum_{j=0}^N \langle \Delta f(0) \Delta f(\mathbf{R}_j) \rangle \exp(i2\pi \mathbf{q} \mathbf{R}_j), \quad (4.53)$$

или, после подстановки выражения (4.50) для флуктуаций,

$$I_D(\mathbf{q}) = (f_A - f_B)^2 N \sum_{j=0}^N \langle [c(0) - y][c(\mathbf{R}_j) - y] \rangle \exp(i2\pi \mathbf{q} \mathbf{R}_j). \quad (4.54)$$

Разложим (4.54) на два слагаемых. Первое слагаемое есть член с  $j = 0$ , второе слагаемое есть сумма, взятая по  $j$  от 1 до  $N$  (заметим, что при  $j = 0$  вектор  $\mathbf{R}_j = 0$ ):

$$I_D(\mathbf{q}) = (f_A - f_B)^2 N \left\langle [c(0) - y]^2 \right\rangle + (f_A - f_B)^2 N \sum_{j=1}^N \langle [c(0) - y][c(\mathbf{R}_j) - y] \rangle \exp(i2\pi \mathbf{q} \mathbf{R}_j). \quad (4.55)$$

С учетом  $\langle c(\mathbf{r}) \rangle = y$  и тождества  $c^2(\mathbf{r}) \equiv c(\mathbf{r})$ , величина  $\langle [c(0) - y]^2 \rangle = \langle c^2(0) \rangle - 2y\langle c(0) \rangle + y^2 = y - 2y^2 + y^2 = y(1 - y)$ , поэтому первое слагаемое в (4.55) можно записать как формулу Лауэ в виде

$$I_{DL}(\mathbf{q}) = Ny(1 - y)(f_A - f_B)^2. \quad (4.56)$$

Это слагаемое описывает лауэвский фон, т.е. вклад в интенсивность диффузного рассеяния, который не зависит от степени ближнего порядка и обусловлен разностью атомных факторов рассеяния.

Рассмотрим более подробно второе слагаемое формулы (4.55). Сомножители  $[c(0) - y]$  и  $[c(\mathbf{R}_j) - y]$  представляют собой избыточные вероятности заполнения узлов  $\mathbf{r} = 0$  и  $\mathbf{r} = \mathbf{R}_j$  атомами сорта А, поэтому среднее значение их произведения есть параметр корреляции  $\varepsilon_{AA}(R_j)$ . Действительно, при  $\mathbf{R}_j = 0$  величина

$$\langle [c(0) - y][c(\mathbf{R}_j) - y] \rangle = \langle c(0)c(\mathbf{R}_j) \rangle - y\langle c(\mathbf{R}_j) \rangle - y\langle c(0) \rangle + y^2, \quad (4.57)$$

или, с учетом  $c(\mathbf{r}) = y$ ,

$$\langle [c(0) - y][c(\mathbf{R}_j) - y] \rangle = \langle c(0)c(\mathbf{R}_j) \rangle - y^2 = \varepsilon_{AA}(\mathbf{R}_j). \quad (4.58)$$

В соответствии с формулой (4.58) интенсивность диффузного рассеяния, обусловленная ближним порядком, равна

$$I_{\text{DSRO}}(\mathbf{q}) = (f_A - f_B)^2 N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{AA}(\mathbf{R}_j) \exp(i2\pi\mathbf{q}\mathbf{R}_j), \quad (4.59)$$

или, заменяя, в соответствии с (4.14), параметр корреляции  $\varepsilon_{AA}(R_j)$  параметром ближнего порядка  $\alpha_j$ ,

$$I_{\text{DSRO}}(\mathbf{q}) = y(1 - y)(f_A - f_B)^2 N \sum_{j=1}^N \alpha_j \exp(i2\pi\mathbf{q}\mathbf{R}_j). \quad (4.60)$$

Различие в размерах взаимозамещаемых атомов неидеального твердого раствора приводит к их смещению из точных положений в узлах кристаллической решетки, т.е. к искажениям решетки. При наличии искажений заметную роль играют дальнедействующие упругие силы. С учетом этого в неидеальных растворах различие атомных радиусов влияет на интенсивность диффузного рассеяния как непосредственно, так и косвенно. Непосредственное воздействие связано с рассеянием на искажениях. Косвенное воздействие связано с появлением упругой энергии, которая влияет на вероятность возникновения флуктуаций и, тем самым, на диффузное рассеяние. В результате разница в атомных размерах приводит к появлению в выражении (4.60) дополнительного экспоненциального множителя  $\exp(-\beta_j)$ , ослабляющего интенсивность диффузного рассеяния  $I_{\text{DSRO}}$ , обусловленную ближним порядком. Учет искажений особенно важен, если параметры решетки сильно зависят от концентрации и если атомные факторы рассеяния  $f_A$  и  $f_B$  близки по величине. Подробно вопрос о влиянии искажений на интенсивность диффузного рассеяния рассмотрен М. А. Кривоглазом (см. §§18 и 26 монографии [8]).

Таким образом, в случае монокристалла интенсивность диффузного рассеяния, обусловленная ближним порядком без учета статических смещений атомов, дается выражением (4.60).

В тех случаях, когда влиянием статических смещений можно пренебречь, анализ интенсивности диффузного рассеяния  $I_D = I_{\text{DL}} + I_{\text{DSRO}}$  позволяет установить качественный характер ближнего порядка. Диффузное рассеяние, обусловленное ближним порядком, модулирует фон Лауэ (рис. 4.8). Если в твердом растворе в ближайшем окружении атома данного сорта относительная доля атомов этого же сорта больше, чем при статистическом распределении, то параметр ближнего порядка положителен  $\alpha_j > 0$ . Благодаря этому при  $\theta = 0$  ближнее расслоение дает максимальный положительный вклад в  $I_D$ , так как при  $\theta = 0$  экспоненциальный

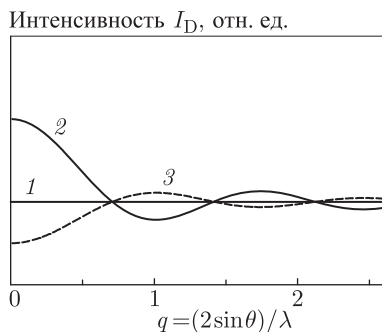


Рис. 4.8. Влияние структурного состояния твердого раствора на интенсивность диффузного рассеяния,  $I_D = f(2\pi q)$ , рентгеновского излучения или тепловых нейтронов ( $q = (2 \sin \theta) / \lambda$  — модуль дифракционного вектора): 1 — диффузное рассеяние полностью неупорядоченным ( $\alpha_j = 0$ ) твердым раствором обусловлено только фоном Лауэ; 2 — интенсивность диффузного рассеяния в случае ближнего расслоения ( $\alpha_j > 0$ ); 3 — диффузное рассеяние при ближнем упорядочении ( $\alpha_j < 0$ )

множитель  $\exp(i2\pi \mathbf{q} \mathbf{R}_j) = \cos[4\pi R_j(\sin \theta) / \lambda] = 1$ . С увеличением  $\theta$  и  $R_j$  экспоненциальный множитель быстро уменьшается до отрицательных значений и вновь возрастает; однако с ростом  $R_j$  параметр ближнего порядка  $\alpha_j$  стремится к нулю, поэтому вклад в интенсивность диффузного рассеяния по абсолютной величине уменьшается (рис. 4.8, кривая 2). Если ближнее окружение атомов данного сорта образуют преимущественно атомы другого сорта ( $\alpha_j < 0$ ), то вклад ближнего порядка в интенсивность  $I_D$  будет противоположен по знаку вкладу, возникающему при  $\alpha_j > 0$ . Характер изменения  $I_D$  при ближнем упорядочении ( $\alpha_j < 0$ ) показан на рис. 4.8 (кривая 3).

Для поликристаллов интенсивность диффузного рассеяния, обусловленная ближним порядком, описывается выражением, аналогичным (4.60) и имеющим вид

$$I_{\text{DSRO}}(\mathbf{q}) = y(1-y)(f_A - f_B)^2 N \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j z_j \frac{\sin(2\pi q R_j)}{2\pi q R_j}. \quad (4.61)$$

Интенсивность лауэвского фона  $I_{\text{DL}}$  для поликристаллического бинарного твердого раствора описывается формулой (4.56).

Кривые диффузного рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов позволяют найти параметры ближнего порядка  $\alpha_j$ . Для удобства расчетов обычно рассматривается функция

$$Q(q) = \frac{I_{\text{DSRO}} + I_{\text{DL}}}{y(1-y)(f_A - f_B)^2 N} - 1 = \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j z_j \frac{\sin(2\pi q R_j)}{2\pi q R_j}. \quad (4.62)$$

Из соотношения (4.62) следует, что виды паразитного рассеяния, включая диффузное рассеяние на статических смещениях, исключены.

Простейшим способом определения параметров  $\alpha_j$  по измеренным значениям  $Q(q)$  является использование метода наименьших квадратов, т. е. решение системы уравнений, связывающих неизвестные  $x_j = \alpha_j z_j$  с заданными значениями  $R_j$  и  $Q(q_j)$ , где  $q_j = |\mathbf{q}_j|$  — значения дифракционного вектора во всех измеренных точках кривой  $Q(q)$ .



Другой метод расчета  $\alpha_j$  сводится к фурье-преобразованию функции  $Q(q)$ . Введем в рассмотрение функцию радиального распределения  $U(R)$ , описывающую отклонение концентрации атома сорта В в какой-либо координационной сфере атома А от концентрации атомов сорта В в этой же координационной сфере при статистическом распределении. Это отклонение  $\Delta n_j$  равно

$$\Delta n_j = \int_{R_j-\delta}^{R_j+\delta} U(R) dR. \quad (4.63)$$

С другой стороны,  $\Delta n_j = \alpha_j z_j$ ; поэтому

$$\alpha_j z_j = \int_{R_j-\delta}^{R_j+\delta} U(R) dR. \quad (4.64)$$

Подставим (4.64) в (4.62) и рассмотрим функцию  $qQ(q)$ , одновременно переходя от суммирования к интегрированию:

$$2\pi qQ(q) = \int_0^{\infty} (U(R)/R) \sin(2\pi qR) dR. \quad (4.65)$$

В результате фурье-преобразования получим некоторую функцию  $f(R)$ :

$$(2/\pi)f(R) = U(R)/R = 2\pi \int_0^{\infty} qQ(q) \sin(2\pi qR) dq, \quad (4.66)$$

откуда

$$U(R) = (2R/\pi)f(R). \quad (4.67)$$

Учитывая (4.64), получим

$$\alpha_j z_j = (2R_j/\pi) \int_{R_j-\delta}^{R_j+\delta} f(R) dR. \quad (4.68)$$

Таким образом, вычисление параметров ближнего порядка этим методом сводится к следующему: по измеренным значениям  $Q(q)$  строится кривая  $U(R)$ , площадь под которой вблизи значений  $R_j$ , в соответствии с (4.68), дает значения  $\alpha_j z_j$ . Ясно, что кривая  $U(R)$  должна иметь максимумы только вблизи  $R_j$ . Недостатком этого метода является то, что невозможно разделить максимумы с близкими значениями радиусов  $R_j$  и  $R_{j+1}$  соседних координационных сфер и вычислить соответствующие им параметры ближнего порядка  $\alpha_j$  и  $\alpha_{j+1}$ .

#### § 4.4. Диффузное рассеяние и кластерная модель ближнего порядка замещения

Преимущественное окружение атомов данного сорта атомами вполне определенного сорта в неупорядоченном твердом растворе, т.е. отклонение от статистического распределения атомов по узлам кристаллической решетки является ближним порядком. На дифракционных картинах наличие ближнего порядка приводит

к появлению трехмерных областей диффузного рассеяния в обратном пространстве. Наряду с ближним порядком замещения может существовать ближний порядок смещения, связанный с различными смещениями атомов из положений, соответствующих некоторой «средней» решетке. Даже наличие тепловых колебаний, т.е. динамических смещений, ведет к появлению такой составляющей диффузного рассеяния как тепловое дебаевское рассеяние. Но в кристаллах с беспорядком замещения из-за различий в размере атомов разного сорта возникают и статические смещения. Они приводят к модуляции диффузного рассеяния.

В состоянии ближнего порядка интенсивность диффузного рассеяния характеризуется трехмерным распределением. В общем случае максимумы интенсивности располагаются в строго определенных кристаллографических позициях. Например, в ГЦК твердых растворах эти максимумы расположены в областях обратного пространства с координатами типа  $(1\ 0\ 0)$ ,  $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ ,  $(1\ 1/2\ 0)$  и т.д. [40].

По мере перехода в упорядоченное состояние интенсивность диффузного рассеяния постепенно концентрируется в позициях, соответствующих сверхструктурным отражениям. Состояние кристалла при температуре, которая немного выше температуры перехода беспорядок–порядок, т.е. состояние, когда в расположении атомов имеется ближний порядок, но дальний порядок еще не возник, рассматривается как переходное [40–46]. Переходное состояние характеризуется наличием на дифракционной картине хорошо определенных контуров диффузной интенсивности. Такое состояние упорядочивающегося твердого раствора или нестехиометрического соединения можно описать с помощью кластерной модели [40], развитой Р. де Риддером в работах [41–44]. Впервые эта модель была предложена в работе [47] для объяснения распределения интенсивности диффузного рассеяния в соединении  $\text{LiFeO}_2$  с ближним порядком замещения. М. Соваж и Е. Парте [46] успешно применили эту модель для анализа ближнего порядка замещения в упорядочивающихся нестехиометрических карбидах и нитридах  $\text{MX}_y$ .

Согласно работе [42], геометрическое место  $f(\mathbf{g})$  контуров диффузной интенсивности коррелирует с существованием в кристалле сравнительно небольших полиэдрических кластеров определенного типа, имеющих одну или несколько конфигураций. Под типом кластера понимается число узлов решетки, входящих в кластер, и их пространственное расположение. Конфигурация кластера определяется тем, сколько атомов разного сорта А и В в случае твердого раствора  $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$  или атомов внедрения Х и вакансий  $\square$  в случае нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  ( $\text{MX}_y\square_{1-y}$ ) и в каком порядке друг относительно друга размещено на узлах кластера (см. также разделы 8.4 и 9.3). В общем случае тип кластера и его конфигурация определяются симметрией кристаллической решетки и составом  $y$  упорядочивающегося кристалла. По мере упорядочения, т.е. перехода из неупорядоченного в упорядоченное состояние, происходит перераспределение атомов по узлам решетки и некоторые из возможных типов и конфигураций кластеров становятся преобладающими. В результате этого интенсивность диффузного рассеяния в некоторых местах трехмерной обратной решетки усиливается таким образом, что на дифракционной картине появляются контуры диффузной интенсивности (плоские сечения трехмерного распределения диффузной интенсивности). На окончательной стадии упорядочения вся интенсивность диффузного рассеяния концентрируется в сверхструктурных отражениях. Если в упорядоченном кристалле имеются кластеры нескольких типов или конфигураций, то в этом случае позиции сверхструктурных отражений совпадают с местами взаимного пересечения областей диффузного рассеяния, связанных с разными кластерами.

Пусть

$$f(\mathbf{g}) = 0, \quad (4.69)$$

где  $\mathbf{g}$  — вектор обратной решетки, есть уравнение, которое описывает геометрическое положение контуров области диффузного рассеяния в обратной решетке. Поскольку интенсивность диффузного рассеяния должна обладать трансляционной симметрией обратной решетки, то уравнение (4.69) можно представить как сумму Фурье:

$$f(\mathbf{g}) = \sum_k \omega_k \exp(-i2\pi \mathbf{g} \mathbf{r}_k) = 0, \quad (4.70)$$

где  $\mathbf{r}_k$  — векторы решетки и  $\omega_k$  — коэффициенты Фурье. Если интенсивность диффузного рассеяния локализована внутри контура, описываемого уравнением (4.69), то  $f(\mathbf{g})$  связана с амплитудой  $F_D(\mathbf{g})$  диффузного рассеяния тождеством

$$f(\mathbf{g})F_D(\mathbf{g}) \equiv 0. \quad (4.71)$$

Это тождество означает, что амплитуда и интенсивность,  $I_D(\mathbf{g}) = |F_D(\mathbf{g})|^2$ , диффузного рассеяния могут отличаться от нуля только вдоль контура, определяемого уравнением (4.69). Согласно работам [43, 44] для бинарного твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  амплитуду диффузного рассеяния можно представить как

$$F_D(\mathbf{g}) = [f_A(\mathbf{g}) - f_B(\mathbf{g})] \sum_j \sigma_j \exp(i2\pi \mathbf{g} \mathbf{r}_j), \quad (4.72)$$

где  $\sigma_j$  — скалярный оператор заполнения ( $\sigma_j = -(1 - y)$ , если узел  $j$  занят атомом сорта А, и  $\sigma_j = y$ , если узел  $j$  занят атомом сорта В). С учетом тождества (4.71) и явного вида амплитуды  $F_D(\mathbf{g})$  (4.72) для всех узлов  $j$  можно получить систему однородных линейных уравнений

$$\sum_k \omega_k \sigma_{j+k} = 0. \quad (4.73)$$

Соотношение вида (4.73) описывает строение кластера, положение узлов которого задается векторами  $(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_k)$ , где  $k = 0, 1, 2 \dots$  В идеальном случае оно справедливо для всех полиэдрических кластеров, определяемых векторами  $\mathbf{r}_k$ . Наиболее простая интерпретация кластерного соотношения соответствует случаю, когда в (4.73) все коэффициенты  $\omega_k = 1$  и  $\sum_k \sigma_{j+k} = 0$ . Это означает, что все рассматриваемые кластеры должны иметь одинаковый состав, совпадающий со средним составом кристалла. Однако в действительности кластерное соотношение (4.73) несколько отличается от нуля, так как в реальной структуре оно, будучи выполнено для некоторого произвольно выбранного кластера, окажется невыполнимым для соседнего кластера. Наименьшие отклонения от нуля дают кластеры, вероятность существования которых в рассматриваемой структуре наиболее велика и именно для них интенсивность диффузного рассеяния будет локализована в геометрической области, определяемой выражением (4.69). Из отмеченного ясно, что кластерная модель [40–44] не может полностью описать упорядоченное состояние.

Реальное использование приближенной кластерной модели переходного состояния сводится, как правило, к моделированию поверхности диффузной интенсивности тем или иным кластером, расчету формы сечений модельной поверхности различными плоскостями и сравнению полученных сечений с экспериментально наблюдаемыми дифракционными картинками, на которых присутствуют максимумы распределения диффузной интенсивности. При моделировании поверхности диффузного рассеяния кластером, включающим  $n$  узлов, функция  $f(\mathbf{g})$  определяется как экспоненциальная

сумма по всем узлам кластера:

$$f(\mathbf{g}) = \sum_{j=1}^n \exp[i2\pi(h_j + k_j + l_j)] = 0. \quad (4.74)$$

В качестве естественных кластеров, которые соответствуют геометрии ГЦК решетки и позволяют моделировать контуры диффузной интенсивности для соединений с упорядочивающейся ГЦК решеткой, можно использовать тетраэдр из четырех узлов, октаэдр из шести узлов и куб из восьми узлов (рис. 4.9). Узлы октаэдра

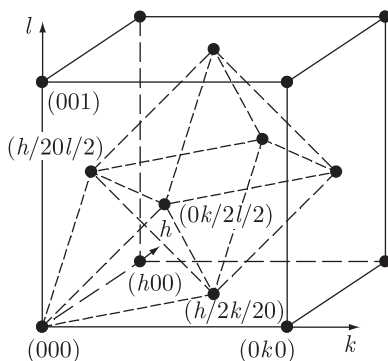


Рис. 4.9. Типы кластеров в ГЦК решетке: тетраэдр из четырех узлов, октаэдр из шести узлов и куб из восьми узлов

имеют координаты  $(h/2 \ 0 \ l/2)$ ,  $(h/2 \ k/2 \ 0)$ ,  $(0 \ k/2 \ l/2)$ ,  $(h/2 \ k \ l/2)$ ,  $(h/2 \ k/2 \ l)$  и  $(h \ k/2 \ l/2)$ . В соответствии с (4.74) и координатами узлов октаэдра получим экспоненциальную форму уравнения, описывающего контур области диффузного рассеяния для октаэдрического кластера:

$$f(\mathbf{g}) = \exp[i\pi(h + l)] + \exp[i\pi(h + k)] + \exp[i\pi(k + l)] + \exp[i\pi(h + 2k + l)] + \exp[i\pi(h + k + 2l)] + \exp[i\pi(2h + k + l)] = 0. \quad (4.75)$$

В тригонометрической форме (4.75) можно представить как

$$f(\mathbf{g}) = \cos \pi(h + l) + \cos \pi(h + k) + \cos \pi(k + l) + \cos \pi(h + 2k + l) + \cos \pi(h + k + 2l) + \cos \pi(2h + k + l) = 2[\cos \pi(h + k + l)] \cos \pi h + 2[\cos \pi(h + k + l)] \cos \pi k + 2[\cos \pi(h + k + l)] \cos \pi l = 0,$$

откуда получаем уравнение (4.75) в окончательной тригонометрической форме:

$$\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l = 0. \quad (4.76)$$

Узлы кубического кластера имеют координаты  $(000)$ ,  $(h00)$ ,  $(0k0)$ ,  $(00l)$ ,  $(hk0)$ ,  $(h0l)$ ,  $(0kl)$  и  $(hkl)$  (см. рис. 4.9), в соответствии с чем уравнение, описывающее контур области диффузного рассеяния, имеет следующую экспоненциальную форму:

$$f(\mathbf{g}) = 1 + \exp(i2\pi h) + \exp(i2\pi k) + \exp(i2\pi l) + \exp[i(2\pi(h + k))] + \exp[i(2\pi(h + l))] + \exp[i(2\pi(k + l))] + \exp[i2\pi(h + k + l)] = 0, \quad (4.77)$$

или тригонометрическую форму

$$f(\mathbf{g}) = 1 + \cos 2\pi h + \cos 2\pi k + \cos 2\pi l + \cos 2\pi(h+k) + \cos 2\pi(h+l) + \\ + \cos 2\pi(k+l) + \cos 2\pi(h+k+l) = 2[\cos \pi(h+k+l)][\cos \pi(h+k+l) + \\ + \cos \pi(h+k-l) + \cos \pi(h-k+l) + \cos \pi(h-k-l)] = 0,$$

откуда

$$\cos \pi(h+k+l) + \cos \pi(h+k-l) + \cos \pi(h-k+l) + \cos \pi(h-k-l) = \\ = 2[\cos \pi(h+k)] \cos \pi l + 2[\cos \pi(h-k)] \cos \pi l = 4 \cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l = 0.$$

В результате для кубического кластера уравнение, описывающее контур области диффузного рассеяния, имеет следующую тригонометрическую форму:

$$\cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l = 0. \quad (4.78)$$

Для тетраэдрического кластера (рис. 4.9) с узлами  $(0\ 0\ 0)$ ,  $(h/2\ k/2\ 0)$ ,  $(h/2\ 0\ l/2)$  и  $(0\ k/2\ l/2)$

$$f(\mathbf{g}) = 1 + \exp[i\pi(h+k)] + \exp[i\pi(h+l)] + \exp[i\pi(k+l)]. \quad (4.79)$$

Тетраэдрический кластер был использован в работе [43] для анализа экспериментальных результатов [48] по дифракции электронов в монооксиде титана. Поверхность области диффузного рассеяния в монооксиде титана  $\text{TiO}_y$  ( $1,00 \leq y \leq 1,25$ ) авторы работы [43] описали функцией

$$f(\mathbf{g}) \times f^*(\mathbf{g}) - C = 0, \quad (4.80)$$

где  $f(\mathbf{g})$  описывается формулой (4.79),  $f^*(\mathbf{g})$  — комплексно сопряженная функция,  $C$  — численный параметр, по величине близкий к 1 и слабо зависящий от состава монооксида титана. Можно показать, что после стандартных преобразований уравнение (4.80) сводится к тригонометрической форме

$$[4 \cos(\pi h/2) \cos(\pi k/2) \cos(\pi l/2)]^2 + [4 \sin(\pi h/2) \sin(\pi k/2) \sin(\pi l/2)]^2 - C = 0, \quad (4.81a)$$

или

$$\cos \pi h \cos \pi k + \cos \pi h \cos \pi l + \cos \pi k \cos \pi l + (1 - C/4) = 0. \quad (4.81b)$$

В уравнениях (4.75)–(4.79) и (4.81a), (4.81b), описывающих положение контура диффузного рассеяния, индексы  $h$ ,  $k$ ,  $l$  есть координаты в обратной решетке.

Впервые контуры диффузного рассеяния для нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  (монооксида титана, карбидов ванадия и ниобия и нитрида титана) наблюдали Дж. Кастлес, Дж. Каули и А. Спарго [48] и Дж. Биллингем, П. Белл и М. Левис [45] на дифракционных картинах, полученных электронной дифракцией. Анализ экспериментальных результатов [45] по диффузному рассеянию электронов упорядочиваемыми карбидами ванадия, ниобия и тантала и нитридом титана, выполненный авторами [46], показал, что более точное описание формы области диффузного рассеяния достигается при использовании функции

$$(\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l) - C \cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l = 0, \quad (4.82)$$

объединяющей уравнения (4.76) и (4.78). Параметр  $C$  в (4.82) зависит от природы и состава рассматриваемого соединения  $\text{MX}_y$  и меняется в пределах от 0 до 3. Для сложных литиевых оксидов (например,  $\text{LiFeO}_2$ ) параметр  $C$  в (4.82) составляет от 6 до 10 [43]. Легко понять, что описание поверхности диффузного рассеяния

функцией (4.82) фактически означает использование в качестве модельного кластера элементарной ячейки ГЦК решетки.

Вид распределения интенсивности диффузного рассеяния для ГЦК решетки, описываемого уравнением (4.82) при  $C = 3$ , показан на рис. 4.10. Видно, что мо-

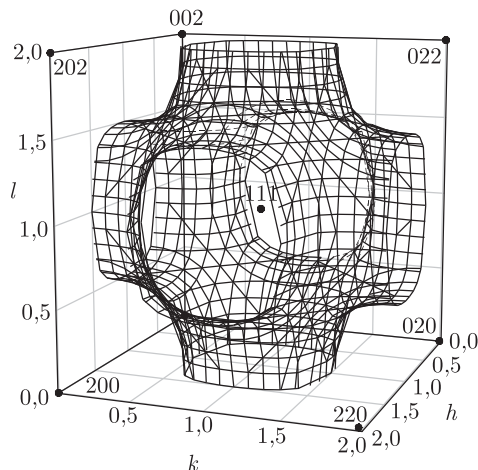


Рис. 4.10. Схема распределения контуров диффузной интенсивности в обратной решетке ГЦК кристалла, соответствующая модели (4.82), и положения узлов (●) обратной решетки

дельная поверхность диффузного рассеяния напоминает поверхность Ферми простых металлов. Впервые вопрос о корреляции между диффузным рассеянием и топологией поверхности Ферми был поставлен в работе [48]. Несколько позже на это обратили внимание авторы работы [46], построившие трехмерную модель поверхности диффузного рассеяния в обратной решетке ГЦК кристалла на основе экспериментальных данных [45] по электронной дифракции; они отметили, что поверхность диффузного рассеяния по форме очень близка к теоретической поверхности Ферми кубических металлов [49], имеющих по одному электрону на атом.

Рассмотрим, каков вид сечения контура диффузного рассеяния плоскостью (001) обратной решетки упорядочивающегося ГЦК кристалла. Пусть контур диффузного рассеяния описывается функцией (4.82). Для сечения плоскостями семейства (001) в формуле (4.82)  $l$  есть целое число, поэтому  $\cos \pi l \equiv \pm 1$ . Для нечетных  $l$  уравнение (4.82) приобретает вид

$$\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l - C \cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l = \\ = \cos \pi h + \cos \pi k - 1 + C \cos \pi h \cos \pi k = 0, \quad (4.83)$$

откуда  $[\cos \pi k(1 + C \cos \pi h)] = (1 - \cos \pi h)$  и

$$k = \pm \frac{1}{\pi} \left\{ \arccos \left[ \frac{1 - \cos \pi h}{1 + C \cos \pi h} \right] \right\} + 2m, \quad (4.84)$$

где  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$  — коэффициент, являющийся целым числом и учитывающий периодичность обратной тригонометрической функции. В частном случае, когда  $C = 0$ , получим сечение контура диффузного рассеяния (4.76) плоскостью (001):

$$k = \pm [\arccos(1 - \cos \pi h)] / \pi + 2m. \quad (4.85)$$

Из рис. 4.10 легко понять, что при нечетных  $l = 2n - 1$  и четных  $l = 2n$  значениях  $l$  сечения контура диффузного рассеяния плоскостями семейства  $(00l)$  имеют одинаковую форму, но смещены друг относительно друга на вектор  $\{110\}$ . Рассчитанные по уравнениям (4.84) и (4.85) сечения контуров диффузного рассеяния, соответствующих модели (4.82), плоскостью  $(001)$  обратной решетки показаны на рис. 4.11.

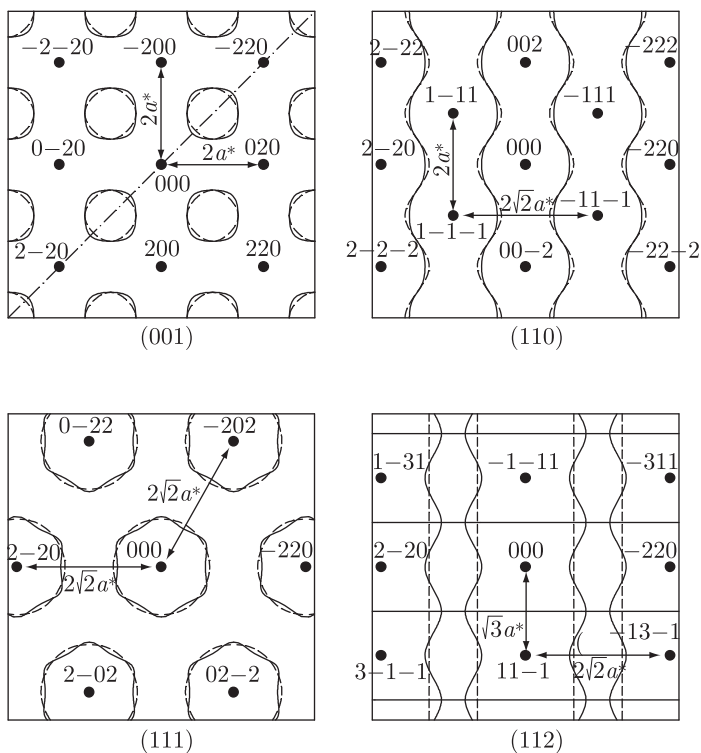


Рис. 4.11. Сечения поверхности диффузного рассеяния, описанной уравнением (4.82), плоскостями  $(001)$ ,  $(110)$ ,  $(111)$  и  $(112)$  обратной решетки ГЦК кристалла. Пунктир — сечения поверхности при  $C = 0$ , сплошная линия — сечения поверхности при  $C = 3$ . В сечении  $(112)$  горизонтальные линии контура существуют при любых значениях параметра  $C$

Аналогично можно получить сечения контура диффузного рассеяния другими плоскостями обратной решетки. Например, при сечении контура плоскостью  $(110)$  нужно найти решение уравнения (4.82) при условии, что  $h + k = 2n$ , где  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ . Ясно, что в этом случае  $\cos \pi k = \cos(2\pi n - \pi h) \equiv \cos \pi h$ , поэтому уравнение (4.82) принимает вид

$$\begin{aligned} \cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l - C \cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l = \\ = 2 \cos \pi h + \cos \pi l - C \cos^2 \pi h \cos \pi l = 0, \end{aligned} \quad (4.86)$$

откуда

$$h_{1,2} = \pm \frac{1}{\pi} \left\{ \arccos \left[ \frac{2 \pm \sqrt{4 + 4C \cos^2 \pi l}}{2C \cos \pi l} \right] \right\} + 2m, \quad (4.87)$$



или

$$l = \pm \frac{1}{\pi} \left\{ \arccos \left[ -\frac{2 \cos \pi h}{1 - C \cos^2 \pi h} \right] \right\} + 2m. \quad (4.88)$$

Если  $C = 0$ , то решая уравнение (4.76), получим

$$l = \pm [\arccos(-2 \cos \pi h)]/\pi + 2m. \quad (4.89)$$

Сечения поверхностей диффузного рассеяния (4.76) и (4.82) плоскостью (110) обратной решетки, рассчитанные по уравнениям (4.87), (4.89), показаны на рис. 4.11.

Определение сечения контура диффузного рассеяния плоскостью (111), проходящей через начало координат, сводится к решению уравнения (4.82) при условии  $(h + k + l) = 0$ . Решение выглядит довольно громоздко:

$$h_{1,2} = \pm [\arccos(Y_{1,2})]/\pi - l/2 + 2m, \quad k_{1,2} = -(h_{1,2} + l), \quad (4.90)$$

где

$$Y_{1,2} = \frac{2 \cos(\pi l/2) \pm \sqrt{4 \cos^2(\pi l/2) - 4C[(C/2) \cos \pi l - (C/2) - 1] \cos^2 \pi l}}{2C \cos \pi l}.$$

Если  $C = 0$ , то сечение контура плоскостью (111) описывается следующими уравнениями:

$$h = \pm \frac{1}{\pi} \left\{ \arccos \left[ -\frac{\cos \pi l}{2 \cos(\pi l/2)} \right] \right\} - l/2 + 2m, \quad k = -(h + l). \quad (4.91)$$

Сечения контуров диффузного рассеяния плоскостью (111) обратной решетки, рассчитанные по уравнениям (4.90), (4.91), показаны на рис. 4.11.

В заключение рассмотрим сечение контура диффузного рассеяния плоскостью (112). В этом случае уравнение (4.82) при условии  $(h + k + 2l) = 0$  имеет два решения:

$$h_{1,2} = \pm \frac{1}{\pi} \left\{ \arccos \left[ \frac{1}{C} \pm \sqrt{(2 + 2C + C^2 - C^2 \cos 2\pi l)/2C^2} \right] \right\} - l + 2m, \\ k_{1,2} = -(h_{1,2} + 2l) \quad (4.92)$$

и

$$l = \pm 1/2 + 2m. \quad (4.93)$$

При  $C = 0$  уравнение (4.82) преобразуется в (4.76); в этом случае первое решение имеет вид

$$h = \pm 2/3 - l + 2m, \quad k = -(h + 2l), \quad (4.94)$$

а второе сохраняется:

$$l = \pm 1/2 + 2m. \quad (4.95)$$

Сечения контуров диффузного рассеяния плоскостью (112) обратной решетки, рассчитанные по уравнениям (4.92)–(4.95) для  $C = 0$  и  $C = 3$ , показаны на рис. 4.11. Напомним, что в формулах (4.84)–(4.95) коэффициент  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$  учитывает периодичность обратной тригонометрической функции.

Согласно работе [46], параметр  $C$  формулы (4.82), определяющий форму контуров диффузного рассеяния, можно определить из экспериментальной картины диффузного рассеяния как

$$C = (1 + 2 \cos 2\pi F)/(3 \cos^2 2\pi F), \quad (4.96)$$

где  $F = [D_{(000-220)} - D_{\text{diff}}]/2D_{(000-220)}$ ,  $D_{(000-220)}$  — расстояние между структурными отражениями (000) и (220),  $D_{\text{diff}}$  — расстояние между диффузными полосами, расположенными между отражениями (000) и (220).

Модель переходного состояния была успешно использована для анализа диффузного рассеяния, обнаруженного при электронно-микроскопическом исследовании сложного литиевого оксида  $\text{LiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$  с замещением атомов железа и никеля [50]. Это соединение имеет кубическую структуру типа  $B1$ . Электронная дифракция на образцах  $\text{LiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$  в сечениях (110) и (111) наряду со структурными отражениями решетки  $B1$  выявила периодические криволинейные диффузные эффекты, характерные для ближнего порядка типа замещения в упорядочивающихся твердых растворах. Для моделирования распределения диффузного рассеяния в обратном пространстве авторы работы [50] использовали октаэдрический кластер и описывали поверхность диффузного рассеяния функцией (4.76). Анализ перераспределения диффузной интенсивности, выполненный с учетом возможных типов ближнего порядка, позволил сделать вывод о том, что наблюдаемый в  $\text{LiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$  ближний порядок предшествует формированию ромбоэдрической (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) сверхструктуры.

Одной из последних работ, в которых электронная дифракция использована для изучения ближнего порядка в нестехиометрических соединениях, является исследование нитрида циркония  $\text{ZrN}_y$  [51]. Образец  $\text{ZrN}_y$  в форме диска диаметром 3 мм был получен отжигом фольги толщиной 50 мкм из  $\alpha\text{-Zr}$  в ампуле, заполненной высокочистым азотом, в течение 2 час при температуре 1470 К. Затем в течение 10 час при той же температуре, но в атмосфере  $\text{Ar}$  был проведен гомогенизирующий отжиг фольги, после чего ампула с образцом была закалена в воде. Далее толщина образца была уменьшена с 50 до 15 мкм с помощью электролитического травления и ионной бомбардировки. Содержание азота в азотированной фольге составляло 31,9 ат.%, при этом образец был двухфазным и наряду с кубическим (со структурой  $B1$ ) нитридом  $\text{ZrN}_y$  содержал  $\alpha\text{-Zr}$ . Отсюда ясно, что точный химический состав нитрида циркония, изученного авторами [51], и концентрация структурных вакансий в подрешетке азота этого нитрида не известны. Поскольку образец был двухфазным, то состав нитрида циркония, скорее всего, был близок к нижней границе области гомогенности, т.е.  $\text{ZrN}_{0.5-0.6}$ . Для исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEOL 2000FXII с рабочим напряжением 200 кэВ) были выбраны те участки фольги, где содержался нитрид циркония. Электронная дифракция была получена при разных ориентациях образца; для того, чтобы обнаружить слабые отражения, время экспозиции было достаточно большим и составляло от 90 до 180 с.

В работе [51] показаны картины распределения интенсивности диффузного рассеяния в четырех сечениях обратной решетки ГЦК кристалла: (001), (011), (111) и (112). Форма контуров диффузной интенсивности [51] для нитрида  $\text{ZrN}_y$  соответствует модели (4.82). Оценка параметра  $C$  по формуле (4.96) дала величину  $C = 0,45$ , близкую к найденной ранее [46] для нитрида титана  $\text{TiN}$ . Наряду с контурами диффузной интенсивности, соответствующими модели (4.82), авторы работы [51] в сечении (001) обнаружили максимумы диффузной интенсивности в позиции  $(1\ 1/2\ 0)$  и эквивалентных ей позициях. Заметим, что сверхструктурный вектор  $[1\ 1/2\ 0]$  принадлежит звезде  $\{\mathbf{k}_8\}$  зоны Бриллюэна ГЦК решетки (см. п. 2.2). Ранее максимумы диффузной интенсивности в таких позициях наблюдали для твердого раствора  $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$  [52, 53] с упорядочением в металлической подрешетке по типу  $\text{Ti}_4\text{Mo}$ , а в кубических монокарбидах или моонитридах  $\text{MX}_y$  таких максимумов диффузного рассеяния экспериментально не обнаруживали. Согласно работе [51], появление в нитриде  $\text{ZrN}_y$  максимумов диффузной интенсивности в позициях  $(1\ 1/2\ 0)$  может быть обусловлено упорядочением по тетрагональному типу  $\text{M}_2\text{X}$

(пр. гр.  $I4_1/amd$ ) или  $M_4X_3$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Действительно, в канал перехода беспорядок–порядок, связанного с образованием этих сверхструктур, входят лучи звезды  $\{\mathbf{k}_8\}$  (см. разделы 5.4.1 и 5.4.3), которой принадлежит сверхструктурный вектор  $[1\ 1/2\ 0]$ . Исходя из возможного состава нитрида циркония и отсутствия максимумов интенсивности в позициях  $(1\ 0\ 0)$ , которые должны присутствовать при тетрагональном упорядочении типа  $M_4X_3$ , в изученном [51] нитриде  $ZrN_y$  более вероятно упорядочение по типу  $M_2X$  (пр. гр.  $I4_1/amd$ ). Таким образом, авторы работы [51] фактически предположили, что максимумы интенсивности, наблюдаемые в позициях типа  $(1\ 1/2\ 0)$ , являются сверхструктурными отражениями с малой интенсивностью и соответствуют упорядоченной фазе с малой степенью дальнего порядка (заметим, что в статье [51] такой явной формулировки нет).

Для выяснения того, связаны или нет наблюдаемые в нитриде  $ZrN_y$  максимумы интенсивности  $(1\ 1/2\ 0)$  с упорядочением атомов N и азотных вакансий, исследуемый образец непосредственно в микроскопе был подвергнут электронной бомбардировке. Оказалось, что облучение электронами с энергией 200 кэВ в течение 600 с приводит к ослаблению, а в течение 3000 с — к полному исчезновению диффузного рассеяния в позициях  $(1\ 1/2\ 0)$ . По мнению [51], наблюдаемое разупорядочение не является следствием разогрева образца, так как нитрид  $ZrN_y$  обладает высокой теплопроводностью и его нагрев электронным пучком не превышает нескольких градусов, т.е. пренебрежимо мал. Более вероятной причиной разупорядочения авторы работы [51] считают смещение атомов азота в результате столкновения с высокоэнергетическими электронами. Максимальную энергию  $E_t^{\max}$ , которую облучающие электроны передают атомам вещества, можно оценить по формуле [54], описывающей упругое столкновение частиц с учетом релятивистских эффектов:

$$E_t^{\max} = \frac{2E(E + 2mc^2)}{Mc^2}, \quad (4.97)$$

где  $E$  — энергия облучающих электронов,  $m$  — масса электрона,  $M$  — масса облучаемого атома,  $c$  — скорость света. Смещения атомов возникают, если энергия передачи  $E_t^{\max}$  больше, чем порог смещения  $T_d$  (см. также п. 11.3.1). Порог смещения есть наименьшая энергия, которая достаточна для смещения атома из его позиции в кристаллической решетке. Из (4.97) следует, что для электронов с энергией  $E = 200$  кэВ максимальные энергии  $E_t^{\max}$ , передаваемые атомам Zr и N в нитриде  $ZrN_y$ , равны 5,7 и 37,4 эВ, соответственно (в работе [51] ошибочно указано, что для атомов азота  $E_t^{\max} = 17,2$  эВ). Авторы работы [51] предположили, что порог смещения атома N в нитриде  $ZrN_y$  по величине близок к порогу смещения атома углерода C в карбиде ванадия  $V_6C_5$  ( $VC_{0,83}$ ), равному 5,4 эВ [55]. С учетом этого для атомов N в нитриде циркония  $E_t^{\max} > T_d$ . Заметим, что эта оценка порога смещения атомов азота в нитриде  $ZrN_y$  является, по-видимому, наименьшей и, возможно, заниженной. Действительно, если согласно [53] в монокарбидах переходных металлов порог смещения атомов углерода  $T_d^C$  составляет около 5 эВ, то авторы работы [56] для карбидов  $TiC_{0,97}$  и  $TaC_{0,99}$  оценили  $T_d^C$  как 4–16 эВ, а исследование [57] показало, что в карбиде тантала  $TaC_{0,99}$  порог смещения  $T_d^C = (23,2 \pm 1,1)$  эВ.

Порог смещения металлических атомов в монокарбидах и мононитридах переходных металлов по оценкам [53, 55–59] составляет 20–50 эВ (в карбиде тантала  $T_d^{Ta} = 42$  эВ [58], в нитриде урана  $T_d^U = (27 \pm 1)$  эВ [59]), т.е. в общем случае  $T_d^M$  больше, чем порог смещения неметаллических атомов внедрения. Полагая, что для нитрида циркония  $E_t^{\max} > T_d$ , авторы работы [51] заключили, что исчезновение максимумов интенсивности в позициях  $(1\ 1/2\ 0)$  при облучении нитрида циркония электронами с энергией 200 кэВ происходит вследствие разупорядочения, которое

вызвано не разогревом образца электронным пучком, а смещениями атомов азота из их позиций в упорядоченной структуре в результате электронной бомбардировки.

Октаэдрический кластер или кластер в виде ГЦК элементарной ячейки (сочетание октаэдрического и кубического кластеров) используются для моделирования диффузного рассеяния, связанного с ближним порядком замещения, значительно чаще, чем тетраэдрический кластер. Использование тетраэдрического кластера приводит, как уже было отмечено, к описанию поверхности интенсивности диффузного рассеяния функцией (4.81).

Трехмерное распределение интенсивности диффузного рассеяния для ГЦК решетки, описываемое уравнением (4.81) при  $C = 1$ , представлено на рис. 4.12 (для

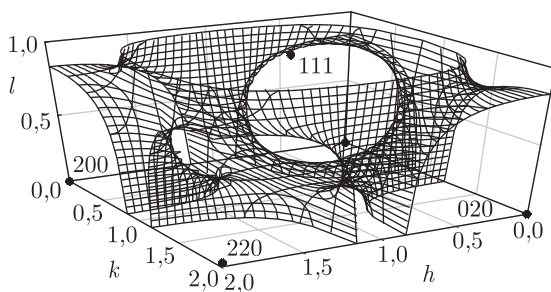


Рис. 4.12. Схема распределения контуров диффузной интенсивности в обратной решетке ГЦК кристалла, соответствующая модели (4.81), и положения узлов (•) обратной решетки (показан фрагмент обратной решетки  $0 \leq h \leq 2$ ,  $0 \leq k \leq 2$ ,  $0 \leq l \leq 1$ )

простоты показан фрагмент обратной решетки в координатах  $0 \leq h \leq 2$ ,  $0 \leq k \leq 2$ ,  $0 \leq l \leq 1$ ). При использовании тетраэдрического кластера модельная поверхность диффузного рассеяния заметно отличается от поверхности, показанной на рис. 4.10 и соответствующей модели (4.82) с кластером в виде кубической элементарной ячейки (при  $C > 0$ ) или октаэдра (при  $C = 0$ ). В первом приближении поверхность (рис. 4.12) можно представить как общую поверхность, образованную пересечением девяти сферических поверхностей (одна сфера в центре и восемь в вершинах куба). Действительно, если в узлы элементарной ячейки ОЦК решетки поместить шары, радиусы которых немного меньше половины периода, то поверхность центрального шара будет пересекаться с поверхностями восьми шаров, занимающих вершины ячейки.

Рассмотрим, каков вид сечения поверхности диффузного рассеяния, описываемой уравнением (4.81), плоскостью (001) обратной решетки упорядочивающегося ГЦК кристалла. Для любого сечения плоскостями семейства (001) величина  $l$  есть целое число, поэтому  $\cos \pi l \equiv \pm 1$ . В этом случае уравнение (4.81б) приобретает вид

$$\cos \pi h \cos \pi k \pm \cos \pi h \pm \cos \pi k + (1 - C/4) = 0, \quad (4.98)$$

откуда

$$k = \pm \frac{1}{\pi} \left\{ \arccos \left[ -1 + \frac{C}{4(1 + \cos \pi h)} \right] \right\} + 2m \quad (\text{если } l \text{ четное}) \quad (4.99a)$$

или

$$k = \pm \frac{1}{\pi} \left\{ \arccos \left[ 1 + \frac{C}{4(\cos \pi h - 1)} \right] \right\} + 2m \quad (\text{если } l \text{ нечетное}), \quad (4.99б)$$

где  $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ . Формулы (4.99 а) и (4.99 б) дают одинаковые по форме, но смещенные друг относительно друга сечения. Действительно, из рис. 4.12 легко видеть, что при четных и нечетных значениях  $l$  сечения контуров рассеяния плоскостями семейства  $(00l)$  имеют одинаковую форму, но смещены на вектор  $110$ . Сечения контуров диффузного рассеяния плоскостью  $(001)$  обратной решетки, рассчитанные по уравнению (4.99 а) при  $C = 1,0$  и  $C = 0,81$ , показаны на рис. 4.13. Как видно,

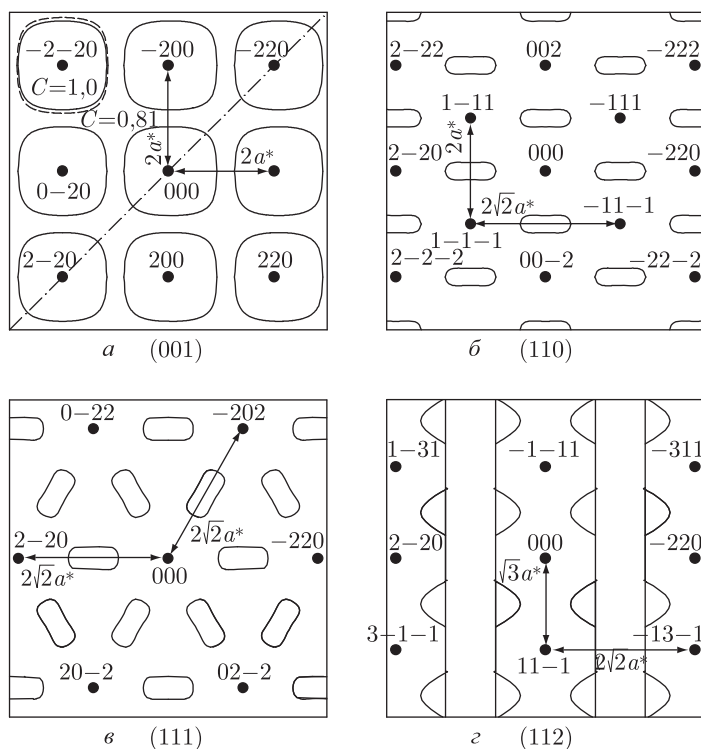


Рис. 4.13. Сечения поверхности диффузного рассеяния, описанной уравнением (4.81) с параметром  $C = 1$ , плоскостями  $(001)$ ,  $(110)$ ,  $(111)$  и  $(112)$  обратной решетки ГЦК кристалла. В сечении  $(001)$  возле узла  $(-2 - 2 0)$  пунктиром показано сечение, рассчитанное для  $C = 0,81$ . Как видно, изменение параметра  $C$  слабо влияет на форму контура диффузного рассеяния

небольшие изменения параметра  $C$  почти не влияют на форму контура.

Сечение поверхности диффузного рассеяния плоскостью  $(110)$  определяется решением уравнения (4.81) при условии, что  $h + k = 2n$ , где  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ . В этом случае  $\cos \pi k = \cos(2\pi n - \pi h) \equiv \cos \pi h$ , с учетом чего уравнение (4.81б) преобразуется к виду

$$\cos^2 \pi h + 2 \cos \pi h \cos \pi l + (1 - C/4) = 0, \quad (4.100)$$

решением которого является функция

$$l = \pm \frac{1}{\pi} \left\{ \arccos \left[ -\frac{\cos^2 \pi h + 1 - C/4}{2 \cos \pi h} \right] \right\} + 2m. \quad (4.101)$$

Сечения контуров диффузного рассеяния плоскостью (110) обратной решетки, рассчитанные по уравнению (4.101) при  $C = 1,0$ , показаны на рис. 4.13.

Уравнение (4.81) описывает поверхность диффузного рассеяния при моделировании функции  $f(\mathbf{g})$  (4.74) тетраэдрическим кластером. Анализ показывает, что для сечений этой поверхности произвольными плоскостями ( $hkl$ ) с  $h, k, l \neq 0$  уравнение (4.81) не имеет аналитического решения. Сечения поверхности диффузного рассеяния (4.81) плоскостями (111) и (112) обратной решетки, полученные численным расчетом при  $C = 1,0$  показаны на рис. 4.13.

Анализ экспериментальных результатов [48] по дифракции электронов в кубическом монооксиде титана  $\text{TiO}_y$  ( $1,00 \leq y \leq 1,25$ ), выполненный в работе [43], показал, что для описания поверхности диффузного рассеяния наряду с тетраэдрическим кластером нужно учитывать объединенный кластер в виде кубической элементарной ячейки. На экспериментальных контурах диффузного рассеяния в некоторых местах наблюдалось локальное усиление интенсивности. Авторы работы [43] показали, что эти локальные максимумы интенсивности соответствуют точкам, где пересекаются сечения поверхностей диффузного рассеяния, описываемых уравнениями (4.81) и (4.82).

Таким образом, экспериментальные исследования ближнего порядка в нестехиометрических соединениях и в твердых растворах показывают, что существует определенное соотношение между топологией поверхности Ферми и распределением интенсивности диффузного рассеяния. Однако функциональная взаимосвязь ближнего порядка с такой фундаментальной характеристикой как поверхность Ферми пока не выяснена. В ряде случаев геометрия диффузного рассеяния может быть описана с помощью достаточно простой структурной модели переходного состояния.

## § 4.5. Ближний порядок в сильно нестехиометрических соединениях

Основными экспериментальными методами изучения ближнего порядка в сильно нестехиометрических соединениях внедрения являются ядерный магнитный резонанс (ЯМР), диффузное рассеяние нейтронов (при изучении распределения атомов внедрения) и рентгеновского излучения (при изучении распределения металлических атомов). Ни один из этих методов не является универсальным по применимости к любым нестехиометрическим соединениям для определения характера распределения атомов всех сортов. В наибольшей степени ограничена применимость к нестехиометрическим соединениям метода ЯМР, причем эти ограничения обусловлены чисто физическими причинами: сигналы магнитного резонанса могут дать только ядра с ненулевым спином  $I$ , обладающие магнитным моментом (ненулевые спины имеют ядра, в которых число протонов, или число нейтронов, или оба эти числа нечетны). По этой причине принципиально возможно ЯМР-исследование нестехиометрических соединений ванадия ( $I = 7/2$  для  $^{51}\text{V}$ ), ниобия ( $I = 9/2$  для  $^{93}\text{Nb}$ ) и тантала ( $I = 7/2$  для  $^{181}\text{Ta}$ ), наиболее распространенные изотопы которых имеют ядра с ненулевым спином,  $I \neq 0$ . Напротив, использование ЯМР для изучения нестехиометрических соединений титана, циркония и гафния невозможно, так как наиболее распространенные изотопы этих металлов ( $^{48}\text{Ti}$ ,  $^{46}\text{Ti}$ ,  $^{92}\text{Zr}$ ,  $^{94}\text{Zr}$ ,  $^{180}\text{Hf}$ ,  $^{176}\text{Hf}$ ,  $^{174}\text{Hf}$ ) имеют ядра, не обладающие магнитным моментом ( $I = 0$ ). Вместе с тем применение ЯМР принципиально возможно при использовании изотопов  $^{49}\text{Ti}$  ( $I = 7/2$ ),  $^{91}\text{Zr}$  ( $I = 5/2$ ) и  $^{179}\text{Hf}$  ( $I = 9/2$ ), однако, насколько нам известно, ЯМР-исследования нестехиометрических соединений этих изотопов до сих пор не проводились. Что касается атомов внедрения (углерод, азот, кислород), то ядра распространенных изотопов  $^{12}\text{C}$



и  $^{16}\text{O}$  имеют нулевой спин и на них нельзя наблюдать магнитный резонанс. Самый распространенный изотоп азота  $^{14}\text{N}$  обладает магнитным моментом ( $I = 1$ ), но до настоящего времени исследования магнитного резонанса ядер  $^{14}\text{N}$  в нестехиометрических соединениях внедрения не проводились. Весьма перспективными можно считать исследования ЯМР ядер изотопа углерода  $^{13}\text{C}$  со спином  $I = 1/2$ , которые могли бы значительно расширить знания о строении нестехиометрических карбидов.

В тех случаях, когда использование метода ЯМР принципиально возможно, его применение для изучения нестехиометрических соединений оказывается достаточно эффективным вследствие высокой чувствительности метода к небольшим изменениям симметрии окружения атомов, на ядрах которых наблюдается резонанс.

#### 4.5.1. ЯМР-исследования ближнего порядка

Метод ЯМР дает возможность определить взаимное расположение атомов внедрения и структурных вакансий в неметаллической подрешетке нестехиометрических соединений, т. е. исследовать ближний порядок в них. С другой стороны, метод ЯМР позволяет выявить некоторые особенности электронного строения нестехиометрических соединений.

Для удобства дальнейшего обсуждения введем некоторые обозначения. Ближайшее окружение атома металла в карбиде  $\text{MC}_y$  или нитриде  $\text{MN}_y$  со структурой  $B1$  включает три координационные сферы (см. рис. 3.6). Первую координационную сферу образуют шесть занятых или вакантных узлов неметаллической подрешетки. Следующая координационная сфера состоит из двенадцати атомов металла. Вторую неметаллическую координационную сферу образуют восемь узлов неметаллической подрешетки. При таком окружении атома металла его позицию удобно обозначать с помощью подстрочного и надстрочного индексов, показывающих число вакансий в первой и второй неметаллических координационных сферах соответственно. Например, позиция атома металла  $\text{M}_0^2$  означает, что его первая координационная сфера комплектна (не содержит вакансий), а во второй неметаллической координационной сфере имеются две вакансии.

Среди нестехиометрических соединений наиболее детально и подробно исследованы соединения ванадия. Авторы работы [60] изучали образцы карбида ванадия  $\text{VC}_y$  ( $y = 0,66, 0,70, 0,80, 0,84$  и  $0,875$ ) во всей области гомогенности кубической фазы. На спектрах ЯМР  $^{51}\text{V}$  в карбидах  $\text{VC}_{0,875}$ ,  $\text{VC}_{0,84}$  и  $\text{VC}_{0,70}$  наблюдались несколько резонансных линий, интенсивность которых менялась с составом  $\text{VC}_y$ . Сравнение общей интенсивности резонансных линий в металлическом ванадии и в его карбидах показало, что ЯМР обнаруживает практически все ядра ванадия в карбиде  $\text{VC}_y$  независимо от состава. Наличие вакансий в углеродной подрешетке карбида  $\text{VC}_y$  заметно сказывается на относительной интенсивности наблюдаемых резонансных линий: при уменьшении содержания углерода интенсивность двух линий быстро уменьшалась, а интенсивность третьей линии увеличивалась; в спектре карбида  $\text{VC}_{0,70}$  появляется еще одна слабая линия.

Авторы работы [60] сопоставили все линии и их сателлиты в спектрах ЯМР  $^{51}\text{V}$  в  $\text{VC}_y$  с позициями атомов ванадия, имеющих определенные конфигурации вакансий в первой координационной сфере. Такая идентификация оказалась возможной благодаря расщеплению сателлитов, центральные линии которых не разделяются. Градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах ванадия, не имеющих вакансий в первой координационной сфере, должен быть значительно меньше, чем при наличии в ближайшем окружении одной или нескольких вакансий. Исходя из этого, наблюдаемые линии были сопоставлены позициям  $V_0$  (без вакансий в первой координационной сфере),  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V_3$ .



В работе [60] было получено соотношение, устанавливающее связь между скачком сдвига Найта  $K$  [61] и числом вакансий  $n$  в ближайшем окружении атома ванадия:

$$K_n - K_{n-1} \approx nK_0, \quad (4.102)$$

где  $K_0 \approx 0,07-0,09$  %, т.е. скачок сдвига Найта пропорционален числу вакансий в первой координационной сфере атома ванадия в  $VC_y$ .

Для выяснения характера распределения вакансий в карбиде ванадия авторы работы [60] сопоставили экспериментально определенное распределение вероятностей  $P(n)$  позиций атомов ванадия со случайным распределением вероятностей, рассчитанным по формуле

$$P(n) = C_6^n (1-y)^n y^{6-n}. \quad (4.103)$$

Оказалось, что для всех исследованных образцов карбида ванадия  $VC_y$  экспериментальное распределение отличается от статистического. Например, при уменьшении содержания углерода вероятность позиций  $V_0$  с комплектным (без вакансий) окружением в первой координационной сфере убывает значительно быстрее, чем при случайном распределении, а позиции  $V_3$  встречаются заметно реже, чем при случайном распределении.

Малое число позиций  $V_3$  и отсутствие позиций атомов ванадия с четырьмя и более вакансиями в первой координационной сфере авторы работы [60] объяснили наличием отталкивания между соседними вакансиями. Таким образом, в соответствии с результатами [60] в карбиде ванадия имеется некоторый ближний порядок.

Спектр ЯМР  $^{51}V$  в карбиде  $VC_{0,875}$  заметно отличался от спектров карбидов ванадия с другим содержанием углерода. В частности, соотношение интенсивностей линий, соответствующих позициям  $V_0$  и  $V_1$ , равно  $1/3$ . Такое соотношение можно объяснить, если предположить, что относительная интенсивность каждой линии пропорциональна относительному числу соответствующих позиций. В этом случае в карбиде  $VC_{0,875}$  три четверти всех атомов ванадия имеют одну вакансию в первой координационной сфере, а остальные атомы ванадия имеют комплектное окружение. Такое распределение вакансий означает наличие сверхструктуры типа  $V_8C_7$  с пространственной группой  $P4_332$  или  $P4_132$  [62]. Однако, по мнению авторов работы [60], эта модель распределения вакансий не вполне точно описывает реальную решетку. Действительно, в такой сверхструктуре с геликоидальным расположением вакансий имеются только позиции  $V_0^1$  и  $V_1^1$ , тогда как изучение сателлитов указывает на существование трех типов позиций  $V_1$ , разделить которые авторы работы [60] не смогли.

Интересные результаты дало исследование методом ЯМР отожженного монокристалла карбида ванадия  $VC_{0,84}$  [63, 64]. Полученные спектры ЯМР  $^{51}V$  в  $VC_{0,84}$  удалось разложить на линии, соответствующие позициям атомов ванадия  $V_0$  и  $V_1$ . Анализ сателлитов позволил разложить интенсивную линию  $V_1$  на линии, соответствующие позициям  $V_1^0$ ,  $V_1^1$  и  $V_1^2$  без вакансий, с одной и с двумя вакансиями во второй координационной сфере. Отношение интенсивностей линий  $V_1^1$  и  $V_1^2$  в полученных спектрах было равно  $2:1$ , поэтому можно полагать, что в изученном карбиде число позиций  $V_1^1$  в два раза больше, чем число позиций  $V_1^2$ . Большая интенсивность линий, соответствующих позициям  $V_1^1$  и  $V_1^2$ , позволила рассматривать их как позиции упорядоченной структуры карбида ванадия.

При изучении карбида  $VC_{0,84}$  методом электронной дифракции авторы работы [63] предложили тригональную симметрию упорядоченного карбида ванадия  $V_6C_5$ . Наличие данных ЯМР по соотношению числа позиций  $V_1^1$  и  $V_1^2$  позволило им описать распределение атомов углерода и вакансий в тригональной элементарной ячейке,

т.е. определить структуру  $V_6C_5$ . Тригональную сверхструктуру  $V_6C_5$  с пространственной группой  $P3_1$  можно представить в виде спиральных цепочек, составленных из квазимолекул  $V_6C_5$  (см. рис. 3.34 б). Наличие слабых линий, соответствующих позициям  $V_0$  и  $V_1^0$ , было объяснено отклонением состава исследованного карбида ванадия  $VC_{0,84}$  от идеального состава упорядоченной фазы  $V_6C_5$  ( $VC_{0,83}$ ). Заметим, что наличие этих линий может быть связано также с отклонением степени дальнего порядка в исследованном образце от максимальной величины.

Попытка получить количественные сведения о ближнем порядке в карбиде  $VC_y$  минимизацией спектров ЯМР  $^{51}V$  была предпринята в работах [65, 66]. Экспериментальные спектры ЯМР  $^{51}V$  карбидов  $VC_{0,75}$ ,  $VC_{0,84}$ ,  $VC_{0,85}$ ,  $VC_{0,86}$ ,  $VC_{0,87}$  аналогичны ранее описанным спектрам [60] и содержат резонансные линии, соответствующие позициям  $V_0$ ,  $V_1$  и  $V_2$ . Исходя из предположения о том, что сложная форма линии в спектре обусловлена наличием в кристалле ядер с разным локальным окружением (разных позиций атомов металла) и интенсивность линии пропорциональна числу позиций данного типа, теоретическую величину интенсивности можно представить в виде

$$I_{th}(\nu) = \sum_i \lambda_i P_i I_i(\nu), \quad (4.104)$$

где  $P_i$  — вероятность кластера с  $i$ -конфигурацией ближайшего окружения резонирующего ядра атомами неметалла;  $\lambda_i$  — мультиплетность  $i$ -конфигурации базисного кластера;  $I_i(\nu)$  — математическая модель идеальной спектральной линии, соответствующей  $i$ -конфигурации ближайшего окружения резонирующего ядра (в работе [65] линии описывали гауссовым распределением; в качестве базисного кластера был выбран октаэдр из шести узлов неметаллической подрешетки с атомом металла в центре). Вероятности  $P_i$  выражали с помощью разложения в ряд по парным и многочастичным параметрам корреляции согласно [35]. Параметры корреляции находили минимизацией функционала типа  $\sum [I_{th}(\nu) - I_{exp}(\nu)]^2$ . В работах [65, 66] минимизация спектров ЯМР  $^{51}V$  карбидов  $VC_y$  была проведена с последовательным учетом параметров корреляции, начиная с парных и вплоть до параметров корреляции шестого порядка. Наилучшее описание спектра было получено при учете парных и тройных корреляций. Учет корреляционных моментов более высоких порядков к существенному изменению спектра не привел.

Согласно полученным результатам, парные корреляции  $\varepsilon_{21}$ , описывающие распределение атомов углерода (или вакансий) на двух соседних узлах октаэдра, расположенных друг относительно друга в первой координационной сфере, отрицательны во всей области гомогенности карбида ванадия. Это означает, что во всей области гомогенности  $VC_y$  вероятность обнаружения вакансий, являющихся ближайшими соседями, меньше, чем при статистическом распределении. Параметр ближнего порядка для первой координационной сферы, в соответствии с (4.13), равен  $\alpha_1 = \varepsilon_{21}/[y(1 - y)]$  и составляет примерно  $-0,1$ ; с ростом отклонения от стехиометрии он медленно увеличивается и проходит через минимум вблизи состава  $VC_{0,83}$ .

Таким образом, расчет корреляций и параметра ближнего порядка в карбиде ванадия в целом согласуется с данными [60, 63, 64], указывающими на наличие в карбиде  $VC_y$  ближнего порядка, обусловленного отталкиванием вакансий. Вместе с тем А.В. Дмитриев и соавторы в работе [66] высказали неверное утверждение о том, что возникновение упорядоченных фаз карбида ванадия обусловлено наличием определенного типа ближнего порядка. А.А. Ремпель и А.И. Гусев [26, 27] показали, что в нестехиометрических соединениях со структурой  $B1$  даже при максимальном ближнем порядке в первой и второй координационных сферах дальний порядок может не возникать. Поэтому наличие ближнего порядка в сильно

нестехиометрических карбидах является лишь необходимым, но не достаточным условием образования дальнего порядка. Детально вопрос о соотношении ближнего и дальнего порядка в упорядочивающихся нестехиометрических соединениях и твердых растворах с разными базисными структурами рассмотрен в главе 6.

Влияние состава нитрида  $VN_y$  на спектры ЯМР  $^{51}V$  изучено в работе [67]. Состав образцов охватывал всю область гомогенности и менялся от  $VN_{0,98}$  до  $VN_{0,706}$ . Измерения в интервале температур от 93 до 300 К показали, что форма и положение резонансных линий в спектре не зависят от температуры. Общая интенсивность сигнала ЯМР, нормированная на количество ванадия, оказалась постоянной при любом содержании азота. Это означает, что в нитриде  $VN_y$ , как и в карбиде  $VC_y$  [60], все ядра ванадия дают вклад в линию резонансного поглощения, благодаря чему можно сделать количественный анализ полученных спектров.

В поле 0,39 Тл спектры нитридов ванадия с разным содержанием азота представляют собой одну линию, форма и положение которой не зависят от состава  $VN_y$ . С увеличением магнитного поля форма резонансной линии несимметрично искажается, причем характер искажений зависит от состава нитрида  $VN_y$ . Авторы работы [67] объяснили наблюдаемое искажение тем, что наблюдаемые линии являются результатом наложения нескольких линий от ядер  $^{51}V$  с разным сдвигом Найта  $K$ . Появление этих линий обусловлено наличием в нитриде  $VN_y$  атомов ванадия с разным ближайшим окружением.

Наблюдаемый в спектрах резонансный пик был разложен на две линии, соответствующие комплектной позиции атомов ванадия  $V_0$  и позициям  $V_n$  с одной или более вакансиями в первой координационной сфере ( $n \geq 1$  — число вакансий в ближайшем окружении атома ванадия). Сравнение экспериментальной интенсивности линии, соответствующей позициям  $V_n$ , с теоретической интенсивностью, вычисленной для случайного распределения по формуле

$$I_{th} = I_0(1 - y^x), \quad (4.105)$$

показало, что при малой концентрации вакансий  $x = 6$ , т. е. наблюдаемые эффекты определяются в основном взаимодействиями в первой координационной сфере вакансии (в формуле (4.105)  $I_0$  — интегральная интенсивность спектра,  $x$  — число атомов ванадия, находящихся в сфере действия вакансии).

При высокой концентрации вакансий наблюдается систематическое отклонение экспериментальных точек от кривой случайного распределения. Это означает, что атомы азота и вакансии распределены в неметаллической подрешетке нитрида ванадия не статистически, а с некоторой степенью порядка. Авторы работы [67] полагают, что наблюдаемое ими распределение вакансий (наличие только двух типов позиций:  $V_1$  и  $V_2$ ) в нитриде ванадия, по составу близкому к  $VN_{0,75}$ , соответствует упорядоченной фазе  $V_4N_3$  со структурой типа  $Ni_3V$ .

Позднее количественный анализ ближнего порядка в нитриде ванадия был проведен в работе [66] по той же схеме, как в карбиде ванадия. В результате минимизации спектров ЯМР установлено монотонное изменение параметров парных и тройных корреляций в зависимости от состава  $VN_y$ . По результатам расчета параметр  $\varepsilon_{21}$  отрицателен во всей области гомогенности нитрида  $VN_y$ , тогда как параметр  $\varepsilon_{22}$  положителен. С ростом числа вакансий в нитриде параметр корреляции  $\varepsilon_{21}$  уменьшается, а параметр  $\varepsilon_{22}$  увеличивается. В нитриде  $VN_y$  атом ванадия находится в октаэдрическом окружении шести узлов неметаллической подрешетки. Судя по знаку и характеру изменения параметров корреляции  $\varepsilon_{21}$  и  $\varepsilon_{22}$ , в нитриде ванадия имеется ближний порядок, при котором наблюдается преимущественное расположение вакансий в противоположных вершинах октаэдра.

Кубический монооксид ванадия  $\text{VO}_y$  был исследован методами ЯМР широких линий и спинового эха в области температур 1,4–300 К [68, 69]. В спектрах ЯМР  $^{51}\text{V}$  оксида ванадия наблюдали только одну линию, ширина которой увеличивалась с ростом содержания кислорода в  $\text{VO}_y$ . Измерения показали, что величина сдвига Найта не зависит от температуры и состава  $\text{VO}_y$ .

Метод ЯМР применяли для изучения ближнего порядка также в твердых растворах нестехиометрических соединений ванадия, главным образом, в оксикарбидах и оксинитридах [66, 70]. Спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$  оксикаридов  $\text{VC}_x\text{O}_y$  представляют собой совокупность четырех линий, ширина и положение которых почти не зависят от состава оксикарида. Сравнение интегральной интенсивности ЯМР спектров карбида  $\text{VC}_{0,87}$  и оксикарида  $\text{VC}_x\text{O}_y$  ( $0,75 \leq x + y \leq 0,94$ ) позволило авторам [66] считать, что все ядра ванадия дают вклад в спектр оксикарида. В оксикаридах  $\text{VC}_x\text{O}_y$  ( $y \geq 0,4$ ) вакансии имеются сразу в неметаллической и металлической подрешетках, однако в работе А. В. Дмитриева и соавторов [66] не обнаружено влияние ванадиевых вакансий на интегральную интенсивность спектров.

Анализ спектров ЯМР позволил сопоставить наблюдаемые в них линии с неэквивалентными позициями атомов ванадия. Было отмечено, что интенсивность линий определяется содержанием кислорода в изученных образцах. Согласно работе [66], все наблюдаемые линии соответствуют комплектному окружению атомов ванадия атомами углерода и кислорода, однако соотношение между числом тех и других атомов может быть разным, например,  $[\text{VC}_5\text{O}_1]$ ,  $[\text{VC}_4\text{O}_2]$ ,  $[\text{VC}_1\text{O}_5]$ ,  $[\text{VC}_3\text{O}_3]$ . Интенсивности линий в спектре пропорциональны вероятностям соответствующих позиций. Сравнение значений вероятностей, найденных из эксперимента и рассчитанных для случая статистического распределения атомов углерода и кислорода, показало, что распределение неметаллических атомов близко к случайному в оксикаридах  $\text{VC}_{0,61}\text{O}_{0,14}$  и  $\text{VC}_{0,67}\text{O}_{0,15}$ . При более высоком содержании кислорода распределение заметно отличается от случайного.

В спектрах ЯМР  $^{51}\text{V}$  оксинитрида  $\text{VN}_x\text{O}_y$  авторы работы [66] наблюдали три линии, две из которых были сопоставлены (по аналогии с  $\text{VC}_x\text{O}_y$ ) с позициями  $[\text{VN}_5\text{O}_1]$  и  $[\text{VN}_3\text{O}_3]$ .

Анализ спектров ЯМР  $^{51}\text{V}$  твердых растворов  $\text{VC}_x\text{O}_y$ ,  $\text{VN}_x\text{O}_y$  и  $\text{VC}_x\text{N}_y$  [66] позволил установить, что замена одного из неметаллических атомов ближайшего окружения на атом другого сорта ведет к увеличению сдвига Найта по сравнению с однородным комплектным окружением. Наибольшее значение сдвига Найта достигается при равном числе атомов разных сортов в первой координационной сфере атома ванадия. Отметим, что в карбиде, нитриде и оксиде ванадия сдвиг Найта также растет при увеличении числа вакансий в ближайшем окружении атома ванадия. В совокупности это позволяет считать, что введение любого примесного дефекта в ближайшее окружение атома ванадия в  $\text{VC}_y$ ,  $\text{VN}_y$ ,  $\text{VO}_y$ ,  $\text{VC}_x\text{O}_y$ ,  $\text{VN}_x\text{O}_y$  или  $\text{VC}_x\text{N}_y$  должно приводить к увеличению сдвига Найта по сравнению с однородным комплектным окружением (примесным дефектом следует считать те частицы, которых меньше в первой координационной сфере).

Число работ, в которых метод ЯМР ядер  $^{93}\text{Nb}$  использовали для изучения нестехиометрических соединений ниобия, невелико. Среди них можно упомянуть исследование фазового состава нитрида ниобия [71]. Согласно полученным результатам, каждая фаза нитрида ниобия ( $\lambda$ -,  $\delta$ - или  $\epsilon$ -фаза) имеет собственные линии в спектре ЯМР, благодаря чему анализ спектра позволяет установить, какие фазы содержатся в образце. Авторы работы [71] отметили также, что квадрупольные взаимодействия в нитриде ниобия сильнее, чем в нитриде ванадия.

Спектры ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  карбида  $\text{NbC}_y$  были получены в работе [60]. На всех спектрах была обнаружена только одна линия, интенсивность которой быстро уменьшалась

при переходе от  $\text{NbC}_{0,94}$  к  $\text{NbC}_{0,90}$ ; при дальнейшем уменьшении содержания углерода интенсивность наблюдаемой линии уменьшалась слабо. Фактически это означает, что при отклонении от стехиометрии значительная часть позиций атомов ниобия становится ненаблюдаемой. Причиной этого являются заметные градиенты электрического поля некоторых позиций атомов ниобия и квадрупольное уширение второго порядка.

Ширина наблюдаемой линии при изменении напряженности магнитного поля меняется слабо, но характер ее изменения зависит от температуры. При температуре около 80 К ширина линии медленно увеличивается с ростом приложенного магнитного поля, а при температуре 300 К уменьшается.

Для объяснения полученных результатов авторы работы [60] предположили, что существует некоторое критическое значение градиента электрического поля (ГЭП), равное  $q_0$ ; позиции атомов ниобия, обладающие градиентом  $q > q_0$ , не дают вклада в наблюдаемую линию. При увеличении концентрации вакансий число позиций с большим градиентом растет, поэтому интенсивность  $I(y)$  измеряемого сигнала падает. Авторы работы [60] предположили, что в карбиде  $\text{NbC}_y$  интенсивность сигнала имеет вид  $I(y) = I_0 y^m$ , где  $m$  — число позиций атомов ниобия, дающих неизмеряемый сигнал. Величину  $m$  определили по экспериментальным значениям интенсивности наблюдаемой линии в спектрах двух близких по составу образцов  $\text{NbC}_{0,98}$  и  $\text{NbC}_{0,94}$ . Согласно работе [60]  $m = 14$ . Из этого следует, что шесть атомов ниобия, образующие ближайшее окружение вакансии, и восемь атомов ниобия, образующие следующую координационную сферу, не дают вклад в резонансную линию. Таким образом, по мнению авторов работы [60] линия, наблюдаемая в спектрах ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  карбида  $\text{NbC}_y$ , относится к позициям атомов ниобия с комплектным окружением вплоть до третьей координационной сферы. Едва ли этот вывод можно считать вполне обоснованным, если учесть, что число исключенных позиций было определено линейной экстраполяцией по двум близким экспериментальным точкам, тогда как весь набор экспериментальных данных,  $\lg I(y) = f(\lg y)$ , линейной функцией не описывается. Также была обнаружена заметная температурная зависимость сдвига Найта на ядрах  $^{93}\text{Nb}$  в карбиде ниобия [60].

Сопоставление квадрупольного уширения второго порядка спектров ЯМР карбидов ванадия и ниобия показывает, что в карбиде  $\text{NbC}_y$  это уширение значительно больше. Отсюда можно полагать, что градиент электрического поля в карбиде  $\text{NbC}_y$  гораздо больше, чем в  $\text{VC}_y$ . Проведенная в работе [60] оценка показывает, что валентный вклад в ГЭП для карбида ниобия примерно в 3,5 раза больше, чем для карбида ванадия.

Наличие более сильных квадрупольных взаимодействий в карбиде и нитриде ниобия по сравнению с карбидом и нитридом ванадия, отмеченное в работах [60, 71], позволяет считать, что величина квадрупольных взаимодействий в рассматриваемых карбидах и нитридах определяется главным образом сортом металлических атомов.

#### 4.5.2. ЯМР и ближний порядок в нестехиометрическом карбиде ниобия

Тщательное исследование ближнего порядка в карбиде  $\text{NbC}_y$  методом высокочувствительной импульсной ЯМР-спектроскопии было выполнено в работах А. А. Ремпеля, А. И. Гусева и соавторов [28, 72–75]. Результаты этих работ представляют особый интерес, так параллельно с ЯМР-исследованием на тех же образцах карбида ниобия было проведено изучение структуры рентгеновским и нейтронографическим методами.

Образцы нестехиометрического карбида ниобия  $\text{NbC}_{0,995}$ ,  $\text{NbC}_{0,88}$ ,  $\text{NbC}_{0,845}$ ,  $\text{NbC}_{0,83}$ ,  $\text{NbC}_{0,81}$  и  $\text{NbC}_{0,75}$  были синтезированы методом твердофазного спекания порошков ниобия и углерода в вакууме; температурный режим синтеза показан

на рис. 3.1. Синтезированные образцы подвергали дополнительной термообработке (закалка, отжиг) для того, чтобы получить карбид ниобия  $NbC_y$  в состояниях с разной степенью порядка; режимы термообработки показаны на рис. 3.2.

Условия термообработки заметно влияли на фазовый состав карбида ниобия: отжиг при температуре более 1300 К с последующей закалкой (режим *а*) использовался для получения неупорядоченных образцов; отжиг при температуре 1300 К с последующим медленным охлаждением (режим *в*) позволял получать карбид ниобия в упорядоченном состоянии. Образцы, которые одновременно содержали упорядоченную и неупорядоченную фазы, получали термообработкой по режиму *б*. Далее для сокращения записи режим термообработки будет указан в скобках после состава карбида ниобия, например,  $NbC_{0,88}$  (*в*).

Все сверхструктурные рефлексы, наблюдавшиеся на нейтронограммах образцов  $NbC_y$ , относились к моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) упорядоченной фазе  $Nb_6C_5$  [72, 76–78].

Спектры поглощения ядер  $^{93}Nb$  в карбиде  $NbC_y$  были записаны на импульсном спектрометре Brüker SXP 4–100 на частотах 22,0, 21,5 и 14,01 МГц при температуре 300 К. Для исследования использовали порошкообразные образцы карбида  $NbC_y$ . Интегрирование сигнала «спиновое эхо» с одновременной разверткой магнитного поля проводили по методу Г. Кларка [79]. При съемке спектров длительность первого импульса составляла 1,16 мкс, время задержки было равно 100 мкс, время повторения серии импульсов составляло 0,1 с. Для улучшения отношения сигнал/шум использовали многократное накопление сигнала «эхо» в компьютере BNC–12.

Полученные спектры ЯМР ядер  $^{93}Nb$  в нестехиометрическом карбиде ниобия  $NbC_y$  представлены на рис. 4.14, 4.15 и 4.16.

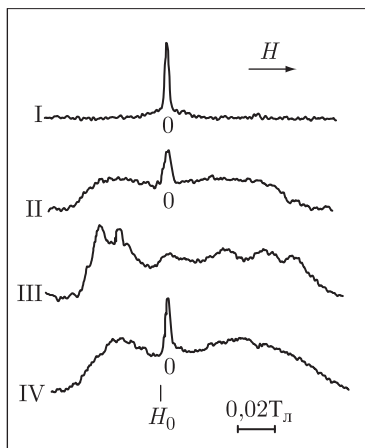


Рис. 4.14. Изменение формы спектров ЯМР ядер  $^{93}Nb$  в зависимости от состава карбида ниобия  $NbC_y$  ( $\nu_0 = 21,5$  МГц, магнитное поле равно 2,069 Тл) [75]: I —  $NbC_{0,995}$ , II —  $NbC_{0,88}$  (*б*), III —  $NbC_{0,845}$  (*б*), IV —  $NbC_{0,75}$  (*в*)

На большинстве спектров наблюдается линия 0. Ее положение полностью совпадает с положением линии, наблюдавшейся на спектрах ЯМР карбида ниобия [60]. С увеличением концентрации вакансий в подрешетке углерода интенсивность этой линии уменьшается вплоть до ее исчезновения, однако в спектре IV, соответствующем карбиду  $NbC_{0,75}$  (*б*), линия 0 появляется снова (см. рис. 4.14). Замедленное,



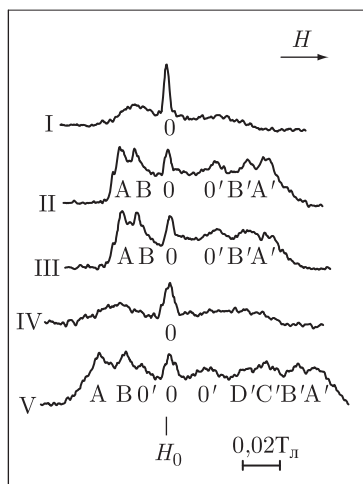


Рис. 4.15. Влияние упорядочения на спектры ЯМР ядер  $^{93}\text{Nb}$  в карбиде  $\text{NbC}_{0,83}$  [75], полученном с помощью разных режимов термообработки: I, IV — режим *а*; II, V — режим *б*; III — режим *в* (I–III,  $\nu_0 = 21,5$  МГц, магнитное поле равно 2,069 Тл; IV, V,  $\nu_0 = 14,01$  МГц, магнитное поле равно 1,346 Тл). Режимы термообработки показаны на рис. 3.2

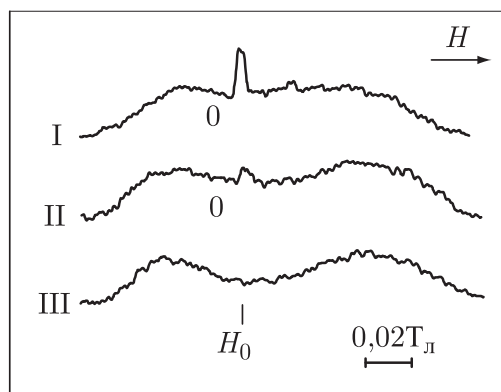


Рис. 4.16. Влияние упорядочения на спектры ЯМР ядер  $^{93}\text{Nb}$  в карбиде  $\text{NbC}_{0,81}$  [75], полученном с помощью разных режимов термообработки ( $\nu_0 = 14,01$  МГц, магнитное поле равно 1,346 Тл): (I) режим *а*, (II) режим *б*, (III) режим *в*. Режимы термообработки показаны на рис. 3.2

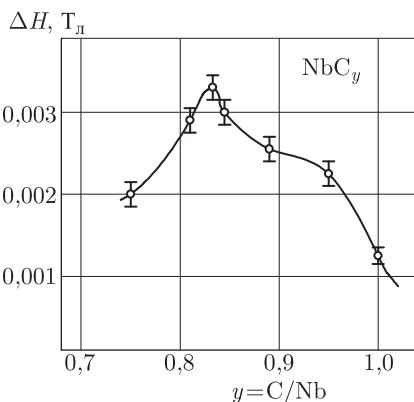


Рис. 4.17. Изменение ширины линии 0 в спектрах ЯМР в зависимости от состава карбида  $\text{NbC}_y$  ( $\nu_0 = 21,5$  МГц, магнитное поле равно 2,069 Тл) [75]

в сравнении с данными [60], понижение интенсивности линии 0 при переходе от  $\text{NbC}_{0,995}$  к  $\text{NbC}_{0,845}$  и увеличение ее ширины (рис. 4.17) не позволяют отнести эту линию к позициям атомов ниобия с комплектым окружением в первой и второй координационных сферах, как это сделано в работе [60]. Логично предположить, что линия 0 в спектрах I–IV (рис. 4.14) относится как к комплектым позициям атомов



ниобия  $\text{Nb}_0^0$ , так и к позициям атомов ниобия, имеющим вакансии только во второй координационной сфере, например,  $\text{Nb}_0^1$ ,  $\text{Nb}_0^2$  и т. д. (рис. 4.18)

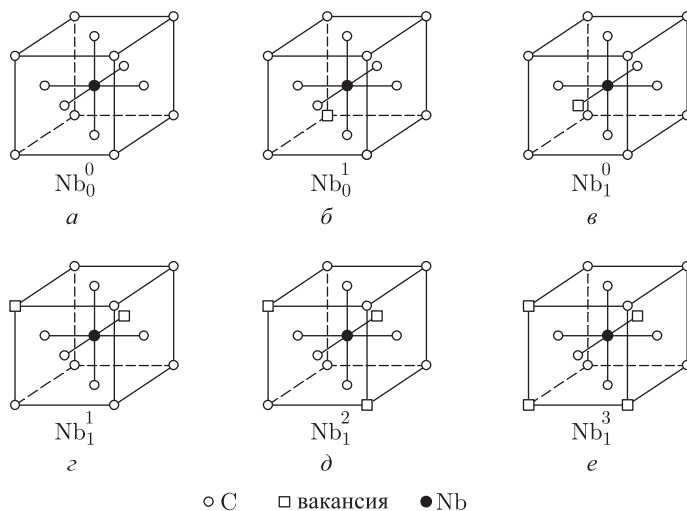


Рис. 4.18. Наиболее вероятные позиции атомов ниобия в карбиде ниобия  $\text{NbC}_y$  [75]

При увеличении концентрации вакансий в карбиде ниобия линия 0 сначала уширяется, а затем скачком сужается для карбида  $\text{NbC}_{0,75}$  (б) (см. рис. 4.17). Можно предположить, что в этом карбиде появляются атомы ниобия в позициях с очень маленьким градиентом электрического поля  $q$ . На близость  $q$  к нулю указывает совпадение ширины линии 0 в спектрах  $\text{NbC}_{0,995}$  и  $\text{NbC}_{0,75}$  (б). Градиент электрического поля, близкий к нулю, может реализоваться для позиции  $\text{Nb}_0^8$ . Эта позиция атомов ниобия не содержит вакансий в первой координационной сфере и не содержит атомов во второй неметаллической координационной сфере. Малая относительная интенсивность линии 0 в ЯМР-спектре карбида  $\text{NbC}_{0,75}$  (б) не позволяет утверждать, что в нем образуется кубическая упорядоченная фаза  $\text{Nb}_4\text{C}_3$ , в которой существуют позиции  $\text{Nb}_0^8$ . Кроме того, проведенные нейтронографические исследования отожженного карбида ниобия  $\text{NbC}_{0,75}$  также не обнаружили сверхструктурных отражений, соответствующих упорядоченной фазе  $\text{Nb}_4\text{C}_3$  с пространственной группой  $Pm\bar{3}m$ . Появление линии 0 в ЯМР-спектре карбида  $\text{NbC}_{0,75}$  может следствием наличия в этом карбиде некоторого количества фазы  $\zeta\text{-Nb}_4\text{C}_3$  [80], которая не является сверхструктурой. Фаза  $\zeta\text{-Nb}_4\text{C}_3$  не содержит структурных вакансий, поэтому градиент электрического поля на ядрах  $^{93}\text{Nb}$  может быть мал. Однако дифракционными методами эту фазу авторы работ [72–78] не обнаружили. Таким образом, в работах [72–75] не удалось однозначно идентифицировать линию 0 в спектре IV карбида  $\text{NbC}_{0,75}$  (б).

На рис. 4.15 показаны полученные на двух частотах (21,5 и 14,01 МГц) спектры ЯМР ядер  $^{93}\text{Nb}$  в образцах карбида ниобия  $\text{NbC}_{0,83}$  с разной степенью порядка. На спектре I, соответствующем образцу  $\text{NbC}_{0,83}$  (а), по обе стороны линии 0 наблюдается по одному широкому пику. На спектрах II и III, соответствующих образцам  $\text{NbC}_{0,83}$  (б) и  $\text{NbC}_{0,83}$  (в), помимо линии 0 содержится пять пиков. Спектры IV и V сняты с тех же образцов, что и спектры I и II, но на меньшей частоте. Спектры IV и V шире, чем спектры I и II, а число пиков в спектре V достигает восьми.

Малая относительная интенсивность (около 4%) линии 0 (спектр II, рис. 4.15), относящейся к позициям атомов ниобия  $Nb_0$ , и примерно равные для карбида  $NbC_{0.83}$  количества позиций  $Nb_0$  и  $Nb_2$  позволяют считать, что наблюдаемые в спектре II пики связаны, главным образом, с позициями  $Nb_1$  (позиции  $Nb_2$  не наблюдаются в соответствии с квадрупольным эффектом второго порядка).

Анализ положения пиков в спектрах ЯМР в зависимости от частоты (спектры II и V, рис. 4.15) показывает, что сателлитами могут быть только пики  $O'$ . Линией центрального перехода для них может быть только линия 0. Положение остальных пиков меняется в зависимости от частоты, поэтому они являются не сателлитами, а линиями центрального перехода, соответствующими разным типам позиций атомов ниобия. Увеличение ширины спектров ЯМР на низких частотах указывает на преимущественный характер квадрупольных взаимодействий в сравнении с магнитными, поэтому можно считать, что положения пиков А, В, А', В' (спектр II) и А, В, А', В', С', D' (спектр V) совпадают с положениями особых точек расщепленных линий центрального перехода. Сателлиты этих линий не наблюдаются в соответствии с квадрупольным эффектом первого порядка.

Асимметричность и большие значения градиента электрического поля приводят к тому, что положения пиков в спектрах ЯМР, полученных на разных частотах, меняются довольно сложным образом. Это не позволяет без расчета выделить пики в спектрах I, III, V (рис. 4.15), относящиеся к различным линиям центрального перехода.

Как было отмечено, пики, наблюдаемые на экспериментальных спектрах, совпадают с особыми точками  $H_2$  и  $H_5$  (параметр асимметрии ГЭП  $\eta_{as} < 1/3$ ) теоретического спектра I (рис. 4.19) или с особыми точками  $H_3$  и  $H_5$  (для  $\eta_{as} > 1/3$ ) теоретического

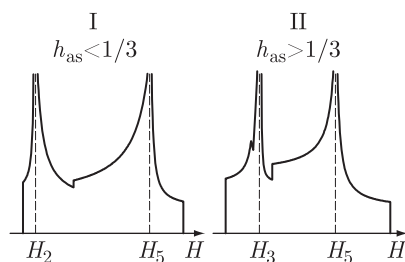


Рис. 4.19. Теоретическая форма линии центрального перехода ЯМР в поликристалле, обусловленная квадрупольным взаимодействием второго порядка [28]

спектра II. Согласно работе [81], положения указанных особых точек для случая изотропного магнитного взаимодействия (компоненты тензора магнитного взаимодействия равны между собой  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma$ ) можно представить формулами, которые авторы работ [73, 75] преобразовали для использованного ими метода полевой развертки:

$$\left. \begin{aligned} H_2 &= H_0 - F \frac{(3 - \eta_{as})^2}{144 H_0} - \sigma H_0 \\ H_5 &= H_0 + F \frac{1 - \eta_{as}}{9 H_0} - \sigma H_0 \end{aligned} \right\} 0 < \eta_{as} < 1/3, \quad (4.106)$$

$$\left. \begin{aligned} H_3 &= H_0 - F \frac{1 - \eta_{as}^2}{18 H_0} - \sigma H_0 \\ H_5 &= H_0 + F \frac{1 - \eta_{as}}{9 H_0} - \sigma H_0 \end{aligned} \right\} 1/3 < \eta_{as} < 1, \quad (4.107)$$

где  $F = (\nu_Q/\gamma_{Nb})^2[I(I-1) - 3/4]$ ,  $\nu_Q$  — частота квадрупольной связи,  $\gamma_{Nb}$  — гиромагнитное отношение для ядра атома ниобия,  $H$  — напряженность магнитного поля,  $I = 9/2$  — спин ядра  $^{93}\text{Nb}$ .

Как видно из уравнений (4.106) и (4.107), положения пиков в спектрах ЯМР определяются тремя неизвестными:  $\nu_Q$ ,  $\eta_{as}$  и  $\sigma$ . Для того чтобы их найти, достаточно знать положение трех пиков: например (см. рис. 4.15), положение двух пиков на спектре V и одного пика на спектре II, полученном на другой частоте. Решая систему из трех уравнений, можно с помощью найденных величин  $\nu_Q$ ,  $\eta_{as}$  и  $\sigma$  рассчитать положение четвертого пика. Если такой пик в спектрах имеется, то обе пары пиков относятся к одной и той же линии центрального перехода. Если рассчитанное положение четвертого пика не совпадает ни с одним пиком на экспериментальном спектре, то необходимо выбрать следующие три пика.

Такая процедура была проделана для всех возможных комбинаций пиков в спектрах II и V (рис. 4.15), и было показано, что на этих спектрах, кроме линии 0, можно выделить еще четыре линии центрального перехода. Положения особых точек линий центрального перехода и соответствующие им параметры сверхтонких взаимодействий  $\nu_Q$ ,  $\eta_{as}$  и  $K \equiv \sigma$  приведены в табл. 4.3 (для карбида ниобия как соединения с металлическим типом проводимости изотропный сдвиг  $\sigma$  линии ЯМР совпадает со сдвигом Найта  $K$ ).

Для сопоставления линий, наблюдаемых в спектрах II и V (рис. 4.15), с определенными позициями атомов ниобия, был проведен модельный расчет параметра асимметрии градиента электрического поля  $\eta_{as}$ , относительного значения частоты квадрупольной связи  $\nu_Q/|q_C - q_\square|$  и вероятностей  $P_i$  различных позиций атомов ниобия. Согласно работе [82], компоненты тензора градиента электрического поля в кристалле равны

$$q_{ij} = (1 - R)q_{ij}^{\text{val}} + (1 - \gamma_\infty)q_{ij}^{\text{lat}}, \quad (4.108)$$

где  $q_{ij}^{\text{val}}$  — градиент электрического поля, создаваемый валентными электронами;  $q_{ij}^{\text{lat}}$  — градиент электрического поля от внешних зарядов;  $R$ ,  $\gamma_\infty$  — коэффициенты Штернхаймера. Валентный вклад в градиент электрического поля возникает при наличии решеточного градиента. Это позволяет считать, что параметр асимметрии тензора (4.108) совпадает с параметром асимметрии  $\eta_{as}$  решеточного градиента электрического поля. В этом случае для оценки  $\eta_{as}$  и относительных значений константы квадрупольного взаимодействия  $\nu_Q$  достаточно рассчитать тензор  $q_{ij}^{\text{lat}}$ .

При расчете  $q_{ij}^{\text{lat}}$  для различных позиций атомов ниобия (см. рис. 4.18) предполагали, что заряды всех атомов углерода равны  $q_C$ , а заряды всех вакансий равны  $q_\square$ . Было принято также, что все заряды локализованы на узлах идеальной решетки типа B1. Коэффициент Штернхаймера  $\gamma_\infty$  был рассчитан в соответствии с [83]. Компоненты тензора градиента электрического поля были определены по формуле

$$q_{ij}^{\text{lat}} = \sum_N \partial^2 \varphi_N / \partial X_i \partial X_j, \quad (4.109)$$

где  $\varphi_N$  — потенциал электрического поля;  $N$  — номер узла решетки.

В результате приведения тензора ГЭП к виду  $\begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix}$  были определены теоретические значения параметров квадрупольных взаимодействий (см. табл. 4.3):

$$\nu_Q/|q_C - q_\square| = 3e^2 q_Q / 2I(2I - 1)h, \quad \eta_{as} = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}, \quad (4.110)$$

Таблица 4.3. Параметры спектров ЯМР ядер  $^{93}\text{Nb}$  в неупорядоченном и упорядоченном карбиде ниобия  $\text{NbC}_{0,83}$  [28, 75]

Позиция атома ниобия	Положение вакансий по рис. 3.5	Результаты модельных расчетов			
		$\nu_Q/ q_C - q_{\square} $ (МГц)	$\eta_{\text{as}}^{\text{calc}}$	$P_i^{\text{disord}}$	$P_i^{\text{ord}}$
$\text{Nb}_0^0$	—	0	0	0,09	0
$\text{Nb}_0^1$	11	0,2	0	0,13	0
$\text{Nb}_0^2$	9, 11	0,4	0	0,01	0
$\text{Nb}_0^3$	11, 12	0,2	1,0	0,04	0
$\text{Nb}_0^4$	11, 13	0,2	1,0	0,04	0
$\text{Nb}_1^0$	1	1,05	0	0,10	0
$\text{Nb}_1^1$	1, 11	1,05	0,2	0,07	0,666
$\text{Nb}_1^2$	1, 11, 13	1,05	0,4	0,007	0,333
$\text{Nb}_1^3$	1, 11, 12, 13	1,05	0,6	0,001	0
$\text{Nb}_2^0$	1, 3	2,1	0	0,01	0

Позиция атома ниобия	Особые точки линий в спектрах ЯМР		Экспериментальные результаты			
	$\nu_0 = 21,5$ МГц	$\nu_0 = 14,01$ МГц	$\nu_Q$ (МГц)	$\eta_{\text{as}}^{\text{exp}}$	$ q_C - q_{\square} $	$K(\%)$
$\text{Nb}_0^0$	0	0	0	—	—	$-0,11 \pm 0,05$
$\text{Nb}_0^1$	0, 0'	0, 0'	$0,3 \pm 0,07$	0	1,5	$-0,11 \pm 0,05$
$\text{Nb}_0^2$	0	0	—	—	—	$-0,11 \pm 0,05$
$\text{Nb}_0^3$	0	0	—	—	—	$-0,11 \pm 0,05$
$\text{Nb}_0^4$	0	0	—	—	—	$-0,11 \pm 0,05$
$\text{Nb}_1^0$	A, A'	A, A'	$1,9 \pm 0,3$	0	1,8	$-0,25 \pm 0,05$
$\text{Nb}_1^1$	A, B'	A, B'	$2,0 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,05$	1,9	$-0,14 \pm 0,05$
$\text{Nb}_1^2$	B, 0'	B, C'	$2,1 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,05$	2,0	$0,25 \pm 0,05$
$\text{Nb}_1^3$	B, 0'	B, D'	$2,2 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,05$	2,1	$0,50 \pm 0,10$
$\text{Nb}_2^0$	—	—	—	—	—	—

где  $Q$  — квадрупольный момент ядра  $^{93}\text{Nb}$ ;  $|q_C - q_{\square}|$  — абсолютная величина разности зарядов атома углерода и вакансии, выраженная в единицах заряда электрона. Следует иметь в виду, что при интерпретации спектров ЯМР величина  $\nu_Q/|q_C - q_{\square}|$ , рассчитанная без учета валентного вклада, может использоваться только как качественная характеристика.

Наряду с параметрами магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий форма спектров ЯМР зависит также от относительного содержания в образце атомов ниобия, занимающих различные позиции. Для вычисления вероятностей существования в кристалле различных типов позиций атомов ниобия,  $P_i$ , была использована формула

$$P_i = \left\langle \frac{1}{\lambda_i} \sum_{k=1}^{\lambda_i} \prod n(\mathbf{r}_{k\nu_C}) \prod [1 - n(\mathbf{r}_{k\nu_{\square}})] \right\rangle, \quad (4.111)$$

где  $n(\mathbf{r})$  — значение функции распределения атомов углерода на узле  $\mathbf{r}$ ;  $\nu_C$ ,  $\nu_{\square}$  — обозначения узлов неметаллической подрешетки, занятых атомами углерода C

и вакансиями  $\square$ . Произведения в формуле (4.111) берутся по всем узлам позиций  $i$  ( $i = a, b, \dots$ ) атома ниобия. Суммирование по  $k$  обусловлено наличием  $\lambda_i$  различных ориентаций атомов углерода и вакансий, образующих ближайшее окружение атома ниобия, т.е. его позицию  $i$ . Знак  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по микроканоническому ансамблю. Формула (4.111) представляет собой частный вид общего соотношения для определения вероятности  $P_i$ , полученного в методе функционала параметров порядка (см. п. 9.1).

Согласно работам [16, 17, 28, 75–77], функция  $n(\mathbf{r})$ , описывающая распределение атомов углерода как в упорядоченном, так и в неупорядоченном карбиде ниобия  $\text{NbC}_y$ , зависит от трех параметров дальнего порядка  $\eta_9$ ,  $\eta_4$  и  $\eta_3$  (см. разделы 5.2, 5.4.4 и формулы (5.33) и (5.72)). В табл. 4.3 для сравнения представлены результаты расчета вероятностей позиций атомов ниобия в полностью неупорядоченном  $P_i^{\text{disord}}$  ( $\eta_9 = \eta_4 = \eta_3 = 0$ ) и полностью упорядоченном  $P_i^{\text{ord}}$  ( $\eta_9 = \eta_4 = \eta_3 = 1$ ) карбиде  $\text{NbC}_{0,83}$ .

Большое различие  $P_i^{\text{disord}}$  и  $P_i^{\text{ord}}$  указывает на то, что спектры ЯМР упорядоченной и неупорядоченной фаз должны значительно различаться. Например, для неупорядоченной фазы  $\text{NbC}_{0,83}$  наиболее вероятны позиции атомов ниобия  $\text{Nb}_0^0$  и  $\text{Nb}_0^1$  с комплектной первой координационной сферой (рис. 4.18). Для упорядоченной фазы наиболее вероятна позиция  $\text{Nb}_1^1$  (рис. 4.18), а позиций атомов ниобия с комплектной первой координационной сферой вообще не должно быть.

При сопоставлении данных по  $\nu_Q$  и  $\eta_{\text{as}}$ , полученных из модельного расчета и эксперимента, предпочтение отдавалось равенству рассчитанного  $\eta_{\text{as}}^{\text{calc}}$  и экспериментального  $\eta_{\text{as}}^{\text{exp}}$  параметров асимметрии (небольшое различие между ними может быть связано с неучтенным при расчете влиянием координационной сферы, образуемой атомами ниобия). В результате такого сопоставления удалось найти экспериментальные значения параметров сверхтонких взаимодействий  $\nu_Q$ ,  $\eta_{\text{as}}$  и  $K$ , соответствующие разным позициям атомов ниобия (табл. 4.3). Учет окружения атомов ниобия до второй неметаллической координационной сферы включительно позволил авторам [28, 75] объяснить наличие всех пиков, наблюдаемых в спектрах ЯМР ядер  $^{93}\text{Nb}$  в карбиде  $\text{NbC}_{0,83}$ .

Упорядочение приводит к снижению интенсивности линии 0 (см. рис. 4.15) и расщеплению широких линий спектра I на узкие пики (спектры II и V). Можно указать по крайней мере две причины расщепления линий спектра ЯМР упорядоченных образцов  $\text{NbC}_{0,83}$  (б, в): 1) в спектре закаленного образца пики не расщепляются из-за разброса локальных сверхтонких полей, соответствующих различным типам позиций атомов ниобия; в отожженных образцах такого разброса почти нет и эквивалентным позициям атомов ниобия соответствуют вполне определенные параметры сверхтонких взаимодействий; 2) расщепление возникает из-за уменьшения количества различных позиций атомов ниобия и увеличения вероятности тех типов позиций, которые сохраняются в карбиде при упорядочении.

Квадрупольное взаимодействие для позиций  $\text{Nb}_1$  сильнее, чем для позиций  $\text{Nb}_0$  с комплектной первой координационной сферой. Поэтому наблюдаемое при упорядочении уширение спектров ЯМР является следствием увеличения числа позиций  $\text{Nb}_1$  в сравнении с числом позиций  $\text{Nb}_0$ .

В полностью упорядоченном карбиде ниобия  $\text{NbC}_{0,83}$  возможны только два типа позиций атомов ниобия:  $\text{Nb}_1^1$  и  $\text{Nb}_2^1$  (см. рис. 4.18). Наличие пика  $A'$  в спектре III, пиков  $A'$  и  $D'$ , а также линии 0 и ее сателлитов  $0'$  в спектре V (рис. 4.15) указывает на то, что в карбидах  $\text{NbC}_{0,83}$  (б) и  $\text{NbC}_{0,83}$  (в) максимальная степень порядка не достигнута. Из подобия спектра III (рис. 4.14), соответствующего карбиду  $\text{NbC}_{0,845}$  (б), и спектров II и III (рис. 4.15), соответствующих карбидам  $\text{NbC}_{0,83}$  (б) и  $\text{NbC}_{0,83}$

(в), следует, что форма спектров ЯМР в большей степени определяется ближним, а не дальним порядком.

В спектрах ЯМР ядер  $^{93}\text{Nb}$  в карбиде  $\text{NbC}_{0,81}$  при увеличении степени порядка интенсивность линии 0 понижается (рис. 4.16) так же, как в спектрах I–III карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  (рис. 4.15). Из этого следует, что в карбиде ниобия  $\text{NbC}_{0,81}$  характер порядка такой же, как в упорядоченной фазе  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ . Широкие линии, соответствующие позициям атомов ниобия  $\text{Nb}_1$ , наблюдаются также в ЯМР-спектрах карбида  $\text{NbC}_{0,88}$ . Увеличение интенсивности этих линий при отжиге указывает, что в изученных образцах имеется некоторое количество упорядоченной фазы  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ . Это совпадает с результатами нейтронографических исследований существования довольно широкой области гомогенности фазы  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  [28, 76–78].

Таким образом, анализ формы спектров ЯМР, полученных в разных полях, а также изменение формы спектров ЯМР в зависимости от состава карбида  $\text{NbC}_y$  и от степени порядка позволили авторам [72–75] разложить спектры на сателлиты и линии центрального перехода. Приближенный модельный расчет параметров квадрупольных взаимодействий позволил сопоставить линии в спектрах упорядоченных образцов  $\text{NbC}_{0,83}$  с позициями атомов ниобия  $\text{Nb}_0^0$ ,  $\text{Nb}_0^1$ ,  $\text{Nb}_1^0$ ,  $\text{Nb}_1^1$ ,  $\text{Nb}_1^2$ ,  $\text{Nb}_1^3$  (рис. 4.18), а в спектрах неупорядоченного карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  — с позициями  $\text{Nb}_0$  и  $\text{Nb}_1$ . Для некоторых позиций атомов ниобия удалось определить экспериментальные значения параметров квадрупольных и магнитных взаимодействий. Результаты работ [28, 75] по частоте  $\nu_Q$ , квадрупольной связи, удовлетворительно согласуются с данными [60]. Расчет сдвига Найта  $K$  показал, что для карбида ниобия, как и других подобных соединений, величина  $K$  растет при увеличении числа вакансий в окружении атома ниобия. Различие сдвига Найта разных позиций атомов ниобия указывает на разную заселенность их  $d$ -орбиталей в зависимости от ближайшего окружения.

Следует особо отметить, что в работах [72–75] метод ЯМР был использован для получения информации о ближайшем окружении атома металла не только в первой координационной сфере, но и об его окружении во второй неметаллической координационной сфере.

Проведенные ЯМР исследования [72–75] подтвердили существование упорядоченной фазы  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ), а также ранее установленное [76–78] взаимное расположение атомов углерода и вакансий в неметаллической подрешетке этой фазы. В совокупности результаты [72–75] указывают, что ближний порядок в нестехиометрическом карбиде ниобия определяется, в основном, взаимным отталкиванием вакансий в подрешетке углерода.

### 4.5.3. Диффузное рассеяние нейтронов и электронов

Имеется немало работ по изучению ближнего порядка в нестехиометрических соединениях методами диффузного рассеяния электронов или нейтронов. Авторы работы [46, 84], используя экспериментальные результаты [45] по интенсивности диффузного рассеяния электронов карбидом ванадия  $\text{VC}_{0,75}$ , провели расчет параметров ближнего порядка  $\alpha_{hkl}$  для восьми ближайших координационных сфер ( $hkl$ ) неметаллической подрешетки. В качестве центра координационных сфер была выбрана вакансия. Для нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  количество атомов углерода  $n_C$  и вакансий  $n_\square$  в  $j$ -й сфере с координационным числом  $z_j$  равно

$$n_C = z_j(1 - \alpha_j)y, \quad n_\square = z_j[1 - (1 - \alpha_j)y]. \quad (4.112)$$

Результаты определения параметров  $\alpha$ , а также числа атомов углерода  $n_C$  и вакансий  $n_\square$  в каждой координационной сфере приведены в табл. 4.4. Для сравнения

эти же величины рассчитаны для упорядоченной фазы  $V_6C_5$  с моноклинной (пр. гр.  $C2/m$  или  $C2$ ) или тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) сверхструктурами.

Таблица 4.4. Параметры ближнего порядка, число атомов углерода  $n_C$  и вакансий  $n_\square$  в координационных сферах ( $hkl$ ) карбида  $VC_{0,75}$ , идеальной упорядоченной фазы  $V_6C_5$  и карбидов  $NbC_{0,73}$  и  $TiC_{0,76}$

*КС ( $hkl$ )	**КЧ $z_{hkl}$	$VC_{0,75}$ [46]			$V_6C_5$ [46]			$NbC_{0,73}$ [86]			$TiC_{0,76}$ [86]		
		$\alpha$	$n_C$	$n_\square$	$\alpha$	$n_C$	$n_\square$	$\alpha$	$n_C$	$n_\square$	$\alpha$	$n_C$	$N_\square$
110	12	-0,178	10,6	1,4	-0,2	12	0	-0,095	9,6	2,4	-0,005	9,2	2,8
200	6	-0,260	5,7	0,3	-0,2	6	0	-0,275	5,6	0,4	-0,080	4,9	1,1
211	24	0,176	14,8	9,2	0,2	16	8	0,051	16,6	7,4	0,013	18,0	6,0
220	12	0,008	8,9	3,1	0	10	2	0,072	8,1	3,9	0,006	9,1	2,9
310	24	0,041	17,3	6,7	0	20	4	0,044	16,7	7,3	-0,003	18,3	5,7
222	8	-0,171	7,0	1,0	-0,2	8	0	-0,030	6,0	2,0	0,025	5,9	2,1
321	48	-0,070	38,5	9,5	-0,1	44	4	-0,020	35,7	12,3	-0,007	36,7	11,3
400	6	0,143	3,8	2,2	0,2	4	2	0,030	4,2	1,8	0,003	4,5	1,5

\*КС — координационная сфера ( $hkl$ ) с радиусом  $R_j = (a_{B1}/2)(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ , где  $a_{B1}$  — период решетки неупорядоченного карбида  $MC_y$  со структурой  $B1$ ; центром координационной сферы является вакансия

\*\* КЧ — координационное число сферы ( $hkl$ )

Из представленных в табл. 4.4 данных видно, что распределение атомов углерода и вакансий в неметаллической подрешетке карбида  $VC_{0,75}$  заметно отличается от статистического. Так, например, в первых двух координационных сферах число вакансий гораздо меньше, чем при случайном распределении. С увеличением радиуса координационной сферы значение  $\alpha$  осциллирует, постепенно уменьшаясь по абсолютной величине. Авторы работы [46, 84] интерпретировали полученные результаты по распределению атомов углерода и вакансий как следствие взаимного отталкивания вакансий и отметили, что аналогичный ближний порядок должен наблюдаться в карбидах ниобия и тантала. Вывод о подобии ближнего порядка в нестехиометрических монокристаллах переходных металлов V группы сделан также в работе [85]. По мнению авторов [85], невозможно получить абсолютно неупорядоченные (без ближнего порядка) образцы карбида ванадия  $VC_y$  с  $y > 0,78$ .

Изучение ближнего порядка методом диффузного рассеяния нейтронов монокристаллами карбидов  $TiC_{0,76}$  и  $NbC_{0,73}$  выполнили авторы работы [86]. Распределение интенсивности диффузного рассеяния нейтронов измеряли при температуре 300 К в плоскости  $(1\bar{1}0)$  обратной решетки в области изменения дифракционного вектора  $2 < 2\pi q < 40$  нм<sup>-1</sup>. Перед измерениями монокристаллы  $TiC_{0,76}$  и  $NbC_{0,73}$  в течение нескольких суток отжигали в вакууме. Полученные картины интенсивности диффузного рассеяния далеки от периодичности, что указывает на смещения атомов из позиций идеальной неискаженной решетки. Используя преобразование Фурье, авторы работы [86] определили параметры ближнего порядка  $\alpha$  в восьми координационных сферах неметаллической подрешетки карбидов  $TiC_{0,76}$  и  $NbC_{0,73}$  (табл. 4.4). Как видно из данных табл. 4.4, ближний порядок в карбиде титана значительно слабее, чем в карбиде ниобия, но распределение вакансий обусловлено их взаимным отталкиванием, как в карбиде ванадия  $VC_y$ . Согласно работе [86], в карбиде ниобия корреляции распространяются более чем на девять координационных сфер. Результаты [86] по ближнему порядку в карбиде ниобия качественно согласуются с аналогичными данными, полученными Б. Фендером [87] при изучении порошков карбида ниобия  $NbC_{0,73}$ – $NbC_{0,86}$  методом диффузного рассеяния нейтронов.



Изучение поликристаллических образцов  $ZrC_{0,80}$  и  $ThC_{0,75}$  методом упругого диффузного рассеяния нейтронов [85] позволило определить корреляции в распределении вакансий в трех координационных сферах (с вакансией в центре). Согласно работе [85], сечения упругого диффузного рассеяния нейтронов карбидами циркония  $ZrC_{0,80}$  и тория  $ThC_{0,75}$  подобны. В карбиде  $ThC_{0,75}$  небольшое число вакансий (меньше, чем при статистическом распределении) имеется в первой координационной сфере, во второй координационной сфере вакансии полностью отсутствуют, а в третьей координационной сфере вакансий больше, чем при статистическом распределении ( $\alpha_1 = -0,05$ ,  $\alpha_2 = -0,20$ ,  $\alpha_3 = 0,075$ ). В спектре карбида  $ZrC_{0,80}$  наблюдался также широкий размытый максимум в области отражения  $\{1/2 \ 1/2 \ 1/2\}$ , являющегося первой сверхструктурной линией в спектре отожженного карбида  $ZrC_{0,64}$  (отжиг проводили в течение 100 час при температуре 1070 К).

Детальное изучение ближнего порядка в монокристаллах  $TiC_{0,64}$ ,  $TiC_{0,76}$ ,  $TiN_{0,82}$ ,  $NbC_{0,73}$  и  $NbC_{0,83}$  методом упругого диффузного рассеяния нейтронов провели авторы работ [88–94]. Эти исследования стали продолжением и развитием работ [85, 86, 95]. Все монокристаллы были получены А. Кристенсеном с помощью зонной плавки; методика эксперимента подробно описана [96]. Монокристаллы карбидов титана и ниобия были получены зонной плавкой предварительно спеченных образцов; плавку проводили в атмосфере чистого гелия под давлением 2 МПа (20 атм). Монокристалл нитрида титана получен зонной плавкой прутка титана при температуре 2870 К в атмосфере азота высокой чистоты; давление азота составляло 2 МПа (20 атм). Для проведения нейтронографических измерений из полученных образцов вырезали монокристаллические образцы в виде цилиндров длиной и диаметром около 10 мм. При температуре 300 К период элементарной ячейки  $a_{B1}$  кубических монокристаллов  $TiC_{0,64}$ ,  $TiC_{0,76}$ ,  $TiN_{0,82}$ ,  $NbC_{0,73}$  и  $NbC_{0,83}$  составлял 0,4322, 0,4330, 0,4228, 0,4442 и 0,4453 нм, соответственно.

Восстановление данных по параметрам ближнего порядка и атомным смещениям из интенсивности диффузного рассеяния является достаточно сложной вычислительной задачей, при решении которой могут возникать значительные ошибки. Значения этих ошибок зависят от числа координационных сфер, учитываемых при минимизации; от размера зоны, выбранной вблизи дифракционного отражения, что влияет на интенсивность диффузного рассеяния; от ошибок калибровки. Во избежание этих погрешностей авторы работ [88–94] провели специальные исследования [91, 93] по оценке статистических вычислительных ошибок. В частности, непосредственная минимизация экспериментальных результатов для вакансии, помещенной в центр (000) координационных сфер, дает величину  $\alpha_{000}$ , отличающуюся от теоретического значения, равного 1. Эта систематическая ошибка возникает из-за неопределенности коэффициентов в формуле нормировки для сечения упругого рассеяния,  $d\sigma/d\Omega$ . Исправленные (с учетом, что  $\alpha_{000} = 1$ ) значения параметров ближнего порядка  $\alpha_{hkl}$  вычисляли по формуле

$$\alpha_{hkl}^{\text{corrected}} = \frac{1 + (d\sigma/d\Omega)_{\text{inc}}}{\alpha_{000}^{\text{non-corrected}} + (d\sigma/d\Omega)_{\text{inc}}} \times \alpha_{hkl}^{\text{non-corrected}}, \quad (4.113)$$

где величина  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{inc}}$  соответствует некогерентному рассеянию, дающему дополнительный слабый вклад в сечение упругого рассеяния. Для нестехиометрических соединений  $MX_y$  эта величина в единицах Лауэ рассчитывается по формуле

$$(d\sigma/d\Omega)_{\text{inc}} = (\sigma_M^{\text{inc}} + y\sigma_X^{\text{inc}} + \sigma_{MX}^{\text{dm}})/[y(1-y)\sigma_X^{\text{coh}}], \quad (4.114)$$

где  $\sigma^{\text{coh}}$  и  $\sigma^{\text{inc}}$  — эффективные сечения когерентного и некогерентного рассеяния,  $\sigma^{\text{dm}}$  — сечение многократного диффузного рассеяния ( $1 \text{ Лауэ} = y(1-y)(f_X)^2$ , где

$f_X$  — амплитуда когерентного рассеяния нейтронов атомом сорта X). Для  $\text{TiC}_{0,64}$ ,  $\text{TiC}_{0,76}$ ,  $\text{TiN}_{0,82}$ ,  $\text{NbC}_{0,73}$  и  $\text{NbC}_{0,83}$  величина  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{inc}}$  равна 2,56, 3,18, 2,22, 0,27 и 0,37 Лауэ или 0,26, 0,26, 0,29, 0,02 и 0,02 барн, соответственно [89].

В табл. 4.5 приведены параметры ближнего порядка в неметаллической под-решетке нестехиометрических карбидов титана и ниобия и нитрида титана [89], соответствующие закаленному неупорядоченному состоянию или неупорядоченному состоянию, равновесному при температуре измерения  $T$ , которая немного больше, чем температура перехода порядок–беспорядок  $T_{\text{tr}}$  в этих соединениях. Для сравнения в этой же таблице даны параметры ближнего порядка в ромбической (пр. гр.  $C222_1$ ) сверхструктуре  $\text{M}_3\text{X}_2$  и сверхструктурах типа  $\text{M}_6\text{X}_5$ . На рис. 4.20 показано,

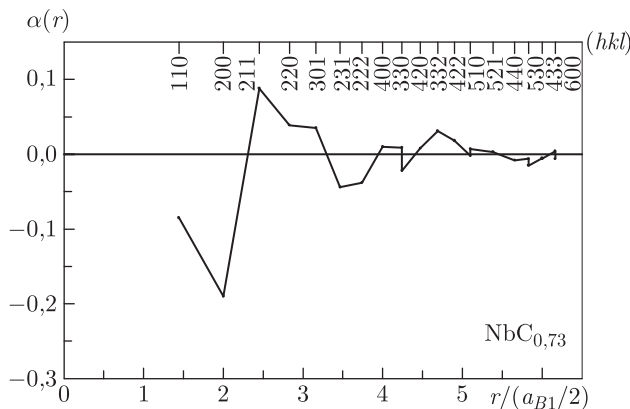


Рис. 4.20. Параметры ближнего порядка  $\alpha_{hkl}$  в неупорядоченном карбиде  $\text{NbC}_{0,73}$  [93]:  $r = (a_{B1}/2) \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$  — радиус координационной сферы ( $hkl$ )

как изменяются параметры ближнего порядка в карбиде  $\text{NbC}_{0,73}$  при увеличении радиуса  $r = (a_{B1}/2)(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$  координационной сферы ( $hkl$ ).

Результаты, приведенные в табл. 4.5, позволяют сделать следующие выводы.

- В карбиде титана рост концентрации вакансий сопровождается распространением корреляций на большее число координационных сфер: в карбиде  $\text{TiC}_{0,76}$  ближний порядок практически полностью отсутствует уже в четвертой и последующих координационных сферах, а в карбиде  $\text{TiC}_{0,64}$  корреляции имеются вплоть до восьмой координационной сферы (400).
- Во всех изученных образцах параметры ближнего порядка в первой (110) и второй (200) координационных сферах отрицательны, а в третьей (211) координационной сфере положительны. Параметры  $\alpha_{110}$ ,  $\alpha_{200}$  и  $\alpha_{211}$  карбидов  $\text{TiC}_{0,76}$ ,  $\text{NbC}_{0,73}$ ,  $\text{NbC}_{0,83}$  и нитрида  $\text{TiN}_{0,82}$  по знаку и относительной величине в наибольшей степени соответствуют сверхструктуре  $\text{M}_6\text{X}_5$ ; для карбида  $\text{TiC}_{0,64}$  те же параметры наиболее близки ромбической (пр. гр.  $C222_1$ ) сверхструктуре типа  $\text{M}_3\text{X}_2$  (см. п. 6.2).
- Как видно из результатов по нитриду  $\text{TiN}_{0,82}$ , с увеличением температуры все параметры ближнего порядка уменьшаются по абсолютной величине.

Исследования [88–94] упругого диффузного рассеяния нейтронов показали, что в ближайших координационных сферах заметный ближний порядок сохраняется даже при температуре, которая на 200–300 К выше, чем температура перехода порядок–беспорядок. Из этого ясно, что роль близкодействующих взаимодействий в нестехиометрических соединениях очень велика. Однако нельзя утверждать, что

Таблица 4.5. Параметры ближнего порядка  $\alpha_{hkl}$  в неметаллической подрешетке карбидов  $\text{TiC}_{0,64}$ ,  $\text{TiC}_{0,76}$ ,  $\text{NbC}_{0,73}$ ,  $\text{NbC}_{0,83}$  и нитрида  $\text{TiN}_{0,82}$  [89]

*KC ( <i>hkl</i> )	$\text{M}_3\text{X}_2$ (пр. гр. $C222_1$ )	$\text{TiC}_{0,64}$ **1170 K	$\text{TiC}_{0,76}$ **1170 K	$\text{NbC}_{0,73}$		$\text{NbC}_{0,83}$ **1470 K	$\text{M}_6\text{X}_5$
				***закалка	**1470 K		
000	1	1,000	0,934	1,000	1,000	1,000	1
110	-1/8	-0,055	-0,047	-0,085	-0,087	-0,063	-1/5
200	-1/2	-0,276	-0,122	-0,190	-0,196	-0,166	-1/5
211	1/8	0,037	0,035	0,088	0,072	0,094	1/5
220	1/4	0,088	0,018	0,039	0,018	0,005	0
310	1/8	0,021	-0,003	0,035	0,029	0,026	0
222	-1/8	-0,039	0,008	-0,044	-0,029	-0,019	-1/5
321	-3/16	-0,019	-0,001	-0,038	-0,024	-0,030	-1/10
400	0	0,072	0,009	0,010	0,010	0,009	1/5
330	0	0,001	0,010	0,009	-0,003	0,005	2/15
411	0	-0,014	-0,007	-0,022	-0,028	-0,035	2/15
420	0	-0,029	0,010	0,008	0,001	-0,001	-1/5
332	1/4	0,010	-0,002	0,031	0,006	0,002	0
422	0	0,016	-0,001	0,018	0,013	0,005	2/5
510	0	-0,010	-0,002	-0,002	-0,001	-0,011	-1/15
431	0	0,006	-0,003	0,007	0,002	-0,002	-1/15
521	1/8	0,009	0,000	0,003	0,000	0,000	0

*KC ( <i>hkl</i> )	$\text{M}_3\text{X}_2$ (пр. гр. $C222_1$ )	$\text{TiN}_{0,82}$				$\text{M}_6\text{X}_5$
		***закалка	**970 K	**1070 K	**1170 K	
000	1	1,000	1,000	1,000	1,000	1
110	-1/8	-0,107	-0,101	-0,096	-0,091	-1/5
200	-1/2	-0,114	-0,114	-0,102	-0,096	-1/5
211	1/8	0,036	0,045	0,040	0,034	1/5
220	1/4	-0,002	0,018	0,013	0,013	0
310	1/8	0,004	0,019	0,016	0,014	0
222	-1/8	-0,041	-0,028	-0,023	-0,018	-1/5
321	-3/16	-0,025	-0,018	-0,015	-0,013	-1/10
400	0	-0,002	0,003	0,000	-0,005	1/5
330	0	0,012	-0,002	0,000	0,003	2/15
411	0	-0,019	-0,010	-0,008	-0,005	2/15
420	0	-0,005	0,003	0,004	0,004	-1/5
332	1/4	0,002	0,013	0,010	0,008	0
422	0	0,004	0,010	0,008	0,005	2/5
510	0	-0,005	-0,001	-0,001	-0,002	-1/15
431	0	-0,001	0,004	0,003	0,002	-1/15
521	1/8	-0,003	0,000	-0,001	-0,001	0

\* KC — координационная сфера (*hkl*);

\*\* измерения выполнены на неупорядоченных образцах при указанной температуре  $T$ , которая немного больше температуры перехода беспорядок—порядок  $T_{tr}$  в этих соединениях;

\*\*\* измерения выполнены при температуре 300 K на закаленных неупорядоченных образцах.

ближний порядок в сильно нестехиометрических соединениях обусловлен исключительно отталкиванием вакансий. Такой тип ближнего порядка является преобладающим в нестехиометрических соединениях  $\text{MX}_y\Box_{1-y}$  с относительным содержанием структурных вакансий  $(1 - y) \leq 0,3$ . При более высоком содержании вакансий (например, в карбиде титана  $\text{TiC}_{0,5}\text{--TiC}_{0,7}$ ) последние в принципе не могут быть изолированы одна от другой. В этом случае, по-видимому, формируется ближний порядок, связанный с кластеризацией вакансий в группы из двух, трех и более вакансий и таким взаимным расположением вакансионных кластеров, которое обеспечивает их наибольшее удаление друг от друга.

Метод электронной микроскопии и электронной дифракции применялся для изучения ближнего и дальнего порядка в неметаллической подрешетке карбидных твердых растворов  $\text{Ti}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{C}_{0,21}$ ,  $\text{Ti}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{C}_{0,55}$ ,  $\text{Ti}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{C}_{0,21}$  и  $\text{Ti}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{C}_{0,55}$  [97]. Образцы твердых растворов были получены методом дуговой плавки с последующей закалкой из расплава и содержали две фазы:  $\beta$ -фазу (ОЦК твердый раствор углерода в сплаве  $\beta\text{-(Ti, V)}$ ) и кубическую  $\delta$ -фазу со структурой типа B1. В образцах  $\text{Ti}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{C}_{0,21}$ ,  $\text{Ti}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{C}_{0,55}$ ,  $\text{Ti}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{C}_{0,21}$  и  $\text{Ti}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{C}_{0,55}$  содержалось 52,0, 97,2, 51,2 и 88,0 мол.%  $\delta$ -фазы, имеющей состав  $\text{Ti}_{0,997}\text{V}_{0,003}\text{C}_{0,493}$ ,  $\text{Ti}_{0,984}\text{V}_{0,016}\text{C}_{0,570}$ ,  $\text{Ti}_{0,991}\text{V}_{0,009}\text{C}_{0,519}$  и  $\text{Ti}_{0,918}\text{V}_{0,082}\text{C}_{0,679}$ , соответственно. Выделения  $\delta$ -фазы представляли собой дендриты размером до 10 мкм, окруженные матрицей сплава  $\beta\text{-(Ti, V)}$ . Исследование дифракции электронов на участках, содержащих только  $\delta$ -фазу, обнаружило дополнительное периодическое диффузное рассеяние и дополнительные дифракционные отражения, не принадлежащие  $\delta$ -фазе. Оба наблюдаемых эффекта были связаны с образованием в кубическом карбиде  $\text{TiC}_y$  дальнего порядка. Все дополнительные дифракционные отражения были сверхструктурными и соответствовали дифракционному вектору  $\{1/2\ 1/2\ 1/2\}$ . Это указывает на образование в карбиде титана упорядоченной фазы типа  $\text{Ti}_2\text{C}$ . Малый размер доменов упорядоченной фазы не позволил установить, какую пространственную группу ( $R\bar{3}m$  или  $Fd\bar{3}m$ ) она имеет.

Анализ интенсивности диффузного рассеяния позволил авторам [97] определить параметры ближнего порядка в восьми координационных сферах неметаллической подрешетки кубической карбидной фазы (табл. 4.6). Измеренные параметры ближнего порядка  $\alpha_{hkl}$  хорошо коррелируют с теоретическими значениями  $\alpha$ , рассчитанными для идеальной упорядоченной фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$ . Знак параметров  $\alpha$  указывает, что в первой и второй координационных сферах неметаллической подрешетки наблюдаются преимущественно пары C– $\Box$ , а в третьей координационной сфере — пары C–C и  $\Box$ – $\Box$ . Введение поправок на ширину размытых дифракционных отражений и на неравномерное распределение интенсивности этих отражений позволило существенно уточнить найденные значения параметров ближнего порядка. Для объяснения полученных результатов в работе [97] использованы представления о сверхструктурном и корреляционном ближнем порядке, предложенные в работах [25, 98]. По мнению авторов [97], параметры ближнего порядка  $\alpha^*$ , полученные с учетом поправок на ширину отражений, характеризуют только корреляционный ближний порядок, а параметры  $\alpha^{**}$ , рассчитанные с учетом поправки на неоднородное распределение интенсивности, включают сверхструктурную и корреляционную составляющие одновременно. Следует заметить, что сверхструктурный параметр  $\alpha_{110}$  для кубической и тригональной упорядоченных фаз  $\text{Ti}_2\text{C}$  тождественно равен нулю, а по данным работы [97] параметр  $\alpha_{110}$  без поправок ( $\alpha_{\text{exp}}$ ) и с поправками ( $\alpha^*$ ,  $\alpha^{**}$ ) отрицателен (см. табл. 4.6). Можно предположить, что эти расхождения обусловлены неучтенными [97] факторами, связанными с рассеянием на атомах ванадия, который присутствовал в изученных дифракционных областях, а также со статическими смещениями атомов.

Таблица 4.6. Параметры ближнего порядка  $\alpha_{hkl}$  для упорядоченной фазы типа  $Ti_2C$ , образующейся в кубических карбидах  $Ti_{0,997}V_{0,003}C_{0,49}$ ,  $Ti_{0,991}V_{0,009}C_{0,52}$  и  $Ti_{0,985}V_{0,015}C_{0,57}$  [97]

Координационная сфера ( $hkl$ )	$\alpha_{exp}$	$^*\alpha$	$^{**}\alpha$	$\alpha_{th}$
110	– 0,183	– 0,139	– 0,117	0
200	– 0,254	– 0,147	– 0,216	– 1
211	0,189	0,083	0,070	0
220	– 0,026	– 0,009	0,046	1
310	0,050	0,013	0,011	0
222	– 0,128	– 0,025	0,052	– 1
321	– 0,089	– 0,013	– 0,011	0
400	0,171	0,019	0,034	1

$\alpha_{exp}$  — экспериментальные значения параметров ближнего порядка;

$^*\alpha$  — параметры ближнего порядка, исправленные с учетом ширины отражений (согласно [97], параметры корреляционного ближнего порядка);

$^{**}\alpha$  — параметры ближнего порядка, исправленные с учетом неравномерного распределения интенсивности отражения (согласно [97] это параметры  $\alpha^{**}$  одновременно включают в себя корреляционный и сверхструктурный ближний порядок);

$\alpha_{th}$  — теоретические параметры ближнего порядка для идеальной упорядоченной фазы  $Ti_2C$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$  или  $Fd\bar{3}m$ ).

Метод диффузного рассеяния электронов был применен для изучения ближнего порядка в низших гексагональных карбидах ванадия  $V_2C_y$  и ниобия  $Nb_2C_y$  [99]. Исследование показало, что ближний и дальний порядок в этих карбидах связан с распределением атомов углерода и структурных вакансий в регулярные ряды  $C-\square-C-\square-\dots$ , параллельные оси  $c$ . Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений интенсивностей диффузного рассеяния позволило авторам [99] установить возможные типы порядка в карбидах  $V_2C$  и  $Nb_2C$ .

Исследование дифракции электронов в кубическом монооксиде титана  $TiO_y$  ( $1,00 \leq y \leq 1,25$ ) [48] также обнаружило диффузное рассеяние, однако каких-либо количественных характеристик ближнего порядка в статье не приводится. Измерения диффузного рассеяния рентгеновского излучения монокристаллическим образцом неупорядоченного монооксида титана  $TiO_{0,997}$  при температуре 1323 К [100] показали, что имеется тенденция к ближайшему окружению атомов титана вакансиями как металлической, так и кислородной подрешеток. Это следует из отрицательного знака параметров ближнего порядка  $\alpha_{Ti-\square}$  и  $\alpha_{Ti-\blacksquare}$  в ближайших координационных сферах, образованных вокруг атомов титана узлами кислородной и титановой подрешеток, соответственно ( $\square$ ,  $\blacksquare$  — вакансии неметаллической и металлической подрешеток).

#### 4.5.4. Исследование ближнего порядка методом магнитной восприимчивости

Впервые метод магнитной восприимчивости был использован для анализа распределения атомов и оценки параметров ближнего порядка А. А. Ремпелем и А. И. Гусевым при изучении нестехиометрического карбида ниобия [11, 72, 101, 102]. К настоящему времени аналогичным образом изучены также нестехиометрические карбиды титана, гафния и тантала [103–112]. Эти исследования подробно описаны в п. 11.5, поэтому здесь мы кратко рассмотрим их результаты в сравнении с данными по ближнему порядку, полученными методами ЯМР и упругого диффузного рассеяния нейтронов.

Измерения магнитной восприимчивости  $\chi$  образцов карбида ниобия разного состава в интервале температур 300–1300 К обнаружили зависимость величины  $\chi$  от условий термообработки  $\text{NbC}_y$  с  $0,81 \leq y \leq 0,88$ . При измерении магнитной восприимчивости образцов  $\text{NbC}_y$ , закаленных в интервале температур, заметно превышающих температуру перехода беспорядок–порядок, наблюдалось скачкообразное понижение  $\chi$  вплоть до восприимчивости упорядоченных образцов того же состава. На нейтронограммах, снятых с образцов  $\text{NbC}_y$  после измерения  $\chi(T)$ , появляются сверхструктурные рефлексы. Это значит, что в процессе измерения восприимчивости происходит упорядочение. Измерения показали, что восприимчивость образцов, содержащих одновременно неупорядоченную и упорядоченную фазы, практически совпадает с восприимчивостью образцов  $\text{NbC}_y$  того же состава, содержащих только упорядоченную фазу. Отсюда следует, что восприимчивость не зависит от содержания упорядоченной фазы. Возникновение дальнего порядка сопровождается образованием ближнего порядка, поэтому независимость  $\chi$  от содержания упорядоченной фазы и изменение  $\chi$  при термообработке указывают на то, что магнитная восприимчивость определяется, в основном, образованием именно ближнего, а не дальнего порядка.

Нестехиометрическое соединение  $\text{MX}_y$  со структурой  $B1$  можно представить как совокупность не взаимодействующих октаэдрических кластеров, включающих шесть узлов неметаллической подрешетки, образующих первую координационную сферу атома металла, который расположен в центре октаэдрического кластера. В этом случае магнитную восприимчивость соединения  $\chi$  можно представить через восприимчивости  $\chi_i$  и вероятности  $P_i$  отдельных кластеров  $\chi(y, T) = \sum \chi_i(T) \lambda_i P_i(y)$ , где  $\lambda_i$  — мультиплетность (число эквивалентных конфигураций кластера с  $i$ -конфигурацией, в котором  $n$  узлов из шести являются вакантными). Авторы работы [11] определяли восприимчивости  $\chi_i$  кластеров из данных по восприимчивости неупорядоченного соединения в предположении, что вероятности  $P_i$  отдельных кластеров в нем описываются биномиальным распределением  $P_i(y) = P_i^{\text{bin}}(y) = y^{(6-n)}(1-y)^n$ . Затем, используя полученные данные по восприимчивостям  $\chi_i$  отдельных кластеров и экспериментальные результаты по восприимчивости упорядоченного карбида, находили вероятности различных кластеров  $P_i^{\text{ord}}(y)$  в упорядоченном карбиде. Октаэдрические кластеры включают узлы неметаллической подрешетки, входящие в первую и вторую координационные сферы друг относительно друга, и поэтому позволяют определить ближний порядок в этих координационных сферах по известным вероятностям  $P_i^{\text{ord}}(y)$ .

Параметры ближнего порядка  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  для первой и второй координационных сфер неметаллической подрешетки можно найти по формуле

$$\alpha_j = 1 - (P_{X-\square}^{\text{ord}(j)} / P_{X-\square}^{\text{bin}}), \quad (4.115)$$

где  $P_{X-\square}^{\text{bin}} = \lambda_{X-\square} y(1-y)$  — соответствующая неупорядоченному состоянию соединения  $\text{MX}_y$  и зависящая только от его состава биномиальная вероятность образования пары «атом внедрения–вакансия»  $X-\square$  ( $\lambda_{X-\square} = 2$ ). Вероятности образования пар  $X-\square$  в любой  $j$ -й координационной сфере неметаллической подрешетки упорядоченного соединения определяются соотношением

$$P_{X-\square}^{\text{ord}(j)} = \sum_i n_i^{(j)} \lambda_i P_i^{\text{ord}}(y), \quad (4.116)$$

где  $n_i^{(j)}$  — относительная доля пар «атом внедрения–вакансия» в  $j$ -й координационной сфере кластера с  $i$ -й конфигурацией.

Сопоставление найденных параметров ближнего порядка  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в упорядоченных карбидах  $\text{TiC}_y$ ,  $\text{NiC}_y$ ,  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$  с теоретическими значениями  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в иде-



альных упорядоченных фазах  $M_2C$ ,  $M_3C_2$  и  $M_6C_5$  подтверждает образование этих упорядоченных фаз (табл. 4.7). Отличие найденных из данных по магнитной воспри-

Таблица 4.7. Параметры ближнего порядка в упорядоченных нестехиометрических карбидах  $TiC_y$ ,  $NiC_y$ ,  $NbC_y$  и  $TaC_y$ , определенные методом магнитной восприимчивости [11, 101–112]

Состав	Экспериментальные параметры ближнего порядка		Тип и пространственная группа упорядоченной фазы	Теоретические параметры ближнего порядка в идеальной упорядоченной фазе	
	$\alpha_1 \pm 0,005$	$\alpha_2 \pm 0,005$		$\alpha_1$	$\alpha_2$
$NbC_{0,81}$	– 0,153	– 0,137	$Nb_6C_5$ ( $C2/m$ )	– 0,2	– 0,2
$NbC_{0,83}$	– 0,132	– 0,126	$Nb_6C_5$ ( $C2/m$ )	– 0,2	– 0,2
$NbC_{0,88}$	– 0,064	– 0,040	$Nb_6C_5$ ( $C2/m$ )	– 0,2	– 0,2
$TaC_{0,82}$	– 0,080	– 0,086	$Ta_6C_5$	– 0,2	– 0,2
$TaC_{0,83}$	– 0,063	– 0,080	$Ta_6C_5$	– 0,2	– 0,2
$TaC_{0,85}$	– 0,059	– 0,043	$Ta_6C_5$	– 0,2	– 0,2
$NiC_{0,71}$	– 0,207	– 0,001	$M_3C_2$ ( $P2, Immm$ )	– 0,25	0
$NiC_{0,78}$	– 0,123	– 0,001	$M_3C_2$ ( $P2, Immm$ )	– 0,25	0
$NiC_{0,83}$	– 0,079	– 0,023	$M_6C_5$ ( $C2/m, P3_1, C2$ )	– 0,2	– 0,2
$TiC_{0,50}$	0	– 0,793	$Ti_2C$ ( $R\bar{3}m, Fd\bar{3}m$ )	0	– 1,0
$TiC_{0,55}$	0	– 0,700	$Ti_2C$ ( $R\bar{3}m, Fd\bar{3}m$ )	0	– 1,0
$TiC_{0,59}$	0,004	– 0,668	$Ti_2C$ ( $R\bar{3}m, Fd\bar{3}m$ )	0	– 1,0
$TiC_{0,63}$	– 0,055	– 0,406	$Ti_3C_2$ ( $C222_1$ )	– 0,125	– 0,5
$TiC_{0,68}$	– 0,053	– 0,394	$Ti_3C_2$ ( $C222_1$ )	– 0,125	– 0,5
$TiC_{0,69}$	– 0,011	– 0,441	$Ti_3C_2$ ( $C222_1$ )	– 0,125	– 0,5
$TiC_{0,81}$	– 0,093	– 0,096	$Ti_6C_5$ ( $C2/m, P3_1, C2$ )	– 0,2	– 0,2

имчивости значений  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  от предельных значений этих параметров в идеальной упорядоченной фазе указывает на то, что в изученных карбидах не было достигнуто полное упорядочение.

Следует иметь в виду, что данные [11, 72, 101–112] по ближнему порядку в упорядоченных нестехиометрических карбидах, полученные на основе измерений магнитной восприимчивости, являются достаточно грубой оценкой параметров ближнего порядка. Действительно, предположение о том, что в закаленных неупорядоченных нестехиометрических соединениях реализуется идеальный беспорядок и потому вероятности кластеров в неупорядоченном соединении можно описать биномиальным распределением, не вполне верно. Исследования нестехиометрических карбидов и нитридов методом упругого диффузного рассеяния нейтронов показали, что в этих соединениях ближний порядок сохраняется по меньшей мере в трех ближайших координационных сферах даже при температуре, которая на 200 К больше температуры перехода порядок–беспорядок (см. табл. 4.5). Для определения того, насколько верно метод магнитной восприимчивости позволяет оценить параметры ближнего порядка, нужно провести параллельный эксперимент по магнитной восприимчивости и упругому диффузному рассеянию нейтронов на одних и тех же образцах нестехиометрического карбида в неупорядоченном и упорядоченном состояниях. Параметры ближнего порядка в неупорядоченном карбиде, найденные нейтронографическим методом, следует использовать для расчета вероятностей кластеров  $P_i$  в неупорядоченном



соединении и последующего вычисления восприимчивостей отдельных кластеров  $\chi_i$ . Это позволит существенно увеличить точность определения вероятностей кластеров и параметров ближнего порядка в упорядоченном карбиде. Сравнение параметров ближнего порядка в упорядоченном карбиде, найденных из данных по магнитной восприимчивости и из эксперимента по диффузному рассеянию, покажет, насколько оправдано применение магнитной восприимчивости для изучения ближнего порядка в распределении атомов внедрения и вакансий.

Пока такого эксперимента не проведено, мы можем сравнить данные по ближнему порядку, полученные на разных образцах нестехиометрических соединений методом магнитной восприимчивости, с одной стороны, и методами ЯМР и диффузного рассеяния нейтронов, с другой стороны.

Результаты исследования ближнего порядка в упорядоченных карбидах титана и ниобия методом магнитной восприимчивости неплохо согласуются с данными по ближнему порядку в карбиде титана, полученными методом диффузного рассеяния нейтронов [86, 89, 90, 94, 95], с результатами ЯМР-исследований [60, 73–75] и нейтронографических измерений [85–87, 89, 90, 93–95] карбида ниобия. Достаточно подробно применение метода магнитной восприимчивости для изучения ближнего порядка в сильно нестехиометрических соединениях описано в обзоре С. З. Назаровой и А. И. Гусева [113].

#### 4.5.5. Ближний порядок в карбидных твердых растворах

Метод диффузного рассеяния рентгеновского излучения неоднократно использовался для изучения ближнего порядка в металлической подрешетке твердых растворов, образованных карбидами переходных металлов. По мнению авторов работы [9], наиболее существенными результатами изучения ближнего порядка в твердых растворах  $M^{(I)}C-M^{(II)}C$  являются установление самого факта существования нехаотического распределения атомов металлов по узлам металлической подрешетки и обнаружение влияния углерода на корреляции в расположении металлических атомов.

Впервые локальное распределение атомов в металлической подрешетке твердых растворов NbC–TaC и ZrC–HfC эквимольного состава было изучено Я. С. Уманским и В. И. Фадеевой [114–116]. Отсутствие вакансий в подрешетке углерода и близость атомных радиусов замещаемых металлов (Nb и Ta, Zr и Hf) позволяют предположить, что в решетке этих твердых растворов статические искажения отсутствуют. Параметры ближнего порядка для трех ближайших координационных сфер металлической подрешетки определяли из интенсивности диффузного рассеяния  $I_D = I_{DL} + I_{DSRO}$  (интенсивности  $I_{DL}$  и  $I_{DSRO}$  описывали уравнениями (4.56) и (4.61), соответственно). Параметры ближнего порядка в первой и второй координационных сферах оказались положительными, причем величины  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  возрастали с понижением температуры закалки или отжига (табл. 4.8). Положительные величины  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  свидетельствуют о том, что в исследованных твердых растворах в первой и второй координационных сферах атома металла выбранного сорта содержание атомов металла этого же сорта больше, чем при статистическом распределении. Иначе говоря, в металлической подрешетке твердых растворов NbC–TaC и ZrC–HfC имеется ближний порядок типа ближнего расслоения. Ближнее расслоение наблюдается также в металлических сплавах Nb–Ta [117]. Параметр ближнего порядка  $\alpha_3$  для третьей координационной сферы отрицателен по знаку и близок к нулю, поэтому можно считать, что корреляции в расположении атомов металлической подрешетки распространяются лишь на две ближайшие координационные сферы. Дополнительный отжиг образцов при пониженной температуре и введение в твердый

Таблица 4.8. Параметры ближнего порядка  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  в первой, второй и третьей координационных сферах металлической подрешетке карбидных твердых растворов и в сплавах

Состав	Термообработка	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	Литература
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{C}$	отжиг, 2000 К	0,058	0,025	0	114
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{C}$	отжиг, 1800 К	0,089	0,049	0	114
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{C}$	отжиг, 1500 К	0,120	0,071	0	114
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{C} + 1 \text{ мол. \% WC}$	отжиг, 1800 К	0,11	0,10	0,02	116
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{C} + 1 \text{ мол. \% WC}$	отжиг, 1500 К	0,14	0,13	0,04	116
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}$	закалка, 1600 К	0,13	0,09	0,02	117
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}$	отжиг, 1400 К	0,16	0,08	– 0,04	117
$\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}\text{C}$	закалка, 2200 К	0,06	0	0	115
$\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}\text{C}$	закалка, 1800 К	0,09	0	0	115
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{C}$	закалка, 2200 К	– 0,06	–	–	9, 118, 119
$\text{Nb}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$	закалка, 1500 К	0,066	0,103	–	120
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$	закалка, 1500 К	0,063	0,047	–	120
$\text{Nb}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}$	закалка, 1500 К	0,091	0,017	–	120
$\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{C}$	закалка, 2200 К	– 0,06	–	–	9, 118, 119
$\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}$	закалка, 1500 К	0,19	–	–	9, 118, 119
$\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{C}$	закалка	0,07	–	–	9
$\text{Ti}_{0,6}\text{Hf}_{0,4}\text{C}$	закалка	0,03	–	–	9
$\text{V}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{C}$	закалка, 2100 К	– 0,01	–	–	9, 118, 119
$\text{V}_{0,64}\text{Nb}_{0,36}$	закалка	– 0,23	–	–	9, 118, 119
$\text{V}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{C}$	закалка, 2100 К	0,03	–	–	9, 118, 119
$\text{V}_{0,65}\text{W}_{0,35}$	закалка	– 0,10	–	–	9, 118, 119
$\text{Ti}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{C}$	закалка, 2200 К	– 0,06	–	–	9, 118, 119
$\text{Ti}_{0,61}\text{W}_{0,39}\text{C}_{0,98}$	закалка, 2400 К	– 0,09	0,03	0	121
$\text{Ti}_{0,77}\text{W}_{0,23}\text{C}_{0,98}$	закалка, 2400 К	– 0,07	0	0	121
$\text{Ti}_{0,84}\text{W}_{0,16}\text{C}_{0,98}$	закалка, 2400 К	– 0,06	0,02	0,01	121
$\text{Ti}_{0,91}\text{W}_{0,09}\text{C}_{0,98}$	закалка, 2400 К	– 0,06	– 0,02	– 0,02	121
$\text{Ti}_{0,58}\text{W}_{0,42}\text{C}_{0,94}$	закалка, 2400 К	– 0,06	0,04	0	121
$\text{Ti}_{0,58}\text{W}_{0,42}\text{C}_{0,86}$	закалка, 2400 К	0,05	0,16	0,04	121
$\text{Ti}_{0,59}\text{W}_{0,41}\text{C}_{0,78}$	закалка, 2400 К	0,07	0,15	0,03	121

раствор 1 мол. % WC привели к увеличению корреляций во взаимном расположении металлических атомов.

В работах [118, 119] изучено диффузное рассеяние рентгеновских лучей твердыми растворами  $\text{Ti}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{C}$ ,  $\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{C}$ ,  $\text{Ti}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{C}$ ,  $\text{V}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{C}$ ,  $\text{V}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{C}$  и металлическими сплавами  $\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}$ ,  $\text{V}_{0,64}\text{Nb}_{0,36}$  и  $\text{V}_{0,65}\text{W}_{0,35}$ . Параметр ближнего порядка  $\alpha_1$  для сплавов  $\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}$  оказался положительным, а для сплавов  $\text{V}_{0,64}\text{Nb}_{0,36}$  и  $\text{V}_{0,65}\text{W}_{0,35}$  — отрицательным. Для карбидных твердых растворов  $\text{Ti}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{C}$ ,  $\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{C}$ ,  $\text{Ti}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{C}$ ,  $\text{V}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{C}$  параметр  $\alpha_1$  отрицателен, а в твердом растворе  $\text{V}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{C}$   $\alpha_1 > 0$ . В карбидных твердых растворах  $\text{Ti}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{C}$ ,  $\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{C}$ ,  $\text{V}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{C}$  знак параметра  $\alpha_1$  меняется на противоположный в сравнении со сплавами  $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}$  [120],  $\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}$  и  $\text{V}_{0,65}\text{W}_{0,35}$ .

Ближний порядок в твердых растворах TiC–WC был изучен авторами [121–123]. Измерения диффузного рассеяния рентгеновского излучения проводили на образцах разного состава, подвергнутых разнообразным термообработкам (спекание при разных температурах, закалка, охлаждение с печью и т. д.). Согласно полученным результатам, во всех образцах твердых растворов TiC–WC с комплектной (без вакансий) подрешеткой углерода наблюдается заметный ближний порядок в первой координационной сфере ( $\alpha_1 < 0$ ), а для второй и третьей координационных сфер параметры  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  близки к нулю (табл. 4.8). Это означает, что корреляции в расположении атомов титана и вольфрама существуют на небольших расстояниях в пределах одной–трех координационных сфер. Во всех случаях дополнительный отжиг образцов при пониженной температуре приводил к увеличению параметров ближнего порядка. Состояние с распределением атомов металла, близким к статистическому, не было зафиксировано.

Увеличение содержания вольфрама в твердых растворах TiC–WC сопровождается ростом степени ближнего порядка в первой координационной сфере. Очень заметно на распределение атомов металла влияет содержание углерода. При отклонении от стехиометрического содержания углерода параметры ближнего порядка во всех трех координационных сферах становятся положительными (см. табл. 4.8). Вместе с тем особенности диффузного рассеяния рентгеновского излучения нестехиометрическими твердыми растворами  $Ti_xW_{1-x}C_y$  привели авторов работы [121] к мысли о наличии в структуре твердого раствора двух типов ближнего порядка — с  $\alpha_1 < 0$  и  $\alpha_1 > 0$ . В связи с этим авторы [121] предположили, что в нестехиометрическом твердом растворе  $Ti_xW_{1-x}C_y$  наряду с образованием сегрегаций атомов одного сорта сохраняются области ближнего порядка со структурой, типичной для стехиометрического твердого раствора.

## § 4.6. Локальные смещения атомов

В неупорядоченном состоянии нестехиометрические соединения характеризуются случайным распределением атомов внедрения и структурных вакансий по узлам неметаллической подрешетки и поэтому не обладают трансляционной симметрией кристалла стехиометрического состава. Однако случайное распределение атомов внедрения по узлам неметаллической подрешетки означает, что вероятности заполнения ее узлов являются равными, вследствие чего все узлы неметаллической подрешетки кристаллографически эквивалентны. Иначе говоря, в неупорядоченных нестехиометрических соединениях имеется трансляционная симметрия некоторой решетки вероятностей заполнения узлов.

Большинство сильно нестехиометрических соединений, обладающих широкими областями гомогенности, имеет высокосимметричную структуру  $B1$  (см. п. 3.2), сохраняющуюся при неупорядоченном распределении атомов внедрения и вакансий. Результатом неупорядоченного распределения является несохранение симметрии локального окружения каждого отдельного атома. В свою очередь, искажение локальной симметрии приводит к появлению статических смещений как атомов металла, так и атомов внедрения. Под статическими смещениями понимаются отклонения атомов от положений, соответствующих идеальной базисной структуре соединения, т. е. некоторая величина  $u_j = R_j - r_j$ , где  $R_j$ ,  $r_j$  есть радиусы-векторы, определяющие положение атома  $j$  в реальной и идеальной решетках. В отличие от динамических смещений, обусловленных тепловыми колебаниями атомов, статические смещения являются следствием асимметричного углового распределения связей между соседними атомами и различия в энергиях этих связей.

Кубическая симметрия неупорядоченных нестехиометрических соединений разрывает только сферически симметричное распределение статических смещений атомов, так как иначе нарушалась бы кристаллографическая эквивалентность различных узлов кристалла. В неупорядоченных нестехиометрических соединениях симметричное распределение статических смещений обеспечивается случайным расположением вакансий. Учитывая радиальное распределение статических смещений и используя аналогию с динамическими смещениями, можно перейти к рассмотрению средне-квадратичных статических смещений.

При упорядочении происходит понижение симметрии кристалла, которое сопровождается изменением симметрии локального окружения атомов; заметим, что для стехиометрического состава упорядоченной фазы симметрия локального окружения совпадает с симметрией кристалла. Поскольку в упорядоченном состоянии симметрия локального окружения не является кубической, то при упорядочении обязательно возникают статические смещения атомов. Значения статических смещений в неупорядоченном и упорядоченном состояниях кристалла различны, так как локальные окружения атомов в этих состояниях не совпадают.

Определение значений и направления статических смещений для каждого атома в нестехиометрических соединениях с разным структурным состоянием дает возможность указать положения равновесия, относительно которых происходят динамические смещения атомов, т. е. позволяет более точно и полно определить кристаллическую структуру. Сравнение статических смещений, соответствующих разным структурным состояниям кристалла, позволяет также выяснить возможные механизмы переходов беспорядок–порядок, проанализировать изменение межчастичных взаимодействий в кристалле при упорядочении.

#### 4.6.1. Методы определения смещений

Основными методами определения смещений атомов в кристаллах являются дифракция рентгеновских лучей и тепловых нейтронов. Между этими методами нет принципиальных различий, поскольку упругое рассеяние нейтронов на ядрах атомов и рассеяние рентгеновских лучей на статических несовершенствах кристалла описываются, по существу, одинаковыми формулами и могут рассматриваться в рамках единой теории [8, 124]. Вместе с тем различие параметров теории может приводить к весьма существенным методическим преимуществам.

Амплитуды рассеяния рентгеновских лучей отдельными атомами определяются числом электронов в них и монотонно увеличиваются с увеличением порядкового номера элемента в периодической системе, тогда как амплитуды рассеяния нейтронов ядрами разных атомов меняются нерегулярно. Применительно к нестехиометрическим карбидам и нитридам переходных металлов это означает, что при рассеянии рентгеновских лучей основной вклад в интенсивность дифракционных пиков дают атомы переходных металлов, а информация о неметаллической подрешетке почти полностью теряется.

В нейтронографическом методе амплитуды атомного рассеяния нейтронов различными компонентами нестехиометрических соединений сравнимы по величине. Например, амплитуды рассеяния нейтронов цирконием, гафнием, ниобием, танталом, углеродом и азотом равны  $0,71 \cdot 10^{-12}$ ,  $0,78 \cdot 10^{-12}$ ,  $0,71 \cdot 10^{-12}$ ,  $0,70 \cdot 10^{-12}$ ,  $0,665 \cdot 10^{-12}$  и  $0,94 \cdot 10^{-12}$  см [125]. Поэтому при использовании дифракции тепловых нейтронов вклад в интенсивность наблюдаемых дифракционных отражений дают как атомы металла, так и атомы внедрения. Нейтронографический метод определения смещений вообще более точен, чем рентгеновский, так как амплитуда рассеяния нейтронов не зависит от угла рассеяния, не нужно вносить поправку на экстинкцию. Кроме того, нейтроны поглощаются веществом значительно слабее,

чем рентгеновское излучение. Таким образом, при изучении нестехиометрических соединений переходных металлов нейтронографический метод определения смещений является предпочтительным.

Как динамические (тепловые), так и статические смещения атомов из узлов идеальной кристаллической решетки ослабляют интенсивность дифракционных отражений. В отсутствие упорядочения оба эти явления ослабляют интенсивность по одинаковому закону [8, 126]. Действительно, наличие динамических смещений приводит к зависимости положения атомов от времени, но поскольку частота рассеянного излучения на несколько порядков больше частоты тепловых колебаний атомов, то можно считать, что рассеяние происходит на неподвижных атомах, занимающих некоторые мгновенные положения. Отсюда следует, что для дифракционного эксперимента нет принципиальных различий между динамическими и статическими смещениями, необходимо лишь учитывать их наложение. В результате интенсивность спектра зависит от суммы среднеквадратичных динамических  $u_{\text{dyn}}$  и статических  $u_{\text{st}}$  смещений:

$$\langle u_{\Sigma}^2 \rangle = \langle u_{\text{st}}^2 \rangle + \langle u_{\text{dyn}}^2 \rangle. \quad (4.117)$$

Разделить динамические и статические смещения можно, если использовать, например, температурную зависимость интенсивности дифракционных отражений.

В кинематической теории интенсивность рассеяния кристаллом рассматривается как сумма вкладов от отдельных малых когерентно рассеивающих блоков. Амплитуда волны, рассеянная таким блоком, мала по сравнению с амплитудой падающей волны, поэтому сложное интерференционное взаимодействие падающей и рассеянной волн можно не учитывать. Для большинства кристаллических веществ кинематическая теория дает более верное, чем динамическая теория, описание интегральной интенсивности дифракционных отражений [10], поэтому при определении смещений обычно используют формулы кинематической теории.

Для достаточно большого идеального кристалла кинематическая теория приводит к такому распределению интенсивности в пространстве обратной решетки, которое состоит из узких пиков, локализованных в узлах обратной решетки. Изменяя модуль и направление дифракционного вектора  $q = (2 \sin \theta) / \lambda$ , можно прозондировать значительные области обратного пространства и определить распределение в нем интенсивности рассеянного излучения.

Нарушения идеальности кристалла изменяют распределение интенсивности рассеяния, приводя к сдвигу максимумов дифракционных пиков, изменению их интегральной интенсивности и к появлению плавного распределения интенсивности диффузного рассеяния вне этих пиков (см. формулу (4.48)); в некоторых случаях возможно появление новых отражений.

В случае нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  со структурой  $B1$  интенсивность дифракционных отражений на нейтронограмме, полученной от поликристаллического образца, можно записать в виде

$$I_{\text{exp}} = KLPF^2, \quad (4.118)$$

где  $K$  — постоянная прибора;  $L = (\sin \theta \sin 2\theta)^{-1}$  — фактор (множитель) Лоренца, учитывающий разное время прохождения узлом обратной решетки реальной сферы Эвальда;  $F^2$  — структурный фактор (квадрат структурной амплитуды  $F$ ), отражающий конкретное расположение атомов в элементарной ячейке кристалла;  $P$  — фактор повторяемости, равный числу векторов обратной решетки, имеющих такую же длину, как дифракционный вектор (появление фактора повторяемости связано с тем, что кристаллографические плоскости, имеющие равные по длине векторы обратной решетки, в соответствии с уравнением Вульфа–Брэгга (2.23) дают вклад в один

и тот же максимум интенсивности). Структурную амплитуду  $F$  с учетом смещений атомов из позиций идеальной решетки можно представить в хорошо известном из структурного анализа виде

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)] \exp(i\pi \mathbf{q} \mathbf{u}_j), \quad (4.119)$$

где  $x_j, y_j, z_j$  — координаты  $j$ -го атома базиса;  $f_j$  — атомный фактор рассеяния  $j$ -м атомом. В формуле (4.119) последний сомножитель есть фактор Дебая–Валлера, а суммирование ведется по всем узлам элементарной ячейки. Множитель  $\exp(i\pi \mathbf{q} \mathbf{u}_j)$  в результате усреднения по всем парам атомов, которые находятся на расстоянии  $\mathbf{R}_j$  друг от друга, он приобретает следующий вид:

$$\langle \exp(i\pi \mathbf{q} \mathbf{u}_j) \rangle = \exp\{-8\pi^2 \langle u_{q,\Sigma}^2 \rangle [(\sin \theta_{hkl})/\lambda]^2\}, \quad (4.120)$$

где  $\langle u_{q,\Sigma}^2 \rangle$  — средний квадрат проекции смещений на направление дифракционного вектора  $\mathbf{q}$ . В приближении Дебая колебания каждого атома изотропны и не зависят от соседних атомов, поэтому для кристаллов кубической сингонии  $\langle u_{q,\Sigma}^2 \rangle = \langle u_{\Sigma}^2 \rangle / 3$ , где  $\langle u_{\Sigma}^2 \rangle$  — средний квадрат смещений атома. В результате фактор Дебая–Валлера  $\langle \exp(i\pi \mathbf{q} \mathbf{u}_j) \rangle$  для кубических кристаллов можно записать как  $\langle \exp(i\pi \mathbf{q} \mathbf{u}_j) \rangle = \exp(-M_j)$ , где величина  $M$  имеет вид

$$M = \frac{8\pi^2}{3\lambda^2} \langle u_{\Sigma}^2 \rangle \sin^2(\theta_{hkl}). \quad (4.121)$$

Для кристаллов средней и низшей категорий, имеющих более сложную структуру, чем кристаллы высшей категории, для расчета величины  $M$  используют другие формулы. Это связано с тем, что в них изотропность динамических и статических смещений не сохраняется, так как атомы даже одного сорта могут находиться в кристаллографически неэквивалентных положениях.

Для нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  со структурой  $B1$  выражение (4.119) преобразуется к виду

$$F = 4[f_M \exp(-M_M) \pm y f_X \exp(-M_X)], \quad (4.122)$$

где  $M_M, M_X$  определяются по формуле (4.121) с учетом замены  $\langle u_{\Sigma}^2 \rangle$  на  $\langle u_{\Sigma M}^2 \rangle$  и  $\langle u_{\Sigma X}^2 \rangle$ , соответственно. Знаки «+» и «-» относятся к отражениям от плоскостей с четными и нечетными индексами Миллера.

Выражения (4.118), (4.121) и (4.122) принципиально позволяют найти среднеквадратичные смещения отдельно для атомов каждого сорта решением системы уравнений, записанных для четных и нечетных индексов Миллера. Практически провести такое разделение можно лишь в случае, когда амплитуды рассеяния нейтронов атомами металла и неметалла существенно различны. В ином случае структурные амплитуды  $F$  и экспериментальные интенсивности отражений от плоскостей с нечетными индексами Миллера настолько малы, что точность определения интенсивности этих отражений недостаточна для расчета смещений. По этой причине при изучении нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$ , компоненты которых имеют близкие атомные факторы  $f_M$  и  $f_X$ , используют среднеквадратичное смещение атомного комплекса, т. е. усредненную по обоим подрешеткам величину  $\langle u_{\Sigma \text{MX}_y}^2 \rangle$ .

Согласно работе [8], если  $|M_M - M_X| \ll 1$  и амплитуды рассеяния  $f_M$  и  $f_X$  близки по величине, то структурную амплитуду с учетом фактора ослабления можно записать следующим образом:

$$F = 4(f_M \pm y f_X) \exp(-M_{\text{MX}_y}). \quad (4.123)$$



После подстановки (4.123) в (4.118) получим

$$I_{\text{exp}} = 16KLP(f_{\text{M}} \pm yf_{\text{X}})^2 \exp(-2M_{\text{MX}_y}). \quad (4.124)$$

В выражении (4.124) только последний множитель является функцией смещений, тогда как произведение остальных множителей есть теоретическая интенсивность  $I_0$  дифракционного отражения в отсутствие смещений, т. е.

$$I_{\text{exp}}(hkl) = I_0 \exp \left\{ -\frac{16\pi^2}{3} \frac{\sin^2(\theta_{hkl})}{\lambda^2} \langle u_{\Sigma\text{MX}_y}^2 \rangle \right\}. \quad (4.125)$$

Из (4.125) следует, что суммарное среднеквадратичное смещение атомного комплекса (или эффективное среднеквадратичное смещение)  $\langle u_{\Sigma\text{MX}_y}^2 \rangle$  является угловым коэффициентом в уравнении прямой:

$$\ln \frac{I_{\text{exp}}(hkl)}{I_0} = -\frac{16\pi^2}{3} \frac{\sin^2(\theta_{hkl})}{\lambda^2} \langle u_{\Sigma\text{MX}_y}^2 \rangle. \quad (4.126)$$

Построив график зависимости  $\ln[I_{\text{exp}}(hkl)/I_0]$  от  $[(\sin \theta)/\lambda]^2$  для нескольких экспериментально наблюдаемых отражений ( $hkl$ ), можно по наклону прямой определить величину  $\langle u_{\Sigma\text{MX}_y}^2 \rangle$ . Практически вследствие имеющейся неточности в определении  $I_{\text{exp}}$  для расчета смещений целесообразно использовать метод наименьших квадратов.

#### 4.6.2. Смещения атомов в неупорядоченных карбидах и нитридах

В настоящее время статические смещения определены лишь для нескольких карбидов и нитридов и почти все исследования проведены на неупорядоченных соединениях.

Эффективные среднеквадратичные смещения  $\langle u_{\Sigma\text{MX}_y}^2 \rangle$  в областях гомогенности карбидов титана, циркония и гафния были определены в работе [127] методом рентгеновской дифракции при 300 К. По мнению авторов [127], при комнатной температуре тепловые колебания атомов малы и динамическими искажениями решетки можно пренебречь, поэтому они полагали, что  $\langle u_{\Sigma\text{MX}_y}^2 \rangle \approx \langle u_{\text{st}, \text{MX}_y}^2 \rangle$ . Согласно полученным данным, с ростом концентрации вакансий в подрешетке углерода изученных карбидов  $\text{TiC}_y$ ,  $\text{ZrC}_y$  и  $\text{HfC}_y$  наблюдается заметное увеличение статических искажений решетки (табл. 4.9). Наибольшие статические смещения наблюдаются у карбида титана; при переходе к карбидам циркония и гафния величина смещений уменьшается. Сопоставление зависимостей «период кристаллической решетки — состав» и «статические смещения — состав» показывает, что более резкое изменение периода решетки карбида сопровождается большей величиной статических искажений.

Метод дифракции нейтронов был применен авторами работы [128] для определения статических искажений в карбидах титана, циркония, ванадия, ниобия и тантала. Эффективные среднеквадратичные смещения  $\langle u_{\Sigma\text{MC}_y}^2 \rangle$  находили по формуле (4.126) из экспериментальных данных по интенсивности дифракционных отражений. В близких к стехиометрии карбидах статические искажения малы, так как решетка почти не содержит вакансий, поэтому для карбидов  $\text{MC}_{1,0}$  стехиометрического состава было принято, что  $\langle u_{\Sigma\text{MC}}^2 \rangle = \langle u_{\text{dyn}, \text{MC}}^2 \rangle$ . В пользу этого утверждения говорит хорошее согласие полученных значений  $\langle u_{\Sigma\text{MC}}^2 \rangle$  со значениями  $\langle u_{\text{dyn}, \text{MC}}^2 \rangle$ , рассчитанными



Таблица 4.9. Среднеквадратичные смещения  $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$  (нм) в нестехиометрических соединениях  $\text{MX}_y$  переходных металлов при  $T = 300$  К

Соединение	$\sqrt{\langle u_{\Sigma \text{MX}_y}^2 \rangle}$	$\sqrt{\langle u_{\text{st}, \text{MX}_y}^2 \rangle}$	$\sqrt{\langle u_{\text{дуп}, \text{MX}_y}^2 \rangle}$	$\sqrt{\langle u_{\text{дуп}, \text{M}}^2 \rangle}$	$\sqrt{\langle u_{\text{дуп}, \text{X}}^2 \rangle}$	Литература
TiC <sub>0,82</sub>	0,0160	0,0160	—	—	—	127
TiC <sub>0,66</sub>	0,0184	0,0184	—	—	—	127
TiC <sub>0,50</sub>	0,0199	0,0199	—	—	—	127
TiC <sub>0,96</sub>	0,0084	—	—	—	—	128
TiC <sub>0,86</sub>	0,0104	0,0065	—	—	—	128
TiC <sub>0,81</sub>	0,0119	0,0087	—	—	—	128
TiC <sub>0,65</sub>	0,0142	0,0118	—	—	—	128
TiC <sub>0,967</sub>	—	—	—	0,0044	0,0045	132
TiC <sub>0,96</sub>	—	—	0,0103	0,0084	0,0109	133
TiC <sub>0,94</sub>	—	—	—	0,0049	0,0058	136
ZrC <sub>0,80</sub>	0,0066	0,0066	—	—	—	127
ZrC <sub>0,70</sub>	0,0120	0,0120	—	—	—	127
ZrC <sub>0,60</sub>	0,0138	0,0138	—	—	—	127
ZrC <sub>0,97</sub>	0,0075	—	—	—	—	128
ZrC <sub>0,93</sub>	0,0101	0,0067	—	—	—	128
ZrC <sub>0,87</sub>	0,0110	0,0080	—	—	—	128
ZrC <sub>0,67</sub>	0,0142	0,0120	—	—	—	128
ZrC <sub>0,63</sub>	0,0147	0,0126	—	—	—	128
HfC <sub>0,90</sub>	0,0080	0,0080	—	—	—	127
HfC <sub>0,70</sub>	0,0091	0,0091	—	—	—	127
HfC <sub>0,60</sub>	0,0095	0,0095	—	—	—	127
VC <sub>0,845</sub>	0,0096	0,0045	—	—	—	128
VC <sub>0,814</sub>	0,0106	0,0063	—	—	—	128
NbC <sub>1,0</sub>	0,0081	—	—	—	—	128
NbC <sub>0,93</sub>	—	—	—	0,0048	—	134
NbC <sub>0,88</sub>	—	—	—	0,0046	—	134
NbC <sub>0,98</sub>	—	—	—	0,0051	0,0058	135
NbC <sub>0,89</sub>	—	—	—	0,0049	0,0058	135
TaC <sub>1,00</sub>	0,0091	—	—	—	—	128
TiN <sub>0,98</sub>	—	—	0,0089	0,0078	0,0100	130
TiN <sub>0,98</sub>	—	—	0,0105	0,0081	0,0096	133
TiN <sub>0,99</sub>	—	—	—	0,0054	0,0055	136
ZrN <sub>1,0</sub>	—	—	0,0085	0,0061	0,0112	130
HfN <sub>0,98</sub>	—	—	0,0081	0,0049	0,0126	130
TiC <sub>0,48</sub> N <sub>0,51</sub>	—	—	0,0107	—	—	133

в работе [129] из упругих постоянных в дебаевском приближении (согласно [129],  $\sqrt{\langle u_{\text{дуп}, \text{MC}}^2 \rangle}$  равно 0,0081, 0,0069 и 0,0072 нм для TiC, ZrC и NbC, соответственно). Исходя из предположения о слабой зависимости температуры Дебая от состава карбидов, авторы работы [128] полагают, что динамические искажения решетки при

уменьшении содержания углерода меняются незначительно и в первом приближении их зависимостью от состава карбида  $MC_y$  можно пренебречь. Это позволило оценить статические искажения по следующей формуле:

$$\langle u_{st, MC_y}^2 \rangle = \langle u_{\Sigma MC_y}^2 \rangle - \langle u_{dyn, MC}^2 \rangle = \langle u_{\Sigma MC_y}^2 \rangle - \langle u_{\Sigma MC}^2 \rangle. \quad (4.127)$$

Полученные в работе [128] значения смещений в карбиде титана оказались значительно меньше, чем определенные в работе [127] рентгеновским методом. Для карбида циркония  $ZrC_y$  результаты [127, 128] согласуются лучше (см. табл. 4.9).

Нейтроннографический метод был использован в работе [130] для определения среднеквадратичных смещений  $\langle u_{\Sigma MN}^2 \rangle$ ,  $\langle u_{\Sigma M}^2 \rangle$  и  $\langle u_{\Sigma N}^2 \rangle$  в близких к стехиометрии нитридах  $TiN_{0,98}$ ,  $ZrN_{1,00}$  и  $HfN_{0,98}$  (табл. 4.9). Результаты [130] по эффективным среднеквадратичным смещениям  $\langle u_{\Sigma MN}^2 \rangle$  в нитридах титана и циркония неплохо согласуются с величинами динамических смещений, рассчитанными [131] для этих соединений в дебаевском приближении из упругих постоянных ( $\sqrt{\langle u_{dyn, MN}^2 \rangle}$  равно 0,0083 и 0,0080 нм для  $TiN$  и  $ZrN$ , соответственно).

Влияние структурных вакансий на искажение решетки нестехиометрических соединений определяется не только величиной, но и направлением статических смещений атомов вокруг вакансии. Расчет атомных смещений вокруг вакансии в карбиде урана  $UC$ , выполненный методом функций Грина, показал, что ближайшие атомы металла смещаются от вакансии, а атомы углерода смещаются к вакансии [137]. Последующие экспериментальные исследования нестехиометрических карбидов и нитридов подтвердили эту схему смещений атомов, образующих ближайшие координационные сферы вакансии.

Динамические смещения атомов титана и углерода и статические смещения атомов титана в карбиде  $TiC_{0,967}$  (см. табл. 4.9) определили авторы работы [132]. Интенсивность дифракционных отражений измеряли в интервале температур от 293 до 1173 К. Динамические смещения атомов титана и углерода совпадали по величине при изменении температуры от 293 до 673 К [132]. Статические смещения атомов титана  $\sqrt{\langle u_{st, Ti}^2 \rangle}$ , находящихся в первой координационной сфере углеродной вакансии, по оценке [132] составляли  $(0,0095 \pm 0,0005)$  нм, причем атомы титана смещаются по направлению к вакансии.

Нейтроннографическое определение динамических смещений  $\langle u_{dyn, MN}^2 \rangle$ ,  $\langle u_{dyn, M}^2 \rangle$  и  $\langle u_{dyn, N}^2 \rangle$  в карбиде титана  $TiC_{0,96}$ , нитриде титана  $TiN_{0,98}$  и карбонитриде титана  $TiC_{0,48}N_{0,51}$  выполнено в работе [133]. Авторы привели значения величины  $B = (8\pi^2/3)\langle u^2 \rangle$ , исходя из которой рассчитаны значения среднеквадратичных смещений  $\langle u^2 \rangle$ , приведенные в табл. 4.9. Значения смещений в карбиде и нитриде титана неплохо согласуются с данными нейтроннографических исследований [128, 130]. Авторы работы [133] отметили, что при изучении карбида титана они не обнаружили каких-либо отклонений измеренной интенсивности дифракционных отражений от интенсивности, рассчитанной в модели случайных смещений атомов из позиций идеальной решетки.

Локальные смещения атомов, расположенных вокруг углеродной вакансии в карбиде ниобия  $NbC_y$  ( $0,88 \leq y \leq 0,95$ ), были найдены в работе [134] при рентгеновском исследовании монокристаллов. Монокристаллические образцы  $NbC_y$  с  $y \leq 0,93$  были получены зонной плавкой предварительно спеченных карбидов с разным содержанием углерода. Монокристаллические образцы с большим содержанием углерода были получены напылением тонкого слоя углерода на поверхность монокристалла  $NbC_{0,93}$

и последующей диффузии углерода при температуре 1770 К. Всего были исследованы четыре монокристаллических образца  $\text{NbC}_{0,88}$ ,  $\text{NbC}_{0,89}$ ,  $\text{NbC}_{0,93}$  и  $\text{NbC}_{0,95}$ .

Для разделения динамических и статических смещений дифракционные спектры карбидов  $\text{NbC}_{0,88}$  и  $\text{NbC}_{0,93}$  были сняты при двух температурах 299 и 479 К. Это позволило найти средний для указанного интервала температур тепловой фактор Дебая–Валлера, равный  $2M_{\text{NbC}_y} = \ln(I_{T_2}/I_{T_1})$ . Величина эффективных динамических смещений  $\langle u_{\text{dyn}, \text{NbC}_y}^2 \rangle \approx \langle u_{\text{dyn}, \text{Nb}}^2 \rangle$ , по данным [134], уменьшается с ростом числа вакансий в подрешетке углерода карбида  $\text{NbC}_y$  и описывается линейной зависимостью

$$\langle u_{\text{dyn}, \text{NbC}_y}^2 \rangle \approx \langle u_{\text{dyn}, \text{Nb}}^2 \rangle = [0,27 - 0,5(1 - y)] \cdot 10^{-4} (\text{нм}^2). \quad (4.128)$$

Поскольку рентгеновская дифракция позволяет получить информацию только о металлической подрешетке, то авторы работы [134] предположили, что наблюдаемые изменения дифракционных спектров связаны со смещениями шести атомов ниобия в первой и восьми атомов ниобия во второй металлических координационных сферах вакансии. Смещения атомов металла в следующих координационных сферах и смещения атомов углерода не учитывали. Предполагалось также, что вакансии расположены достаточно далеко друг от друга и поэтому на положения атома ниобия влияет только одна ближайшая вакансия. Следует отметить, что последнее предположение справедливо только для близких к стехиометрии карбидов  $\text{NbC}_y$ , а для карбидов  $\text{NbC}_{0,88}$ ,  $\text{NbC}_{0,89}$  и  $\text{NbC}_{0,93}$ , изученных в работе [134], не выполняется.

Значение статических смещений атомов ниобия в первой и второй координационных сферах вакансии составили  $\sqrt{\langle u_{\text{st}, \text{Nb}}^2 \rangle_1} \approx 0,0125$  и  $\sqrt{\langle u_{\text{st}, \text{Nb}}^2 \rangle_2} \approx 0,0005\text{--}0,001$  нм, соответственно. Были найдены также направления статических смещений: атомы Nb в первой координационной сфере смещаются от вакансии, а во второй — приближаются к вакансии. Хотя смещения атомов ниобия во второй координационной сфере  $\sqrt{\langle u_{\text{st}, \text{Nb}}^2 \rangle_2}$  на порядок меньше смещений  $\sqrt{\langle u_{\text{st}, \text{Nb}}^2 \rangle_1}$  в первой координационной сфере, авторы работы [134] полагают, что смещения  $\sqrt{\langle u_{\text{st}, \text{Nb}}^2 \rangle_2}$  компенсируют смещения в первой координационной сфере и приводят к уменьшению периода кристаллической решетки карбида  $\text{NbC}_y$  при увеличении концентрации вакансий. Такая интерпретация экспериментальных данных вызывает сомнение, поскольку в обсуждаемой работе не определены координаты атомов углерода и отсутствует полная информация о положении атомов ниобия.

Статические смещения атомов вокруг углеродной вакансии в карбиде ниобия  $\text{NbC}_y$  ( $0,82 \leq y \leq 0,98$ ) определили Р. Кауфман и О. Мейер [135]. Эксперимент был выполнен на монокристаллах карбида ниобия методом ионного туннелирования при температуре 5, 78 и 295 К. Экспериментальные результаты анализировали методом Монте–Карло. При температуре 295 К динамические смещения  $\sqrt{\langle u_{\text{dyn}, \text{Nb}}^2 \rangle}$

и  $\sqrt{\langle u_{\text{dyn}, \text{C}}^2 \rangle}$  атомов Nb и C в карбиде  $\text{NbC}_{0,98}$  равны 0,0051 и 0,0058 нм и почти не меняются при переходе к карбиду  $\text{NbC}_{0,89}$  (см. табл. 4.7). Расчет статических смещений  $\sqrt{\langle u_{\text{st}, \text{Nb}}^2 \rangle}$  и  $\sqrt{\langle u_{\text{st}, \text{C}}^2 \rangle}$ , выполненный на основе экспериментальных данных, показал, что атомы ниобия в первой координационной сфере смещаются от вакансии, тогда как в других координационных сферах они смещаются к вакансии.

Значение статических смещений атомов ниобия  $\sqrt{\langle u_{\text{st, Nb}}^2 \rangle_1}$  в первой координационной сфере вокруг изолированной вакансии составляет  $(0,012 \pm 0,0025)$  нм, а во второй координационной сфере  $\sqrt{\langle u_{\text{st, Nb}}^2 \rangle_2} \leq (0,003 \pm 0,001)$  нм. Рост содержания вакансий в карбиде ниобия сопровождается уменьшением статических смещений: для карбида  $\text{NbC}_{0,82}$  смещения атомов ниобия составляют  $\sqrt{\langle u_{\text{st, Nb}}^2 \rangle_1} = (0,009 \pm 0,0007)$  нм и  $\sqrt{\langle u_{\text{st, Nb}}^2 \rangle_2} \leq 0,002 \pm 0,0007$  нм. Значения смещений в последующих координационных сферах составляют от 0,0005 до 0,001 нм. Атомы углерода, являющиеся ближайшими соседями вакансии, смещаются по направлению к вакансии.

Статические атомные смещения в монокристаллах карбида  $\text{TiC}_{0,94}$  и нитрида  $\text{TiN}_{0,99}$  титана были определены в работе [136]. Исследование выполнено методом рентгеновской дифракции в  $\text{AgK}\alpha_{1,2}$ -излучении. Величины среднеквадратичных динамических смещений атомов титана и углерода в  $\text{TiC}_{0,94}$ , определенные в простейшей модели, составляли  $\langle u_{\text{dyn, Ti}}^2 \rangle = 0,346 \cdot 10^{-4}$  и  $\langle u_{\text{dyn, C}}^2 \rangle = 0,319 \cdot 10^{-4}$  нм<sup>2</sup>. Для нитрида  $\text{TiN}_{0,99}$  эта же модель дала  $\langle u_{\text{dyn, Ti}}^2 \rangle = 0,301 \cdot 10^{-4}$  и  $\langle u_{\text{dyn, N}}^2 \rangle = 0,325 \cdot 10^{-4}$  нм<sup>2</sup>. В более сложной модели, учитывающей несферичность атомов, перенос заряда и ряд поправок, были найдены уточненные величины динамических смещений:  $\langle u_{\text{dyn, Ti}}^2 \rangle = 0,238 \cdot 10^{-4}$  и  $\langle u_{\text{dyn, C}}^2 \rangle = 0,336 \cdot 10^{-4}$  нм<sup>2</sup> для карбида  $\text{TiC}_{0,94}$  и  $\langle u_{\text{dyn, Ti}}^2 \rangle = 0,294 \cdot 10^{-4}$  и  $\langle u_{\text{dyn, N}}^2 \rangle = 0,308 \cdot 10^{-4}$  нм<sup>2</sup> для нитрида  $\text{TiN}_{0,99}$ . В карбиде  $\text{TiC}_{0,94}$  около 36% всех металлических атомов являются ближайшими соседями вакансии и, как показали расчеты [136], смещены из узлов решетки на 0,0097 нм в направлении  $[100]_{B1}$  (или  $[010]_{B1}$ ,  $[001]_{B1}$ ). В нитриде  $\text{TiN}_{0,99}$  только 6% атомов титана имеют вакансии в ближайшем окружении и явные статические смещения атомов титана не обнаружены.

Искажения кристаллической решетки монокристаллических образцов тетрагонального упорядоченного нитрида ниобия  $\gamma\text{-NbN}_{0,85}$  и неупорядоченного кубического нитрида  $\delta\text{-NbN}_{0,85}$  методом нейтронографии определены авторами [138]. Они установили, что в тетрагональном нитриде ниобия наблюдается двойникование и большой статический вклад в среднеквадратичные атомные смещения дают атомы азота, тогда как подрешетка ниобия почти не искажена. Многократное двойникование низкотемпературной тетрагональной упорядоченной фазы  $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_{3\pm x}$  нестехиометрического нитрида ниобия  $\text{NbN}_{0,77}$  было подтверждено рентгеновским методом в работе [139].

Статические смещения атомов вокруг вакансии в монокристаллических образцах кубического нитрида ниобия  $\text{NbN}_y$  ( $0,82 \leq y \leq 0,93$ ) и кубического карбида титана  $\text{TiC}_{0,90}$  были определены методом туннелирования [140]. Измерения проводили при температурах 5, 78 и 295 К. Статические смещения атомов ниобия  $\sqrt{\langle u_{\text{st, Nb}}^2 \rangle}$  при всех трех температурах совпадают в пределах ошибки измерений, почти не зависят от концентрации вакансий и равны  $(0,014 \pm 0,002)$  нм (слабый максимум  $\sqrt{\langle u_{\text{st, Nb}}^2 \rangle} \approx 0,015$  нм наблюдается для нитрида  $\text{NbN}_{0,85}$ ). Величина статических смещений атомов азота вокруг вакансии в нитриде ниобия не превышает 0,005 нм. В карбиде титана  $\text{TiC}_{0,90}$  статические смещения атомов титана  $\sqrt{\langle u_{\text{st, Ti}}^2 \rangle}$  вокруг вакансии составляют  $(0,004 \pm 0,001)$  нм.

Высокая точность измерения интенсивности рентгеновских дифракционных отражений от монокристалла карбида ниобия  $\text{NbC}_{0,72}$  позволила авторам [141] выделить два изотропных температурных параметра (для атомов Nb и C) и найти величины  $\langle u_{\Sigma\text{Nb}}^2 \rangle = 0,41 \cdot 10^{-4}$  и  $\langle u_{\Sigma\text{C}}^2 \rangle = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^2$ , включающих в себя динамические и статические атомные смещения. Ранее [142] при изучении карбида  $\text{NbC}_{0,72}$  была найдена несколько бóльшая величина смещений атомов ниобия  $\langle u_{\Sigma\text{Nb}}^2 \rangle = 0,47 \times 10^{-4} \text{ нм}^2$ . Согласно работе [141], наличие вакансий в подрешетке углерода приводит к значительным статическим смещениям атомов ниобия, окружающих вакансию, тогда как вклад динамических смещений в наблюдаемую величину  $\langle u_{\Sigma\text{Nb}}^2 \rangle$  невелик.

**Локальные смещения атомов в неупорядоченном карбиде ниобия.** Зависимость смещений атомов от состава неупорядоченного карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  ( $0,75 \leq y \leq 1,00$ ) была изучена в работах [143–145] методом нейтронографии.

Наличие структурных вакансий в нестехиометрическом карбиде ниобия вызывает искажение симметрии локального окружения узлов кристаллической решетки и приводит к появлению статических смещений как атомов металлической матрицы, так и атомов углерода. Использование специальной закалки (см. рис. 3.2), обеспечивающей статистическое распределение структурных вакансий по узлам кристаллической решетки, сохраняет симметрию последней такой же, как у решетки безвакансионного карбида  $\text{NbC}_{1,00}$ . Таким образом, неупорядоченный нестехиометрический карбид ниобия  $\text{NbC}_y$  имеет некоторую «среднюю» высокосимметричную решетку, параметры которой меняются в зависимости от состава. В этом случае статические искажения можно представить через среднеквадратичные статические смещения атомов, отсчитанные от узлов такой средней решетки.

Зависимость периода кубической элементарной ячейки разупорядоченного карбида  $\text{NbC}_y$  от его состава является нелинейной и имеет точку перегиба вблизи  $\text{NbC}_{0,83}$  (рис. 4.21, кривая 1).

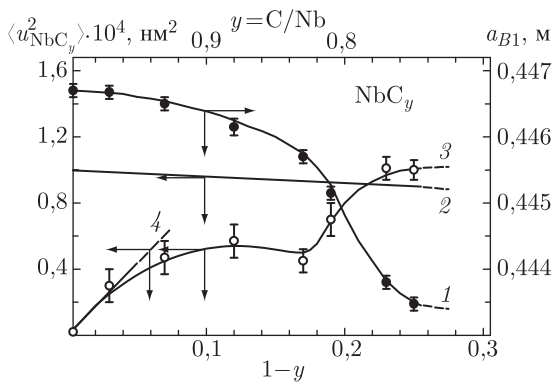


Рис. 4.21. Зависимость периода  $a_{B1}$  кристаллической решетки (1), эффективных среднеквадратичных динамических  $\langle u_{\text{dyn, NbC}_y}^2 \rangle$  (2) и статических  $\langle u_{\text{st, NbC}_y}^2 \rangle$  (3) атомных смещений от состава разупорядоченного карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  и аппроксимация (4) статических смещений формулой (4.133) в области малой концентрации вакансий [145]

Для определения среднеквадратичных статических и динамических смещений атомов из позиций средней решетки был использован метод нейтронографии ( $\lambda = 0,2643 \text{ нм}$ ). Амплитуды рассеяния нейтронов атомами ниобия и углерода близки по величине и в этом случае влияние неупорядоченных смещений атомов на

интенсивность дифракционных отражений можно учесть с помощью усредненного по различным атомам фактора Дебая–Валлера [8, 124, 146].

Интегральные интенсивности дифракционных пиков, определенные из экспериментальных нейтронограмм кубического карбида ниобия, приведены в табл. 4.10. Учитывая геометрию нейтронографического эксперимента и то, что неупорядоченный карбид  $\text{NbC}_y$  имеет структуру  $B1$ , интенсивность дифракционных пиков с четными

Таблица 4.10. Относительные интенсивности дифракционных отражений ( $hkl$ ) на нейтронограммах неупорядоченного карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  [144, 145]

Состав $\text{NbC}_y$	Относительные интенсивности дифракционных отражений ( $hkl$ )					
	200	220	222	400	420	422
$\text{NbC}_{1,00}$	590	645	321	209	827	1000
$\text{NbC}_{0,97}$	869	903	423	277	1000	892
$\text{NbC}_{0,92}$	898	930	436	274	987	1000
$\text{NbC}_{0,88}$	1000	997	458	304	995	991
$\text{NbC}_{0,83}$	846	927	407	272	1000	969
$\text{NbC}_{0,81}$	874	916	406	274	974	1000
$\text{NbC}_{0,77}$	947	1000	451	279	986	918
$\text{NbC}_{0,75}$	853	894	417	249	939	1000

индексами Миллера можно записать в виде

$$I_{\text{exp}}(hkl) = K \frac{16P_{hkl}(f_{\text{Nb}} + yf_{\text{C}})^2}{\sin \theta_{hkl} \sin 2\theta_{hkl}} \exp(-2M_{\text{NbC}_y}). \quad (4.129)$$

В первом приближении величину  $M$  в факторе Дебая–Валлера можно, в соответствии с (4.120), представить как линейную функцию смещений [146]:

$$M = \frac{2\pi^2}{3} q^2 \langle u_{\Sigma}^2 \rangle, \quad (4.130)$$

где  $q = |\mathbf{q}| = (2 \sin \theta_{hkl})/\lambda$ ;  $\mathbf{q}$  — дифракционный вектор, совпадающий по длине с вектором обратной решетки кристалла.

Однако измерение интенсивности дифракционных отражений на нейтронограммах образцов неупорядоченного карбида  $\text{NbC}_y$  разного состава и построение зависимостей  $M_{\text{NbC}_y} = f(q^2)$  обнаружило, что эти зависимости нелинейны в области больших значений  $q^2$ . Отклонение от линейности происходит в сторону увеличения  $M$  для всех изученных образцов карбида ниобия. Нелинейность функции  $M = f(q^2)$  может быть следствием неаддитивности динамических  $\langle u_{\text{dyn}}^2 \rangle$  и статических  $\langle u_{\text{st}}^2 \rangle$  смещений, с одной стороны, и ангармонизма в колебаниях атомов, с другой стороны. Согласно работе [124], в этих случаях

$$2M = \frac{1}{3} q^2 \langle u_{\text{st}}^2 \rangle + \frac{1}{3} q^2 \langle u_{\text{dyn}}^2 \rangle + \Delta \left( \sum_n f_n q^n \right). \quad (4.131)$$

Как показывает анализ уравнения (4.131), в первом случае слагаемое, зависящее от более высоких степеней  $q^n$ , чем вторая степень, в области рассматриваемых концентраций вакансий отрицательно, поэтому объяснить экспериментально наблюдаемый рост  $M$  неаддитивностью динамических и статических смещений нельзя. Учитывая то, что отклонение зависимости  $M = f(q^2)$  имеется и для стехиометрического карбида  $\text{NbC}_{1,00}$ , наблюдаемые отклонения можно связать с ангармоничностью

динамических колебаний атомов в карбиде ниобия. Такой вывод согласуется с результатами исследования теплоемкости неупорядоченного карбида ниобия в работах [147, 148], где было отмечено наличие заметных ангармонических эффектов при температуре 300 К.

Для разделения вкладов динамических и статических смещений в величину  $\langle u_{\Sigma}^2 \rangle$  можно использовать зависимость динамических смещений от состава карбида. Попытка определить эту зависимость была предпринята авторами [134], которые изучали влияние температуры на величину интегральной интенсивности дифракционных отражений на рентгенограммах карбида  $\text{NbC}_y$ . Найденную [134] зависимость динамических смещений от состава можно представить уравнением (4.128). В рентгеновском эксперименте рассеивающая способность атома углерода мала по сравнению с рассеивающей способностью атома ниобия, поэтому зависимость (4.128) отнесется, скорее всего, к динамическим смещениям атомов металлической подрешетки. Неполный учет смещений более легких атомов углерода привел к заниженным величинам динамических смещений.

Ранее [147, 148] при исследовании низкотемпературной теплоемкости неупорядоченного карбида  $\text{NbC}_y$  была применена суперпозиционная модель, учитывающая акустические и оптические колебания. В рамках этой модели функция распределения частот колебаний атомов имеет вид

$$g(\omega) = \frac{1}{\sigma} \frac{9\omega^2}{\omega_D^3} + \frac{\sigma - 1}{\sigma} 3\delta(\omega - \omega_E), \quad (4.132)$$

где  $\sigma$  — число атомов в минимальной по объему трансляционной ячейке кристалла;  $\delta$  — дельта-функция Дирака;  $\omega_D$ ,  $\omega_E$  — дебаевская и эйнштейновская частоты.

Проводя интегрирование по всем возможным частотам, можно получить следующую формулу, учитывающую вклады акустических и оптических колебаний в динамические смещения атомов:

$$\langle u_{\text{dyn}}^2 \rangle = \frac{9\hbar^2}{2k_B m} \left[ \frac{1}{4\theta_D} + \frac{T}{\theta_D^2} \Phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + \frac{1}{6\theta_E} \text{cth}\left(\frac{\theta_E}{2T}\right) \right], \quad (4.133)$$

где  $m = (m_{\text{Nb}} + y m_{\text{C}})/(1 + y)$ ;  $m_{\text{Nb}}$ ,  $m_{\text{C}}$  — массы атомов ниобия и углерода;  $\Phi(t) = \frac{1}{t} \int_0^t \frac{x dx}{\exp x - 1}$ ;  $\theta_D$ ,  $\theta_E$  — характеристические температуры Дебая и Эйнштейна. Рассчитанная [145] с использованием формулы (4.133) и с учетом значений  $\theta_D$  и  $\theta_E$  по данным работ [147–149] зависимость атомных динамических смещений от состава неупорядоченного карбида  $\text{NbC}_y$  имеет вид

$$\langle u_{\text{dyn}}^2 \rangle = [1,06 - 0,36(1 - y)] \cdot 10^{-4} (\text{нм}^2) \quad (4.134)$$

и свидетельствует о больших, чем в работе [134], значениях динамических смещений. Согласно (4.134), с ростом концентрации структурных вакансий в карбиде ниобия статическое смещение уменьшается (рис. 4.21, кривая 2). Это можно объяснить изменением вклада смещений атомов углерода вследствие уменьшения их содержания в нестехиометрическом карбиде ниобия.

Знание полных среднеквадратичных смещений атомов  $\langle u_{\Sigma}^2 \rangle$  в карбиде  $\text{NbC}_y$  и концентрационной зависимости динамических смещений (4.134) позволило определить зависимость статических смещений  $\langle u_{\text{st}}^2 \rangle$  от состава карбида ниобия (см. рис. 4.21, кривая 3). Как видно из рисунка, статическое смещение растет при отклонении состава карбида ниобия от стехиометрии, при этом в области карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  наблюдается локальный минимум. Появление этого минимума связано,



по-видимому, с наличием ближнего порядка в расположении атомов углерода и вакансий, избежать которого не удалось даже закалкой образцов. Следует отметить, что область составов, в которой наблюдается минимум  $\langle u_{st}^2 \rangle$ , соответствует области, в которой, по данным [76–78], в результате длительного отжига образуется моноклинная упорядоченная фаза  $Nb_6C_5$  (см. п. 3.5).

Согласно работе [124], в области малых концентраций дефектов и при отсутствии корреляций во взаимном расположении атомов зависимость среднеквадратичного статического смещения от концентрации  $c$  дефектов, вызывающих статические смещения, имеет вид

$$\langle u_{st}^2 \rangle = c(1 - c)a^2 \frac{M_0}{2\pi^2}, \quad (4.135)$$

где  $M_0 = \frac{1}{R} \left( \frac{1}{V} \frac{dV}{dc} \right)^2$ ;  $(1/R)$  — коэффициент пропорциональности;  $a$  — период элементарной ячейки;  $V$  — объем элементарной ячейки. Соотношение (4.135) устанавливает связь между изменением размеров средней решетки и статическими смещениями атомов, а коэффициент пропорциональности  $\frac{1}{R} = M_0 \left( \frac{1}{V} \frac{dV}{dc} \right)^{-2}$  характеризует реакцию кристалла на введение дефектов. Из анализа уравнения (4.135) следует, что большее значение  $R^{-1}$  соответствует случаю, когда дефекты приводят в основном к локальным смещениям атомов и слабо влияют на параметры кристаллической решетки. Меньшее значение  $R^{-1}$  должно наблюдаться, когда образование дефектов приводит к заметному изменению размеров элементарной ячейки, и возможно, по-видимому, в случае дальнедействующего влияния дефектов на положение атомов в решетке. Это дает основания рассматривать величину  $R$ , обратную коэффициенту пропорциональности  $R^{-1}$ , как некий эффективный радиус взаимодействия атомов кристалла.

В карбиде ниобия  $NbC_y$  дефектами, вызывающими статические искажения решетки, являются структурные вакансии, поэтому  $c = (1 - y)/2$ . Подставляя в (4.135) значения периода кубической ячейки  $NbC_y$  и проводя численное дифференцирование объема ячейки по концентрации дефектов, можно показать, что уравнение (4.135) хорошо аппроксимирует экспериментально наблюдаемые статические смещения только в области составов  $0,97 < y < 1,00$  (см. рис. 4.21, кривая 4). Величина  $R^{-1}$ , определенная для этой области составов карбида ниобия, примерно на два порядка превышает соответствующие значения, рассчитанные [124] для сплавов переходных металлов. Это свидетельствует о больших, в сравнении со сплавами, статических смещениях атомов и преобладании сильных локализованных взаимодействий в карбиде ниобия. Этими взаимодействиями в  $NbC_y$ , по-видимому, являются ковалентные связи металл–неметалл. Что касается делокализованных металлических связей, то они слабее, чем таковые в сплавах.

Из рис. 4.21 видно также, что для больших концентраций вакансий экспериментальные значения смещений становятся значительно меньше теоретических. Это связано, по-видимому, с тем, что при выводе формулы (4.135) не учитывалось перекрывание возмущений, создаваемых точечными дефектами. Такое перекрывание обязательно должно приводить к уменьшению величины  $d\langle u_{st}^2 \rangle/dc$ , характеризующей изменение статических смещений в зависимости от концентрации вакансий.

### 4.6.3. Статические смещения атомов вблизи структурной вакансии

Исследования структуры монокристаллических нестехиометрических карбидов и нитридов  $MX_y$  методами упругого диффузного рассеяния нейтронов и методом рентгеновской дифракции позволили определить абсолютные величины и направления статических смещений металлических и неметаллических атомов вблизи

структурной вакансии. Модуль и направление статических смещений непосредственно связаны с изменением периода решетки в зависимости от состава нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  и степени порядка в нем.

Уменьшение содержания атомов внедрения в нестехиометрических соединениях  $\text{MX}_y$  сопровождается нелинейным уменьшением периода  $a_{B1}$  базисной кубической решетки со структурой  $B1$ . В карбидах титана  $\text{TiC}_y$  и циркония  $\text{ZrC}_y$  наряду с общей тенденцией к понижению периода  $a_{B1}$  при уменьшении  $y$  на зависимости  $a_{B1}(y)$  наблюдается слабый максимум в области  $0,93 < y < 0,99$  (см. рис. 3.24).

В карбидах со структурой типа  $B1$  каждый атом металла находится в октаэдрическом окружении шести узлов неметаллической подрешетки, а каждый узел неметаллической подрешетки окружен шестью атомами металла. Наличие одной или нескольких структурных вакансий в ближайшем окружении атома металла приводит к его статическим смещениям из-за асимметрии общего воздействия ближайших соседей. Обсудим, в каком направлении могут смещаться атомы металла, чтобы обеспечить экспериментально наблюдаемое изменение периода кристаллической решетки карбидов  $\text{MC}_y$  при увеличении концентрации структурных вакансий.

Если атомы металла смещаются к вакансии, то сжатие вакантных октаэдрических междоузлий  $\square\text{M}_6$  будут препятствовать  $\text{M}-\text{C}$  взаимодействия в соседних заполненных октаэдрах  $\text{CM}_6$ . Рост концентрации вакантных междоузлий, имеющих меньший линейный размер по сравнению с заполненными октаэдрическими междоузлиями, будет сопровождаться уменьшением периода  $a_{B1}$ , если создаваемые вакансией статические смещения атомов металла монотонно уменьшаются и асимптотически стремятся к нулю при увеличении расстояния от вакансии. Уменьшение периода решетки будет происходить даже в том случае, если создаваемые вакансией возмущения распространяются только на первую координационную сферу. Заметим, что в этом случае на зависимости  $a_{B1}(y)$  не может быть максимума, наблюдаемого для карбидов  $\text{TiC}_y$  и  $\text{ZrC}_y$ .

Если ближайшие к вакансии атомы металла смещаются от нее, то для уменьшения периода решетки атомы металла, образующие следующую координационную сферу вакансии, должны смещаться в противоположном направлении, т. е. к вакансии. Таким образом, создаваемое вакансией поле возмущений должно распространяться не менее чем на две координационные сферы атомов металла. В этом случае затухание возмущений с увеличением расстояния от вакансии представляет собой осцилляции Фриделя. Судя по оценкам [86, 94, 135, 145], в нестехиометрических кубических карбидах  $\text{MC}_y$  эффективный радиус возмущения превышает период элементарной ячейки и возмущение распространяется более чем на две координационные сферы (например, в карбиде ниобия корреляции распространяются на восемь координационных сфер [86]).

Таким образом, в самом общем случае уменьшение периода решетки неупорядоченного карбида с ростом концентрации вакансий может происходить при смещении атомов металла первой координационной сферы как к вакансии, так и от нее. Однако наличие максимума на зависимостях  $a_{B1}(y)$  карбидов  $\text{TiC}_y$  и  $\text{ZrC}_y$  позволяет считать, что в первой координационной сфере более вероятно смещение металлических атомов от вакансии. С учетом этого обсудим имеющиеся литературные данные по статическим атомным смещениям. Большое число результатов по статическим атомным смещениям в нестехиометрических карбидах и нитридах получено группой авторов [86, 89–95] под руководством Ш. де Новиона методом упругого диффузного рассеяния нейтронов.

Авторы работы [85] установили, что в результате отжига карбида  $\text{ZrC}_{0,64}$  при температуре 1070 К в течение 100 час в нем образуется кубическая (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) частично упорядоченная фаза  $\text{Zr}_2\text{C}$ . Исследование частично упорядоченного карбида

ZrC<sub>0,64</sub> методом дифракции нейтронов показало, что атомы Zr, занимающие позиции 32(a), смещены от вакансии на 0,004 нм. В монокристаллических карбидах титана TiC<sub>0,76</sub> и ниобия NbC<sub>0,73</sub> наблюдается смещение металлических атомов по направлению к атому углерода на 0,0030 и 0,0033 нм, соответственно [86]. Одновременно с этим атомы углерода удаляются друг от друга: в первой и второй неметаллических координационных сферах относительно атома углерода расстояния между соседними атомами углерода увеличились на 0,0011 и 0,0008 нм для карбида титана TiC<sub>0,76</sub> и на 0,0006 и 0,0004 нм для карбида ниобия NbC<sub>0,73</sub>. Сокращение расстояний металл–углерод означает, что атомы металла в этих карбидах смещаются от вакансии.

Авторы работ [86, 89] предложили методику анализа экспериментальных данных по упругому диффузному рассеянию нейтронов. Эта методика позволяет определить не только параметры ближнего порядка, но статические атомные смещения в различных координационных сферах. В соответствии с (4.48), (4.55), (4.56) и (4.59) интенсивность упругого диффузного рассеяния включает в себя лауэвский фон  $I_{DL}$  и вклады, обусловленные ближним порядком  $I_{DSRO}$  и атомными смещениями  $I_{DAD}$ . Выделить вклады ближнего порядка и статических смещений можно непосредственно минимизацией экспериментальных данных методом наименьших квадратов или с помощью метода Спаркса–Бори [150]. Согласно работам [86, 89, 93], в соединении MX<sub>y</sub> интенсивность  $I_{DSRO}$  можно представить как

$$I_{DSRO} = \sum_{hkl} \alpha_{hkl} \cos(\pi H_1 h) \cos(\pi H_2 k) \cos(\pi H_3 l), \quad (4.136)$$

где  $(h + k + l)$  — четное число для неметаллической ГЦК подрешетки;  $\alpha_{hkl}$  — параметр ближнего порядка в координационной сфере  $(hkl)$  с радиусом  $\mathbf{R}_{hkl} = h\mathbf{a}/2 + k\mathbf{b}/2 + l\mathbf{c}/2$  ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  — векторы ГЦК ячейки);  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  — координаты узлов обратной решетки. Интенсивность  $I_{DAD}$  в [86, 89] выражается как сумма двух слагаемых  $I_{AD-1}$  и  $I_{AD-2}$ . Первое слагаемое равно

$$I_{AD-1} = H_1 Q_x(H_1, H_2, H_3) + H_2 Q_x(H_2, H_3, H_1) + H_3 Q_x(H_3, H_1, H_2), \quad (4.137)$$

где  $Q_x(H_1, H_2, H_3) = \sum_{hkl} \gamma_{hkl} \sin(\pi H_1 h) \sin(\pi H_2 k) \sin(\pi H_3 l)$ ;  $\gamma_{hkl} = -\pi[y/(1-y) + \alpha_{hkl}] \langle u_{X-X}^{hkl} \rangle$ , если  $(h + k + l)$  — четное и  $\gamma_{hkl} = -[2\pi/(1-y)](f_M/f_X) \langle u_{X-M}^{hkl} \rangle$ , если  $(h + k + l)$  — нечетное;  $\langle u_{X-X}^{hkl} \rangle$  — относительное смещение двух узлов, расстояние между которыми равно  $\mathbf{R}_{hkl}$ .

Второе слагаемое равно

$$I_{AD-2} = \sum_{hkl} \delta_{hkl} H_1^2 \cos(\pi H_1 h) \cos(\pi H_2 k) \cos(\pi H_3 l) + \dots + \\ + \sum_{hkl} \varepsilon_{hkl} H_1 H_2 \sin(\pi H_1 h) \sin(\pi H_2 k) \sin(\pi H_3 l) + \dots, \quad (4.138)$$

где  $\delta_{hkl}$ ,  $\varepsilon_{hkl}$  — коэффициенты, связанные со смещениями атомов. Второе слагаемое  $I_{AD-2}$  значительно меньше, чем первое слагаемое  $I_{AD-1}$ .

В нестехиометрическом соединении MX<sub>y</sub>□<sub>1-y</sub> параметр ближнего порядка  $\alpha_{hkl}$  в координационной сфере  $(hkl)$  можно определить через вероятности пар «вакансия □–атом внедрения X»  $P_{X-\square}^{hkl}$  или  $P_{\square-X}^{hkl}$  по формулам (4.1) или (4.2), которые запишем в виде

$$\alpha_{hkl} = 1 - \frac{P_{\square-X}^{hkl}}{y} \equiv 1 - \frac{P_{X-\square}^{hkl}}{1-y}. \quad (4.139)$$

Отсюда  $P_{\square-X}^{hkl} = y(1 - \alpha_{hkl})$ . Поскольку  $P_{X-\square}^{hkl} + P_{X-X}^{hkl} = 1$ , то  $P_{X-X}^{hkl} = 1 - P_{X-\square}^{hkl}$  или, с учетом (4.139),  $P_{X-X}^{hkl} = 1 - (1 - y)(1 - \alpha_{hkl}) = y + (1 - y)\alpha_{hkl}$ . Смещения  $\langle u_{\square-X}^{hkl} \rangle$  и  $\langle u_{X-X}^{hkl} \rangle$  связаны с вероятностями  $P_{\square-X}^{hkl}$  и  $P_{X-X}^{hkl}$  соотношением

$$P_{X-X}^{hkl} \langle u_{X-X}^{hkl} \rangle + P_{\square-X}^{hkl} \langle u_{\square-X}^{hkl} \rangle = 0. \quad (4.140)$$

Из (4.137) следует, что  $\langle u_{X-X}^{hkl} \rangle = -\frac{(1-y)}{\pi[y+(1-y)\alpha_{hkl}]} \gamma_{hkl}$ . С учетом этого и значений  $P_{\square-X}^{hkl}$  и  $P_{X-X}^{hkl}$  из (4.140) получим формулу для определения среднеквадратичных статических смещений в неметаллической подрешетке:

$$\langle u_{\square-X}^{hkl} \rangle = \frac{1}{2\pi(1 - \alpha_{hkl})} \gamma_{hkl}, \quad (4.141)$$

где сумма  $(h + k + l)$  — четное число. Смещения  $\langle u_{\square-X}^{hkl} \rangle$  вычисляются по формуле (4.141) в единицах  $a_{B1} \cdot 10^{-4}/2$ .

Вероятности пар «металл М-вакансия  $\square$ » и «металл М-атом внедрения X» в нестехиометрическом соединении  $MX_y$  равны  $P_{M-\square}^{hkl} = 1 - y$  и  $P_{M-X}^{hkl} = y$ . Вероятности  $P_{M-\square}^{hkl}$  и  $P_{M-X}^{hkl}$  связаны со среднеквадратичными статическими смещениями в металлической подрешетке  $\langle u_{\square-M}^{hkl} \rangle$  и  $\langle u_{X-M}^{hkl} \rangle$  соотношением

$$P_{M-X}^{hkl} \langle u_{X-M}^{hkl} \rangle + P_{M-\square}^{hkl} \langle u_{\square-M}^{hkl} \rangle = 0. \quad (4.142)$$

Из (4.137) следует, что  $\langle u_{X-M}^{hkl} \rangle = -\frac{(1-y)}{2\pi} \frac{f_X}{f_M} \gamma_{hkl}$ . С учетом этого и значений вероятностей  $P_{M-\square}^{hkl}$  и  $P_{M-X}^{hkl}$  из уравнения (4.142) получим выражение для определения среднеквадратичных статических смещений в металлической подрешетке соединения  $MX_y$ :

$$\langle u_{\square-M}^{hkl} \rangle = \frac{y f_X}{2\pi f_M} \gamma_{hkl}, \quad (4.143)$$

где сумма  $(h + k + l)$  — нечетное число. В формуле (4.143), как и в (4.141), смещения  $\langle u_{\square-M}^{hkl} \rangle$  вычисляются в единицах  $a_{B1} \cdot 10^{-4}/2$ .

Значения коэффициентов  $\gamma_{hkl}$  и статических смещений  $\langle u_{\square-M}^{hkl} \rangle$  и  $\langle u_{\square-X}^{hkl} \rangle$ , определенные в работах [88–94], приведены в табл. 4.11. При расчете смещений металлических атомов  $\langle u_{\square-M}^{hkl} \rangle$  по формуле (4.143) были использованы следующие амплитуды рассеяния нейтронов  $f_M$  и  $f_X$ :  $f_{Ti} = -0,34 \cdot 10^{-12}$ ,  $f_{Nb} = 0,71 \cdot 10^{-12}$ ,  $f_C = 0,665 \cdot 10^{-12}$  и  $f_N = 0,94 \cdot 10^{-12}$  см. Положительные значения смещений означают, что атом удаляется от вакансии, а отрицательные смещения означают, что атом приближается к вакансии.

Как следует из представленных в табл. 4.11 результатов, в изученных карбидах  $TiC_{0,64}$ ,  $TiC_{0,76}$ ,  $NbC_{0,73}$ ,  $NbC_{0,83}$  и нитриде  $TiN_{0,82}$  ближайшие к вакансии атомы металла смещаются от нее, а атомы металла из следующей координационной сферы смещаются к вакансии. Направления и относительные величины статических смещений металлических и неметаллических атомов вокруг вакансии в карбидах  $TiC_{0,64}$ ,  $TiC_{0,76}$ ,  $NbC_{0,73}$ ,  $NbC_{0,83}$  и нитриде  $TiN_{0,82}$  показаны на рис. 4.22–4.24.

Ближайшие к вакансии неметаллические атомы в карбидах  $TiC_{0,64}$ ,  $TiC_{0,76}$  (рис. 4.22) и нитриде  $TiN_{0,82}$  (рис. 4.23) приближаются к вакансии. В карбидах ниобия  $NbC_{0,73}$  и  $NbC_{0,83}$  смещения неметаллических атомов вокруг вакансии близки к нулю (рис. 4.24).

Найденные в работах [88–94] статические атомные смещения позволяют построить схему уменьшения периода решетки нестехиометрических соединений  $MX_y$  при уменьшении содержания атомов внедрения. Как уже было отмечено, увеличение концентрации структурных вакансий в соединении  $MX_y$  будет приводить

Таблица 4.11. Коэффициенты  $\gamma_{hkl}$  и среднеквадратичные статические смещения  $\langle u_{\square-M}^{hkl} \rangle$  и  $\langle u_{\square-X}^{hkl} \rangle$  металлических и неметаллических атомов в карбидах  $\text{TiC}_{0,64}$ ,  $\text{TiC}_{0,76}$ ,  $\text{NbC}_{0,73}$ ,  $\text{NbC}_{0,83}$  и нитриде  $\text{TiN}_{0,82}$  [89]; смещения  $\langle u^{hkl} \rangle$  приведены в единицах  $a_{B1} \cdot 10^{-4}/2$

Координатная сфера (hkl)	Пара $\square-M$ или $\square-X$	$\text{TiC}_{0,64}$ $a_{B1} = 0,4332 \text{ нм}$ *1170 К		$\text{TiC}_{0,76}$ $a_{B1} = 0,4330 \text{ нм}$ *1170 К		$\text{NbC}_{0,73}$ $a_{B1} = 0,4442 \text{ нм}$			
						**закалка		*1470 К	
		$\gamma_{hkl}$	$\langle u^{hkl} \rangle$	$\gamma_{hkl}$	$\langle u^{hkl} \rangle$	$\gamma_{hkl}$	$\langle u^{hkl} \rangle$	$\gamma_{hkl}$	$\langle u^{hkl} \rangle$
100	$\square-M$	-0,127	253	-0,098	232	0,146	159	0,151	164
110	$\square-X$	-0,030	-45	-0,025	-38	-0,005	-7	0,001	1
111	$\square-M$	0,024	-48	0,017	-40	-0,047	-51	-0,063	-69
200	$\square-X$	0,034	42	-0,009	-13	-0,045	-60	-0,021	-28
102	$\square-M$	0,026	-52	0,004	-9	-0,007	-8	-0,005	-5
201	$\square-M$	0,004	-8	0	0	-0,015	-16	-0,022	-24
112	$\square-X$	0,008	13	0,006	10	0,002	3	0,002	3
211	$\square-X$	-0,002	-3	-0,002	-3	0,008	14	0,008	14
220	$\square-X$	-0,011	-19	0,001	2	0,008	13	0,012	19
122	$\square-M$	-0,007	14	0,004	-9	0,010	11	0,009	10
212	$\square-M$	0	0	0,002	-5	0,009	10	-0,003	-3
300	$\square-M$	0,028	-56	0,020	-47	-0,037	-40	-0,068	-74
103	$\square-X$	0,006	10	0,002	3	0,007	12	0,006	10
310	$\square-X$	0,003	5	0,002	3	0,010	16	0,013	21

Координатная сфера (hkl)	Пара $\square-M$ или $\square-X$	$\text{NbC}_{0,83}$ $a_{B1} = 0,4453 \text{ нм}$ *1470 К		$\text{TiN}_{0,82}$ $a_{B1} = 0,4228 \text{ нм}$					
				**закалка		*970 К		*1170 К	
		$\gamma_{hkl}$	$\langle u^{hkl} \rangle$	$\gamma_{hkl}$	$\langle u^{hkl} \rangle$	$\gamma_{hkl}$	$\langle u^{hkl} \rangle$	$\gamma_{hkl}$	$\langle u^{hkl} \rangle$
100	$\square-M$	0,206	255	-0,049	177	-0,057	206	-0,051	184
110	$\square-X$	0,005	7	-0,015	-22	-0,025	-36	-0,027	-39
111	$\square-M$	-0,068	-84	0,021	-76	0,023	-83	0,024	-87
200	$\square-X$	-0,028	-38	0,016	23	0,022	31	0,022	32
102	$\square-M$	0,011	14	0,008	-29	0,011	-40	0,013	-47
201	$\square-M$	-0,020	-25	0,005	-18	-0,007	25	-0,009	32
112	$\square-X$	-0,004	-7	0,001	2	0,001	2	-0,002	-3
211	$\square-X$	0,001	2	-0,007	-12	0,007	12	0,008	13
220	$\square-X$	0,001	2	-0,003	-5	0,004	6	0,002	3
122	$\square-M$	0,010	12	-0,001	4	0	0	0,003	-11
212	$\square-M$	0,008	10	-0,001	4	-0,005	18	-0,003	11
300	$\square-M$	-0,061	-75	0,007	-25	-0,005	18	-0,005	18
103	$\square-X$	0,010	16	-0,002	-3	0,002	3	0,002	3
310	$\square-X$	-0,002	-3	0	0	0,008	13	0,009	15

\* нейтронография проводилась на неупорядоченных образцах при указанной температуре  $T$ ;

\*\* нейтронография проводилась при 300 К на закаленных неупорядоченных образцах.

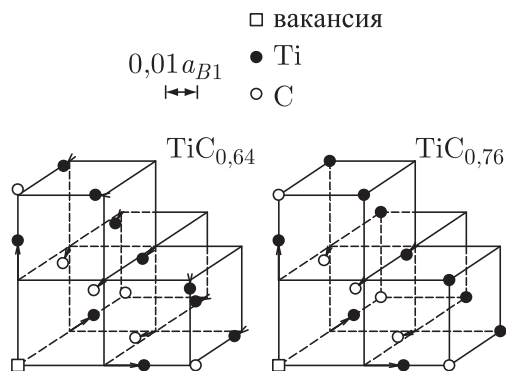


Рис. 4.22. Поле статических атомных смещений вокруг углеродной вакансии в монокристаллических карбидах титана TiC<sub>0,64</sub> и TiC<sub>0,76</sub>, найденное из измерений упругого диффузного рассеяния нейтронов при 1170 К [89]. Направление смещений указано стрелками, абсолютная величина смещений увеличена (шкала смещений в единицах  $0,01a_{B1}$  показана вверху в центре,  $a_{B1}$  — период кубической решетки типа B1)

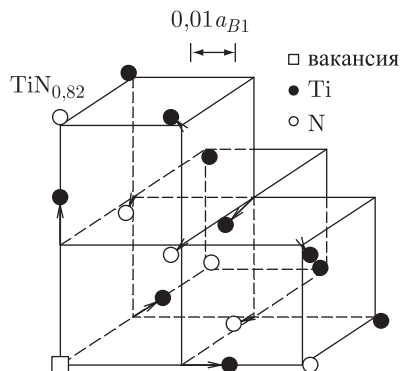


Рис. 4.23. Поле статических атомных смещений вокруг азотной вакансии в монокристалле нитрида TiN<sub>0,82</sub>, найденное методом упругого диффузного рассеяния нейтронов при 970 К [89, 91]. Направление смещений указано стрелками, абсолютная величина смещений увеличена (шкала смещений в единицах  $0,01a_{B1}$  приведена вверху справа,  $a_{B1}$  — период кубической решетки типа B1)

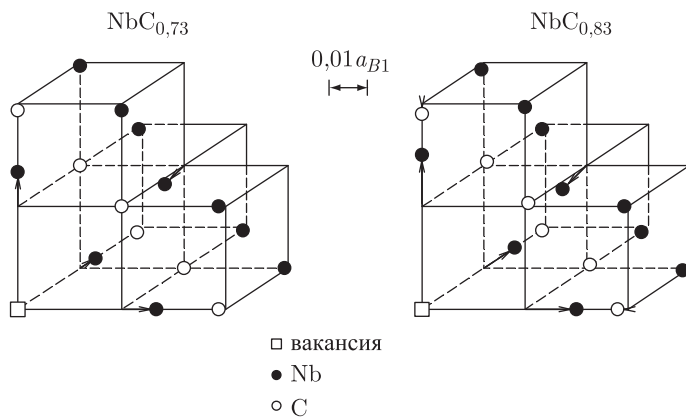


Рис. 4.24. Поле статических атомных смещений вокруг углеродной вакансии в монокристаллических карбидах ниобия NbC<sub>0,73</sub> и NbC<sub>0,83</sub>, найденное из измерений упругого диффузного рассеяния нейтронов при 1470 К [89]. Направление смещений указано стрелками, абсолютная величина смещений увеличена (шкала смещений в единицах  $0,01a_{B1}$  показана вверху в центре,  $a_{B1}$  — период кубической решетки типа B1)

к уменьшению периода решетки  $a_{B1}$ , если атомы металла, образующие первую координационную сферу вакансии, смещаются от нее, а в следующей металлической координационной сфере атомы металла смещаются по направлению к вакансии. В этом

случае возмущения в решетке, создаваемые вакансией, должны распространяться на несколько координационных сфер и затухание возмущений с увеличением расстояния от вакансии должно представлять собой осцилляции Фриделя. Экспериментальные результаты [88–94] подтверждают это. Схема уменьшения периода решетки нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$ , учитывающая направления атомных смещений вокруг вакансии, предложена Л. В. Зуевой и А. И. Гусевым [151] и показана на рис. 4.25. Она построена для плоскости  $(110)_{B1}$  нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  со структурой  $B1$ . Схема учитывает распространение поля смещений вокруг

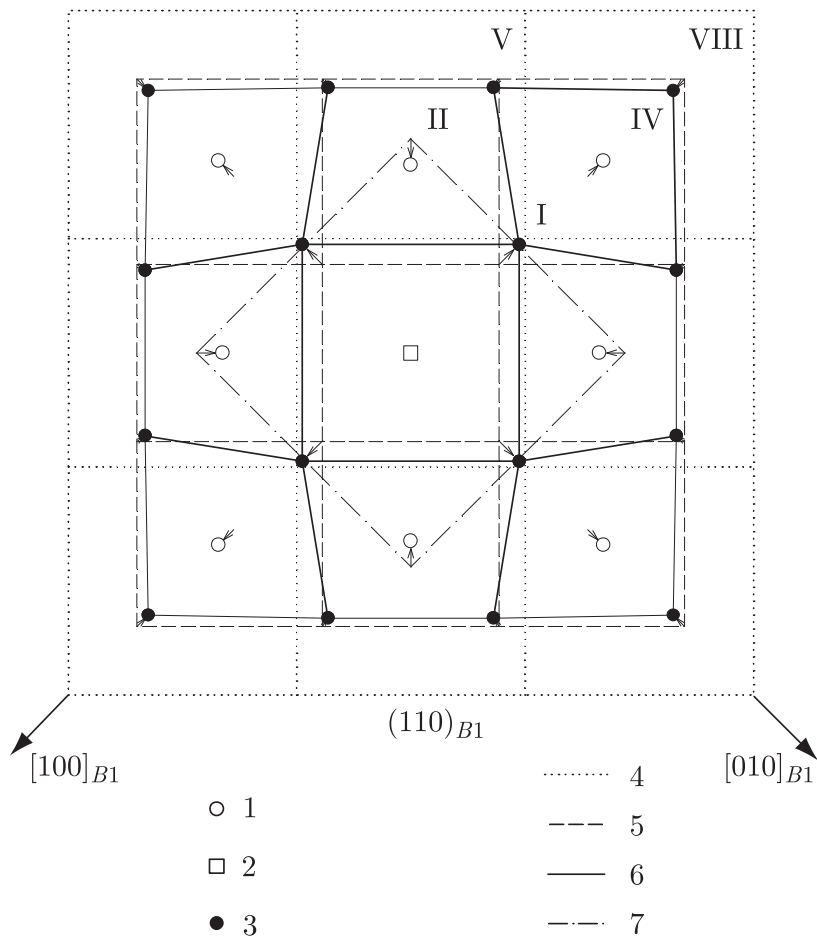


Рис. 4.25. Схема уменьшения периода решетки нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  со структурой  $B1$  при образовании вакансии □ и статических атомных смещений вокруг вакансии в плоскости  $(110)_{B1}$  [151]: (1) атомы внедрения X, (2) вакансия □, (3) атомы металла M, (4) идеальная бездефектная решетка, (5) решетка с вакансией (без учета смещений атомов), (6) реальная решетка с учетом смещений, (7) контур элементарной ячейки. I, II, IV, V и VIII — номера координационных сфер (100), (110), (200), (210) и (300), построенных вокруг вакансии; направления смещений показаны стрелками



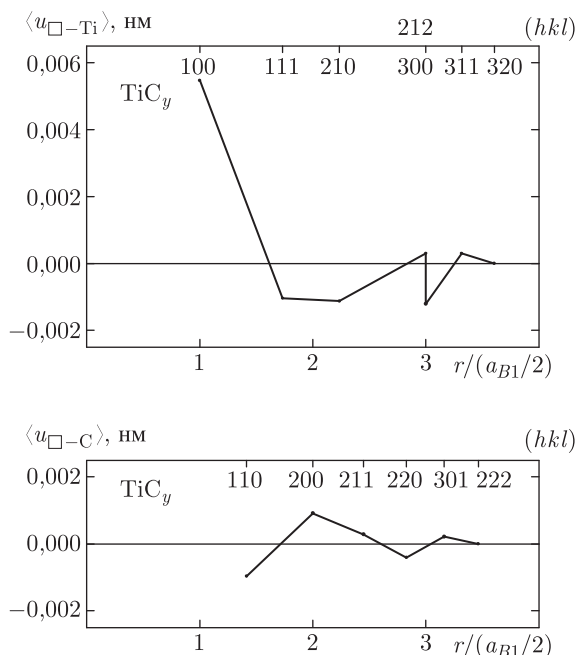


Рис. 4.26. Статические смещения атомов титана и углерода  $\langle u_{\square-\text{Ti}} \rangle$  и  $\langle u_{\square-\text{C}} \rangle$  относительно вакансии  $\square$  в неупорядоченном карбиде  $\text{TiC}_{0.64}$  [89]: положительное значение смещения соответствует удалению атома от вакансии, а отрицательное — приближению атома к вакансии;  $r$  — радиус координационной сферы ( $hkl$ )

вакансии на несколько координационных сфер и осциляционное затухание смещений с увеличением расстояния от вакансии.

С использованием данных [89] на рис. 4.26 показаны абсолютная величина и направление статических смещений атомов титана и углерода  $\langle u_{\square-\text{Ti}}^{hkl} \rangle$  и  $\langle u_{\square-\text{C}}^{hkl} \rangle$  в 12 координационных сферах вакансии в неупорядоченном карбиде  $\text{TiC}_{0.64}$ . Как видно из рис. 4.26, смещения атомов Ti и C осциллируют, уменьшаясь по абсолютной величине с увеличением расстояния от вакансии, причем создаваемые вакансией возмущения распространяются на расстояние, равное почти двум периодам элементарной ячейки.

Смещения  $\langle u^{hkl} \rangle$ , найденные из диффузного рассеяния, являются средними по всем атомным конфигурациям, существующим в нестехиометрических соединениях  $\text{MX}_y$  с высокой концентрацией структурных вакансий. В первом приближении поля смещений, создаваемые вакансиями, являются аддитивными, поэтому смещения  $\langle u_{\square-\text{M}}^{100} \rangle$  атомов металла первой координационной сферы можно представить в виде

$$\langle u_{\square-\text{M}}^{100} \rangle = P_{\square-\text{X}}^{200} u_{\square-\text{M}}^{100} + P_{\square-\square}^{200} u_{\square-\text{M}}^{100(2)}, \quad (4.144)$$

где  $P_{\square-\text{X}}^{200} = y(1 - \alpha_{200})$  и  $P_{\square-\square}^{200} = 1 - y(1 - \alpha_{200})$  — вероятности существования пар  $\square-\text{X}$  и  $\square-\square$ ;  $u_{\square-\text{M}}^{100}$  — смещение атомов металла относительно изолированной вакансии, т. е. в цепочке  $\square-\text{M}-\text{C}$ ;  $u_{\square-\text{M}}^{100(2)} \equiv 0$  — смещение атомов металла в цепочке  $\square-\text{M}-\square$ , тождественно равно нулю из-за симметричного расположения атома М. С учетом отмеченного смещение атомов металла М относительно изолированной

вакансии,  $u_{\square-M}^{100}$ , можно найти по формуле

$$u_{\square-M}^{100} = \langle u_{\square-M}^{100} \rangle / [y(1 - \alpha_{200})]. \quad (4.145)$$

Рассчитанные значения  $u_{\square-M}^{100}$  показаны в табл. 4.12 и равны 0,0067 и 0,0059 нм

Таблица 4.12. Параметры ближнего порядка  $\alpha_{200}$ , средние статические атомные смещения атомов металла  $\langle u_{\square-M}^{100} \rangle$  и смещения атомов металла  $u_{\square-M}^{100}$  относительно изолированной вакансии в карбидах  $\text{TiC}_{0,64}$ ,  $\text{TiC}_{0,76}$ ,  $\text{NbC}_{0,73}$ ,  $\text{NbC}_{0,83}$  и нитриде  $\text{TiN}_{0,82}$

Соединение $\text{MX}_y$	Период $a_{B1}$ при 300 К (нм)	$\alpha_{200}$ [89]	$\langle u_{\square-M}^{100} \rangle^*$ [89]	$\langle u_{\square-M}^{100} \rangle$ при 300 К (нм)	$\langle u_{\square-M}^{100} \rangle$ при 300 К (нм)
$\text{TiC}_{0,64}$ (1170 К)	0,4322	−0,276	253	0,00547	0,00670
$\text{TiC}_{0,76}$ (1170 К)	0,4330	−0,122	232	0,00502	0,00589
$\text{NbC}_{0,73}$ (1470 К)	0,4442	−0,196	164	0,00364	0,00417
$\text{NbC}_{0,83}$ (1470 К)	0,4453	−0,166	255	0,00567	0,00586
$\text{TiN}_{0,82}$ (970 К)	0,4228	−0,114	206	0,00435	0,00476

\* смещения в единицах  $a_{B1} \cdot 10^{-4}/2$

для  $\text{TiC}_{0,64}$  и  $\text{TiC}_{0,76}$ , 0,0042 и 0,0059 нм для  $\text{NbC}_{0,73}$  и  $\text{NbC}_{0,83}$ , 0,0048 нм для  $\text{TiN}_{0,82}$  (значения смещений  $u_{\square-M}^{100}$ , приведенные в работе [89], завышены, так как при расчете вместо значений  $\alpha_{200}$  по ошибке использованы значения  $\alpha_{110}$ ). Эти значения являются средними по сравнению с литературными данными: например, смещение атомов Ti от изолированной вакансии составляет 0,0044 нм в  $\text{TiC}_{0,90}$  [140], 0,0097 нм в  $\text{TiC}_{0,94}$  [152] и 0,0080 нм в  $\text{TiC}_{0,97}$  [153]. Смещение атомов ниобия от вакансии в карбиде  $\text{NbC}_{0,83}$ , равное 0,0059 нм, меньше, чем смещение  $u = 0,0090$  нм, найденное в карбиде  $\text{NbC}_{0,82}$  методом туннелирования [135].

Необычные результаты по статическим атомным смещениям вокруг вакансии в кубическом (пр. гр.  $P4_332$ ) упорядоченном карбиде ванадия  $\text{V}_8\text{C}_7$  ( $\text{VC}_{0,875}$ ) получили авторы работы [154]. Ближайшие к вакансии атомы ванадия смещаются к центру незаполненного октаэдра  $\square\text{V}_6$  на 0,003–0,006 нм. Атомы углерода, образующие первую неметаллическую координационную сферу вакансии, смещаются к ней еще сильнее — значения смещений достигает 0,05 нм. Динамические смещения атомов ванадия V, занимающих позиции 8(c), и атомов углерода C, занимающих позиции 12(d), направлены в основном вдоль оси [010] и пренебрежимо малы в других направлениях. Сжатие незаполненных октаэдров  $\square\text{V}_6$  сопровождается увеличением заполненных октаэдров  $\text{MC}_6$ . Согласно работе [62], в упорядоченном карбиде  $\text{V}_8\text{C}_7$  атомы ванадия в первой координационной сфере смещаются от вакансии, т.е. в противоположном направлении в сравнении с данными [154].

\*\*\*

Имеющиеся экспериментальные результаты по ближнему порядку и смещениям атомов в сильно нестехиометрических соединениях показывают, что ближний порядок сохраняется при температуре, которая может быть на 300–400 К выше, чем температура обратимого равновесного превращения беспорядок–порядок. Возмущения кристаллической решетки, создаваемые вакансиями, распространяются не менее чем на восемь-десять координационных сфер, т.е. на расстояние до двух периодов базисной решетки. Это означает, что ближний порядок и атомные смещения необходимо учитывать при анализе структуры и теоретическом описании фазовых превращений нестехиометрических соединений.

## Литература к главе 4

1. Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз, 1958. 388 с.
2. Смирнов А. А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
3. Смирнов А. А. Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 368 с.
4. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
5. Bethe H. A. Statistical theory of superlattices. // Proc. Roy. Soc. London A. 1935. V. 150, № 871. P. 552–575.
6. Cowley J. M. An approximate theory of order in alloys. // Phys. Rev. 1950. V. 77, № 5. P. 669–675.
7. Warren B. E., Averbach B. L., Roberts B. W. Atomic size effect in the X-ray scattering by alloys. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22, № 12. P. 1493–1496.
8. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.
9. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977. 256 с.
10. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
11. Gusev A. I., Rempel A. A. A study of the atomic ordering in the niobium carbide using the magnetic susceptibility method. // Physica status solidi (a). 1984. V. 84, № 2. P. 527–534.
12. Kikuchi R. Theory of cooperative phenomena. // Phys. Rev. 1951. V. 81, № 6. P. 988–1003.
13. Kurata M., Kikuchi R., Watari T. Theory of cooperative phenomena. Detailed discussions of the cluster variation method. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21, № 3. P. 434–448.
14. Gusev A. I., Rempel A. A. Order parameter functional method in the theory of atomic ordering. // Physica status solidi (b). 1985. V. 131, № 1. P. 43–51.
15. Gusev A. I. Atomic ordering and the order parameter functional method. // Philosoph. Mag. 1989. V. 60B, № 3. P. 307–324.
16. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 580 с.
17. 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, 2001. 607 pp.
18. Гусев А. И. Фазовые диаграммы упорядочивающихся систем в методе функционала параметров порядка. // ФТТ. 1990. Т. 32, № 9. С. 2752–2761.
19. Gusev A. I., Rempel A. A. Calculation of phase diagrams of interstitial compounds. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55, № 3. P. 299–304.
20. Андрухова О. В., Ломских Н. В., Гурова Н. М., Козлов Э. В., Старостенков М. Д. Особенности фазового перехода порядок–беспорядок, протекающего через двухфазную область. // Изв. ВУЗов. Физика. 2000. Т. 43, № 11 (приложение). С. 5–10.
21. Сафонов А. В., Ремпель А. А., Гусев А. И. Моделирование атомного упорядочения в дефектном карбиде титана. // Изв. ВУЗов. Физика. 2000. Т. 43, № 11 (приложение). С. 214–219.

22. Bichara C., Crusius S., Inden G. Monte Carlo analysis of order-disorder reactions in binary alloys with hexagonal structure. // *Physica B*. 1992. V. 179, № 3. P. 221–230.
23. Kikuchi R., Brush S. G. Improvement of the cluster-variation method. // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47, № 1. P. 195–203.
24. Голосов В. С. Метод вариации кластеров в теории атомного упорядочения. // Изв. ВУЗов. Физика. 1976, № 8. С. 64–82.
25. Ремпель А. А., Гусев А. И. Ближний порядок в упорядоченных сплавах и фазах внедрения. // ФТТ. 1990. Т. 32, № 1. С. 16–24.
26. Rempel A. A., Gusev A. I. Relation between short-range and long-range order in solid solutions with b.c.c. and f.c.c. structures. // *Physica status solidi (b)*. 1985. V. 130. No 2. P. 413–420.
27. Ремпель А. А., Гусев А. И. Соотношение ближнего и дальнего порядка в упорядочивающихся сплавах. // ФММ. 1985. Т. 60, № 5. С. 847–854.
28. Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
29. Липатников В. Н., Коттар А., Зуева Л. В., Гусев А. И. Фазовые превращения беспорядок-порядок и электросопротивление нестехиометрического карбида титана. // ФТТ. 1998. Т. 40, № 7. С. 1332–1340.
30. Липатников В. Н., Гусев А. И. Упорядочение в карбидах титана и ванадия. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 265 с.
31. Ремпель А. А. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1992. 232 с.
32. Гусев А. И., Ремпель А. А. Учет парных корреляций в вероятностях многочастичных фигур. // Доклады РАН. 2005. Т. 400, № 3. С. ??–??
33. Von Heilmann A., Zinn W. Eine Methode zur Bestimmung der Nahordnung in Nickel-Eisen-Legierungen mit Hilfe des Mössbauer-Effektes. // *Zeitschrift für Metallkunde*. 1967. Bd. 58, № 2. S. 113–120.
34. Brümmer O., Dräger G., Mistol I. Determination of the short - range order in Fe-12,3 at.%-Al alloys using the Mössbauer effect. // *Ann. Physik 7 F*. 1972. Bd. 28, № 2. S. 135–140.
35. Сидоренко Ф. А. Веса кластерных фигур в кристаллах с упорядочением. // ФТТ. 1981. Т. 23, № 11. С. 3514–3515.
36. Sidorenko F. A., Geld P. V., El'ner V. Ya., Ryzhenko B. V. Investigation of multi-particle atomic correlations in  $\alpha$ -Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>2</sub> by Mössbauer spectroscopy. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1982. V. 43, № 3. P. 297–303.
37. Гусев А. И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
38. Андреев Н. И. Корреляционная теория статистически оптимальных систем. М.: Наука, 1966. 454 с.
39. Hijmans J., de Boer J. Approximation method for order-disorder problem. // *Physica*. 1955. V. 21, № 6. P. 471–516.
40. Clapp P. C., Moss S. C. Correlation functions of disordered binary alloys. II. // *Phys. Rev.* 1968. V. 171, № 3. P. 754–763.
41. De Ridder R., Van Tendeloo G., Amelinckx S. A cluster model for the transition from the short-range order to the long-range order state in f.c.c. based binary systems and its study by means of electron diffraction. // *Acta Crystallogr. A*. 1976. V. 32, № 2. P. 216–224.
42. De Ridder R., Van Tendeloo G., Van Dyck D., Amelinckx S. A cluster model for the transition state and its study by means of electron diffraction. I. Theoretical model. // *Physica status solidi (a)*. 1976. V. 38, № 2. P. 663–674.

43. *De Ridder R., Van Dyck D., Van Tendeloo G., Amelinckx S.* A cluster model for the transition state and its study by means of electron diffraction. II. Application to some particular systems. // *Physica status solidi (a)*. 1977. V. 40, № 2. P. 669–683.
44. *De Ridder R.* Study of substitution order–disorder by means of x-ray and electron diffraction. // In: *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science*. 2-nd edition. Eds. S. Amelinckx, R. Gevers, J. von Landuyt. Amsterdam–New York–Oxford: North-Holland Publ., 1978. P. 429–453.
45. *Billingham J., Bell P. S., Lewis M. H.* Vacancy short-range order in substoichiometric transition metal carbides and nitrides with the NaCl structure. Electron diffraction studies of short-range ordered compounds. // *Acta Crystallogr. A*. 1972. V. 28, № 6. P. 602–606.
46. *Sauvage M., Parthe E.* Vacancy short-range order in substoichiometric transition metal carbides and nitrides with the NaCl structure. Numerical calculation of vacancy arrangement. // *Acta Crystallogr. A*. 1972. V. 28, № 6. P. 607–616.
47. *Brunel M., de Bergevin F.* Ordre a courte distance, déplacements locaux des ions et energie electrostatique dans  $\text{FeLiO}_2$ . // *J. Phys. Chem. Solids*. 1969. V. 30, № 8. P. 2011–2021.
48. *Castles J. R., Cowley J. M., Spargo A. E.* C. Short-range ordering of vacancies and Fermi surface of  $\text{TiO}$ . // *Acta Crystallogr. A*. 1971. V. 27, № 4. P. 376–383.
49. *Sommerfeld A., Bethe H. A.* Handbuch der Physik. 2-nd edition. Berlin: Springer, 1933. P. 400.
50. *Келлерман Д. Г., Шалаева Е. В., Гусев А. И.* Образование кластеров в  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ . // *ФТТ*. 2004. Т. 46, № 9. С. 1633–1639.
51. *Li P., Howe J. M.* Short-range ordering and  $\{1, 1/2, 0\}$  diffuse intensity maxima in  $\text{ZrN}_x$ . // *Acta Mater*. 2003. V. 51, № 5. P. 1261–1270.
52. *Murata Y., Yukawa N.* Short-range order in a  $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$  carbide due to the metal-metal interactions. // *J. Less-Common Metals*. 1988. V. 141, № 2. P. 235–240.
53. *Murata Y., Yukawa N.* Electron irradiation induced disordering of short-range ordered  $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$  carbide. // *J. Less-Common Metals*. 1988. V. 141, № 2. P. 309–319.
54. *Seitz F., Koehler J. S.* Displacement of atoms during irradiation. // In: *Solid State Physics. Advances in Research and Applications* / Eds. F. Seitz and D. Turnbull. New York: Academic Press, 1956. P. 305–449.
55. *Venables J. D., Lye R. G.* Radiation damage of ordered  $\text{V}_6\text{C}_5$  by electron microscope beam bombardment. // *Philosoph. Mag.* 1969. V. 19, № 159. P. 565–582.
56. *Morillo J., de Novion C. H., Dural J.* Neutron and electron radiation defects in titanium and tantalum monocarbides: an electrical resistivity study. // *Radiation Effects*. 1981. V. 55, № 1–2. P. 67–77.
57. *Allison C. Y., Stoller R. E., Kenik E. A.* Electron microscopy of electron damage in tantalum carbide. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63, № 5. P. 1740–1743.
58. *Gosset D., Morillo J., Allison C., de Novion C. H.* Electron irradiation damage in stoichiometric and substoichiometric tantalum carbides  $\text{TaC}_x$ . Part. I. Threshold displacement energies. // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1991. V. 118. P. 207–224.
59. *Morillo J., Le T. N., Jackierowicz G.* Electron radiation damage in uranium mononitride. // *Ann. Chim. (France)*. 1991. V. 16, № 4–6. P. 397–401.
60. *Froidevaux C., Rossier D.* NMR-investigation of the atomic and electronic structure of vanadium and niobium carbides. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1967. V. 28, № 7. P. 1197–1209.
61. *Knight W. D.* Nuclear magnetic resonance shift in metals. // *Phys. Rev.* 1949. V. 76, № 8. P. 1259–1260.

62. *De Novion C.H., Lorenzelli N., Costa P.* Superlattice structure in vanadium carbide  $VC_{1-x}$ . // *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris B.* 1966. V. 263, № 13. P. 775–778.
63. *Venables J.D., Kahn D., Lye R.G.* Structure of ordered compound  $V_6C_5$ . // *Philosoph. Mag.* 1968. V. 18, № 151. P. 177–192.
64. *Kahn D., Lye R.G.* Nuclear magnetic resonance rotation patterns in single-crystal  $V_6C_5$ . // *Bull. Amer. Phys. Soc.* 1969. V. 14, № 3. P. 332–333.
65. *Дмитриев А.В., Капусткин В.К., Плетнев Р.Н., Губанов В.А., Зайнулин Ю.Г.* ЯМР  $^{52}V$  и ближний порядок в карбиде ванадия. // *ФТТ.* 1983. Т. 25, № 1. С. 66–70.
66. *Дмитриев А.В., Плетнев Р.Н., Губанов В.А.* Ядерный магнитный резонанс и дефекты в тугоплавких соединениях ванадия. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1983. 64 с.
67. *Шевакин А.Ф., Томилин И.А., Саррак В.И.* Исследование нитрида ванадия типа VN методом ЯМР. // *ФММ.* 1971. Т. 32, № 6. С. 1204–1208.
68. *Warren W.W., Cossard A.S., Banus M.D.* Onset of magnetism in vanadium oxides:  $^{51}V$  NMR studies of VO. // *J. Appl. Phys.* 1970. V. 41, № 2. P. 881–882.
69. *Takagi S., Kitaoka Y., Yasuoka H.*  $^{51}V$  NMR studies of vanadium monoxide  $VO_{1.25}$ . // *J. Phys. Soc. Jap.* 1980. V. 49, № 6. P. 521–527.
70. *Дмитриев А.В., Плетнев Р.Н., Губанов В.А., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П.* Сверхтонкие взаимодействия и химическая связь в тугоплавких соединениях ванадия. // *Доклады АН СССР.* 1984. Т. 275, № 4. С. 906–909.
71. *Bennet R.A., Hooper H.O.* Nuclear magnetic resonance study of the niobium-nitrogen system  $NbN_x$ . // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40, № 6. P. 2441–2444.
72. *Ремпель А.А., Гусев А.И.* Упорядочение в нестехиометрическом монокарбиде ниобия. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1983. 68 с.
73. *Ремпель А.А., Беляев М.Ю., Дубровская Л.Б., Швейкин Г.П.* ЯМР исследование нестехиометрического монокарбида ниобия. // *ЖНХ.* 1984. Т. 29, № 10. С. 2451–2455.
74. *Ремпель А.А., Гусев А.И.* Спектры ЯМР  $^{93}Nb$  в упорядоченном карбиде ниобия. // *ФТТ.* 1983. Т. 25, № 10. С. 3169–3171.
75. *Rempel A.A., Gusev A.I., Belyaev M.Yu.*  $^{93}Nb$  NMR study of an ordered and a disordered non-stoichiometric niobium carbide. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1987. V. 20, № 34. P. 5655–5666.
76. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Упорядочение в подрешетке углерода нестехиометрического карбида ниобия. // *ФТТ.* 1984. Т. 26, № 12. С. 3622–3627.
77. *Ремпель А.А., Гусев А.И.* Фазовый переход порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде ниобия. // *Кристаллография.* 1985. Т. 30, № 6. С. 1112–1115.
78. *Gusev A.I., Rempel A.A.* Order-disorder phase transition channel in niobium carbide. // *Physica status solidi (a).* 1986. V. 93, № 1. P. 71–80.
79. *Clark G.W.* Pulsed nuclear resonance apparatus. // *Rev. Sci. Instrum.* 1964. V. 35, № 3. P. 313–333.
80. *Parthe E., Yvon K.* Crystal chemistry of the close packed transition metal carbides. Proposal for the notation of the different crystal structures. // *Acta Crystallogr. B.* 1970. V. 26, № 2. P. 153–163.
81. *Baughner J.F., Taylor P.S., Oja T., Bray P.J.* Nuclear magnetic resonance powder patterns in the presence of completely asymmetric quadrupole and chemical shift effect. // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50, № 11. P. 4914–4925.
82. *Винтер Ж.* Магнитный резонанс в металлах. М.: Мир, 1976. 288 с.



83. Маханек Л. Г. Антиэкранирование ядерных квадрупольных моментов. // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 14, № 4. С. 449–457.
84. Sauvage M., Parthe E., Yelon W. B. Neutron diffraction measurement of diffuse scattering in  $VC_{0.75}$ . // Acta Crystallogr. A. 1974. V. 30, № 4. P. 597–599.
85. De Novion C. H., Maurice V. Order and disorder in carbides and nitrides. // J. Physique Colloq. 1977. V. 38, № 7. P. C7–211–C7–220.
86. Moisy-Maurice V., de Novion C. H., Christensen A. N., Just W. Elastic diffuse neutron scattering study of the defect structure of  $TiC_{0.76}$  and  $NbC_{0.73}$ . // Solid State Commun. 1981. V. 39, № 5. P. 661–665.
87. Fender B. E. F. Diffuse scattering and the study of defect solids. // In: Chemical applications of thermal neutron scattering. London: Oxford University Press, 1973. P. 250–269.
88. Priem T., Beuneu B., de Novion C. H., Caudron R., Solal F., Christensen A. N.  $(1/2\ 1/2\ 1/2)$  versus  $(1\ 1/2\ 0)$  type ordering of nitrogen vacancies in  $TiN_x$ . // Solid State Commun. 1987. V. 63, № 10. P. 929–932.
89. Priem T. Etude de l'ordre a courte distance dans les carbures et nitrures non-stoechiometriques de metaux de transition par diffusion diffuse de neutrons. Rapport CEA-R-5499. Commissariat a l'Energie Atomique. Gif-sur-Yvette: Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 1989. 162 pp.
90. Priem T., Beuneu B., de Novion C. H., Chevrier J., Livet F., Finel A., Lefebvre S. Short-range order and static displacements in non-stoichiometric transition metal carbides and nitrides. // Physica B. 1989. V. 156–157, № 1. P. 47–49.
91. Priem T., Beuneu B., de Novion C. H., Finel A., Livet F. Short-range order, atomic displacements and effective interatomic ordering energies in  $TiN_{0.82}$ . // J. Physique. 1989. V. 50, № 16. P. 2217–2242.
92. Priem T., Beuneu B., de Novion C. H. High temperature elastic diffuse neutron scattering study of the defect structure in  $TiN_{0.82}$ . // In: X-ray and Neutron Structure Analysis in Materials Science / Ed. J. Hasek. New York: Plenum Publ. Corp., 1989. P. 149–152.
93. Beuneu B., Priem T., de Novion C. H., Lefebvre S., Chevrier J., Christensen A. N. Short-range-order determination in quenched  $NbC_{0.73}$  by elastic diffuse neutron scattering. // J. Appl. Crystallogr. 1990. V. 23, № 5. P. 497–508.
94. De Novion C. H., Beuneu B., Priem T., Lorenzelli N., Finel A. Defect structures and order-disorder transformations in transition metal carbides and nitrides. // In: The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides / Ed. R. Freer. Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 1990. P. 329–355.
95. Moisy-Maurice V. Structure atomique des carbures non-stoechiometriques de metaux de transition. Rapport CEA-R-5127. Commissariat a l'Energie Atomique. Gif-sur-Yvette (France), 1981. 184 pp.
96. Christensen A. N. The crystal growth of the transition metal compounds titanium monocarbide, titanium mononitride, and zirconium mononitride by a floating zone technique. // J. Cryst. Growth. 1976. V. 33, № 1. P. 99–104.
97. Bursik J., Weatherly G. C. Ordering of substoichiometric  $\delta$ - $TiC_x$  phase in Ti–V–C alloys. // Physica status solidi (a). 1999. V. 174, № 2. P. 327–335.
98. Rempel A. A., Gusev A. I. Short-range order in superstructures. // Physica status solidi (b). 1990. V. 160, № 2. P. 389–402.
99. Hiraga K., Hirabayashi M. Long-range and short-range order in interstitial compounds  $M_2X$  with special reference to  $V_2C$  and  $Nb_2C$ . // J. Physique Colloq. 1977. V. 38, № 7. P. C7–224–C7–226.
100. Terauchi H., Cohen J. B. Short-range ordering of vacancies in TiO at 1323 K. // Acta Crystallogr. A. 1979. V. 35, № 4. P. 646–652.



101. Ремпель А. А., Дубровская Л. Б., Гусев А. И., Швейкин Г. П. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость карбида ниобия. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21, № 4. С. 596–599.
102. Гусев А. И., Ремпель А. А. Аномальное изменение магнитной восприимчивости при упорядочении в карбиде ниобия. // ФТТ. 1985. Т. 27, № 5. С. 1528–1530.
103. Зуева Л. В., Назарова С. З., Липатников В. Н., Гусев А. И. Влияние атомно-вакансионного упорядочения на магнитную восприимчивость нестехиометрического карбида титана. // Доклады РАН. 1999. Т. 365, № 1. С. 82–86.
104. Зуева Л. В., Липатников В. Н., Гусев А. И. Магнитная восприимчивость и упорядочение карбида титана. // ЖФХ. 1999. Т. 73, № 12. С. 2163–2169.
105. Зырянова А. Н., Назарова С. З., Гусев А. И. Аномалия магнитной восприимчивости как свидетельство упорядочения нестехиометрического карбида гафния  $\text{HfC}_y$ . // Доклады РАН. 1998. Т. 359, № 3. С. 348–353.
106. Зырянова А. Н., Гусев А. И. Магнитная восприимчивость и упорядочение нестехиометрического карбида гафния. // ЖФХ. 1998. Т. 72, № 12. С. 2234–2242.
107. Гусев А. И., Зырянова А. Н. Атомно-вакансионное упорядочение и магнитная восприимчивость нестехиометрического карбида гафния. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69, № 4. С. 296–301.
108. Gusev A. I., Zyryanova A. N. Ordering and magnetic susceptibility of non-stoichiometric hafnium carbide. // Physica status solidi (a). 2000. V. 177, № 2. P. 419–437.
109. Липатников В. Н., Гусев А. И., Ремпель А. А., Швейкин Г. П. Эффект структурного перехода на магнитной восприимчивости карбида тантала. // Доклады АН СССР. 1987. Т. 297, № 4. С. 849–853.
110. Липатников В. Н., Ремпель А. А., Гусев А. И. Влияние упорядочения вакансий на магнитную восприимчивость карбида тантала. // ЖНХ. 1988. Т. 33, № 7. С. 1860–1863.
111. Липатников В. Н., Гусев А. И. Магнитная восприимчивость  $\text{TaC}_y$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях. // Сб. Химия твердого тела. Свердловск: Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, 1988. С. 144–149.
112. Gusev A. I., Rempel A. A., Lipatnikov V. N. Magnetic susceptibility and atomic ordering in tantalum carbide. // Physica status solidi (a). 1988. V. 106, № 2. P. 459–466.
113. Назарова С. З., Гусев А. И. Магнитная восприимчивость как метод исследования ближнего порядка в сильно нестехиометрических карбидах. // ЖСХ. 2001. Т. 42, № 3. С. 563–581.
114. Уманский Я. С., Фадеева В. И. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей твердым раствором  $\text{NbC}-\text{TaC}$ . // ФММ. 1965. Т. 19, № 3. С. 473–475.
115. Уманский Я. С., Фадеева В. И. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей твердым раствором  $\text{HfC}-\text{ZrC}$ . // ФММ. 1965. Т. 20, № 5. С. 719–722.
116. Уманский Я. С., Фадеева В. И. Влияние примеси WC на ближнее расслоение в твердом растворе  $\text{TaC}-\text{NbC}$ . // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2, № 1. С. 82–86.
117. Уманский Я. С., Фадеева В. И. Особенности атомного строения твердых растворов  $\text{Ta}-\text{Nb}$ . // Кристаллография. 1966. Т. 11, № 2. С. 196–199.
118. Уманский Я. С., Мюллер А. С. Исследование ближнего порядка в тугоплавких соединениях. Сообщение 1. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1969, № 7. С. 130–133.
119. Уманский Я. С., Мюллер А. С. Исследование ближнего порядка в тугоплавких соединениях. Сообщение 2. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1970, № 1. С. 128–131.

120. *Rudman P. S.* X-ray diffuse-scattering study of the Nb–Ti b. c. c. solution. // *Acta Met.* 1964. V. 12, № 6. P. 1381–1388.
121. *Горбачева Т. Б., Рыбальченко Р. В., Нечаева Н. П., Кацнельсон А. А.* Изменение ближнего порядка в твердых растворах (Ti, W)C в зависимости от их состава. // *ФММ.* 1975. Т. 39, № 4. С. 768–774.
122. *Кацнельсон А. А., Горбачева Т. Б.* Ближний порядок в твердом растворе TiC–WC. // *ФММ.* 1971. Т. 32, № 4. С. 742–746.
123. *Кацнельсон А. А., Горбачева Т. Б., Рыбальченко Р. В.* Влияние некоторых факторов на ближний порядок в твердом растворе TiC–WC. // *ФММ.* 1972. Т. 34, № 1. С. 211–213.
124. *Кривоглаз М. А.* Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 408 с.
125. *Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К.* Структурная нейтронография. М.: Атомиздат, 1979. 344 с.
126. *Warren B. E.* X-Ray Diffraction. New York: Dower Publications, 1990. 381 pp.
127. *Тимофеева И. И., Клочков Л. А.* Изменение периодов решетки и статических искажений в области гомогенности карбидов переходных металлов. // В сб.: Тугоплавкие карбиды. Киев: Наук. думка, 1970. С. 143–147.
128. *Каримов И., Эм В. Т., Хидиров И., Файзуллаев Ф.* Определение температуры Дебая и статических искажений в карбидах переходных металлов IV–V групп методом дифракции нейтронов. // *ФММ.* 1977. Т. 44, № 1. С. 184–186.
129. *Францевич И. Н., Лященко А. Б.* Модуль Юнга карбидов некоторых переходных металлов. // Порошковая металлургия. 1966, № 7. С. 73–76.
130. *Хидиров И., Каримов И., Эм В. Т., Лорян В. Э.* Нейтронографическое определение среднеквадратичных смещений атомов и температуры Дебая в нитридах переходных металлов IV группы. // Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук. 1978, № 6. С. 70–73.
131. *Францевич И. Н., Жураковский Е. А., Лященко А. Б.* Упругие постоянные и особенности электронного строения некоторых тугоплавких соединений. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3, № 1. С. 8–12.
132. *Capkova P., Kuzel R., Sedivy J.* Thermal vibrations and static displacements of atoms in nonstoichiometric titanium carbide. // *Physica status solidi (a).* 1983. V. 76, № 2. P. 383–390.
133. *Valdova V., Sima V., Smetana Z., Capkova P.* Neutron powder diffraction study of Debye-Waller factor in TiC and TiN compounds and comparison with X-ray results. // *Physica status solidi (a).* 1985. V. 88, № 1. P. 157–163.
134. *Metzger T. H., Peisl J., Kaufmann R.* X-ray determination of local atomic displacements around carbon vacancies in NbC<sub>1-c</sub> single crystals. // *J. Phys. F: Metal Phys.* 1983. V. 13, № 6. P. 1103–1113.
135. *Kaufmann R., Meyer O.* Ion channeling in NbC<sub>1-c</sub>: determination of local atomic displacements around carbon vacancies. // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28, № 11. P. 6216–6226.
136. *Dunand A., Flack H. D., Yvon K.* Bonding study of TiC and TiN. I. High-precision x-ray-diffraction determination of the valence-electron density distribution, Debye-Waller temperature factors, and atomic static displacements in TiC<sub>0.94</sub> and TiN<sub>0.99</sub>. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 31, № 4. P. 2299–2315.
137. *Lesueur D.* Deplacements atomiques autour d'une lacune de carbone dans UC. // *J. Nuclear Mater.* 1981. V. 102, № 1–2. P. 87–96.
138. *Heger G., Baumgartner O.* Crystal structure and lattice distortion of  $\gamma$ -NbN<sub>x</sub> and  $\delta$ -NbN<sub>x</sub>. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1980. V. 13, № 32. P. 5833–5841.

139. Kim S.-J., Franzen H.F., Lengauer W. Non-stoichiometry and twinning in  $\text{NbN}_{1-x}$ : a study of synthesis and structure in a defect NaCl-type solid. // J. Less-Common Metals. 1990. V. 160, № 1. P. 193–196.
140. Kaufmann R., Meyer O. Determination of static displacements around non-metal vacancies in  $\text{NbN}_{1-c}$  and  $\text{TiC}_{1-c}$  by channeling. // Solid State Commun. 1984. V. 51, № 7. P. 539–543.
141. Morinaga M., Ohshima K., Harada J., Otani S. X-ray determination of the atomic displacements in  $\text{NbC}_{0.72}$ . // J. Appl. Crystallogr. 1986. V. 19, № 6. P. 417–419.
142. Ohshima K., Harada J., Morinaga M., Georgopoulos P., Cohen J.B. Distortion-induced scattering due to vacancies in  $\text{NbC}_{0.72}$ . // Acta Crystallogr. A. 1988. V. 44, № 2. P. 167–176.
143. Ремпель А.А., Гусев А.И. Локальные смещения атомов в разупорядоченном карбиде ниобия. // ФТТ. 1985. Т. 27, № 12. С. 3678–3680.
144. Ремпель А.А., Гусев А.И., Жданов Ю.И. Статические искажения кристаллической решетки разупорядоченного карбида ниобия. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 1. С. 59–62.
145. Gusev A.I., Rempel A.A. Local static and dynamic atomic displacements in disordered niobium carbide. // Physica status solidi (b). 1989. V. 154, № 2. P. 453–459.
146. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: Иностран. лит., 1950. 572 с.
147. Ремпель А.А., Гусев А.И. Теплоемкость карбида ниобия в разных структурных состояниях. // ЖФХ. 1988. Т. 62, № 11. С. 2897–2901.
148. Rempel A.A., Gusev A.I. Heat capacity of niobium carbide in different structural states. // Physica status solidi (a). 1989. V. 113, № 1. P. 353–358.
149. Gusev A.I., Rempel A.A., Lipatnikov V.N. Heat capacity of niobium and tantalum carbides  $\text{NbC}_y$  and  $\text{TaC}_y$  in disordered and ordered states below 300 K. // Physica status solidi (b). 1996. V. 194, № 2. P. 467–482.
150. Sparks C.J., Borie B. Methods of analysis for diffuse X-ray scattering modulated by local order and atomic displacements. Local Atomic Arrangements Studied by X-ray Diffraction. // In: Proc. Symposium held in Chicago, February 15, 1965. / Eds. J.B. Cohen and J.E. Hillard. Metallurgical Society Conferences. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1966. V. 36. P. 5–50.
151. Зуева Л.В., Гусев А.И. Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана. // ФТТ. 1999. Т. 41, № 7. С. 1134–1141.
152. Dunand, Flack H.D., Yvon K. Bonding study of TiC and TiN. 1. High-precision X-ray-diffraction determination of the valence-electron density distribution, Debye-Waller temperature factors, and atomic static displacements in  $\text{TiC}_{0.94}$  and  $\text{TiN}_{0.99}$ . // Phys. Rev. B. 1985. V. 31, № 4. P. 2299–2315.
153. Moisy-Maurice V., de Novion C.H. An application of Ti-K X-ray absorption edges and fine structures to the study of substoichiometric titanium carbide  $\text{TiC}_{1-x}$ . // J. Physique. 1988. V. 49, № 10. P. 1737–1751.
154. Rajaja D., Lengauer W., Ettmayer P., Lipatnikov V.N. Rietveld analysis of the ordering in  $\text{V}_8\text{C}_7$ . // J. Alloys Comp. 1998. V. 269. P. 60–62.

## Глава 5

### ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК

Высшая степень пространственного порядка наблюдается в кристаллах. С физической точки зрения кристалл представляет собой ансамбль бесконечно большого числа атомов, однородно упакованных в регулярные ряды и плоскости и заполняющих весь объем. Математически это означает, что кристаллическая решетка инвариантна относительно преобразований симметрии, входящих в пространственную группу кристалла. Симметрия и пространственные группы кристаллов были подробно рассмотрены во второй главе.

При описании кристаллического твердого тела часто говорят о дальнем порядке. В этом случае имеется в виду взаимно-однозначное соответствие между значением некоторой физической величины в произвольной точке и значением той же величины в любой другой (в том числе бесконечно удаленной) точке кристалла. Подобное соответствие обусловлено периодичностью кристаллической решетки. Полный дальний порядок означает абсолютно правильное распределение атомов по узлам кристаллической решетки.

Любой беспорядок нарушает симметрию кристалла и уменьшает степень дальнего порядка. Простейший тип беспорядка реализуется в идеальных бинарных твердых растворах замещения. В идеальном твердом растворе замещение атомов одного сорта атомами другого сорта происходит без искажений кристаллической решетки и атомы разных сортов распределены по узлам решетки случайно, статистически. Таким образом, в модели идеальных растворов предполагается, что заполнение узла атомом того или иного сорта не зависит от того, какими атомами заполнены соседние или удаленные узлы. Статистический беспорядок в кристаллическом твердом теле может быть реализован только при высокой температуре, когда силы межатомного взаимодействия малы по сравнению с энергией тепловых колебаний и энтропийный вклад в свободную энергию достаточно велик.

При низкой температуре энтропийный вклад в свободную энергию мал и разница в энергиях взаимодействия между одноименными и разноименными атомами приводит к их упорядоченному распределению.

#### § 5.1. Параметры дальнего порядка

В неупорядоченном нестехиометрическом соединении вакансии и атомы внедрения образуют в неметаллической подрешетке раствор замещения. Упорядочение атомов внедрения и структурных вакансий в кристаллической решетке сильно нестехиометрических соединений можно характеризовать тем, какая часть узлов неэквивалентных подрешеток упорядоченного кристалла занята атомами и вакансиями. В упорядоченном твердом растворе каждая неэквивалентная подрешетка заполняется преимущественно атомами «своего» сорта. Следствием этого является изменение трансляционной симметрии кристалла, поскольку основные векторы трансляций упорядоченного раствора в несколько раз превышают основные векторы трансляций

неупорядоченного раствора. Такое распределение атомов в твердом растворе называется дальним порядком. Увеличение векторов трансляции прямой решетки в  $n$  раз приводит, согласно (2.18), к такому же уменьшению основных трансляций обратной решетки и появлению сверхструктурных узлов обратной решетки, которым в дифракционном эксперименте соответствуют сверхструктурные отражения. Именно поэтому дифракционные измерения (структурная рентгено- и нейтронография, электронная дифракция) являются основным экспериментальным методом изучения дальнего порядка.

В случае дальнего порядка распределение атомов разных сортов, существующее в одной из элементарных ячеек, повторяется во всех элементарных ячейках упорядоченного кристалла. Количественной характеристикой дальнего порядка служит параметр дальнего порядка  $\eta$ .

Существует несколько способов определения параметра дальнего порядка [1–6].

Рассмотрим бинарный твердый раствор АВ, кристаллическая решетка которого содержит  $N$  узлов и при упорядочении разбивается на две неэквивалентные подрешетки с числом узлов  $N^{(1)}$  и  $N^{(2)}$  в каждой. В этом случае относительная доля узлов первой подрешетки равна  $\nu = N^{(1)}/N$ . Относительная концентрация атомов сорта А в рассматриваемом твердом растворе равна  $c = N_A/N$ , где  $N_A$  — число узлов решетки, занятых атомами сорта А; относительная концентрация атомов сорта В равна  $c_B = 1 - c$ . В идеальном полностью упорядоченном твердом растворе, когда  $c = \nu$ , узлы первой подрешетки заполнены только атомами сорта А, а узлы второй подрешетки — только атомами сорта В. В общем случае, когда максимальный дальний порядок не достигнут или  $c \neq \nu$ , такого однозначного соответствия между сортом атома и принадлежностью заполняемого им узла к той или иной подрешетке нет. Пусть  $N_A^{(1)}$ ,  $N_B^{(1)}$ ,  $N_A^{(2)}$ ,  $N_B^{(2)}$  — числа атомов сортов А и В, занимающих позиции первой и второй подрешеток. Тогда вероятности заполнения позиций этих подрешеток атомами разных сортов можно определить как

$$P_\tau^{(i)} = N_\tau^{(i)} / N^{(i)}, \quad (5.1)$$

где  $N_\tau^{(i)}$  — число атомов сорта  $\tau$ , занимающих позиции  $i$ -й подрешетки, содержащей  $N^{(i)}$  узлов. Для вероятностей  $P_\tau^{(i)}$ , соответствующих одной и той же  $i$ -й подрешетке, выполняется обычное условие нормировки

$$\sum_\tau P_\tau^{(i)} = 1. \quad (5.2)$$

Кроме того, вероятности заполнения позиций разных подрешеток атомами одного и того же сорта  $\tau$  связаны с относительной концентрацией  $c_\tau$  атомов этого сорта условием нормировки на состав

$$\sum_\tau \nu^{(i)} P_\tau^{(i)} = c_\tau. \quad (5.3)$$

Для бинарного твердого раствора условия (5.2) и (5.3) можно представить в виде

$$P_A^{(1)} + P_B^{(1)} = 1; \quad P_A^{(2)} + P_B^{(2)} = 1; \quad (5.4)$$

$$\nu P_A^{(1)} + (1 - \nu) P_A^{(2)} = c; \quad \nu P_B^{(1)} + (1 - \nu) P_B^{(2)} = 1 - c. \quad (5.5)$$

Параметр дальнего порядка есть величина, показывающая, на сколько вероятность заполнения атомами данного сорта узлов «своей» подрешетки больше вероятности

заполнения этими же атомами узлов других подрешеток. В случае бинарного раствора параметр дальнего порядка равен

$$\eta = P_A^{(1)} - P_A^{(2)}. \quad (5.6)$$

Находя  $P_A^{(2)}$  из условия (5.5) и подставляя его в (5.6), получим наиболее известную формулу для расчета параметра дальнего порядка:

$$\eta = (P_A^{(1)} - c)/(1 - \nu). \quad (5.7)$$

Впервые параметр дальнего порядка в таком виде был определен в работах Брега и Вильямса [1, 2]. Из выражений (5.6) и (5.7) ясно, что минимальное значение  $\eta$  достигается в случае статистического распределения атомов всех сортов по узлам всех подрешеток, когда  $P_\tau^{(i)} = c_\tau$  для всех  $i$  и  $\tau$ .

Если степень дальнего порядка  $\eta$ , состав твердого раствора  $c$  и структура кристаллической решетки (доля узлов первой подрешетки  $\nu$ ) известны, то с использованием уравнений (5.4), (5.5) и (5.7) можно найти вероятности заполнения узлов решетки атомами А и В:

$$P_A^{(1)} = c + (1 - \nu)\eta, \quad (5.8)$$

$$P_A^{(2)} = c - \nu\eta. \quad (5.9)$$

В соответствии с (5.7) параметр дальнего порядка пропорционален отклонению вероятности  $P_A^{(1)}$  от ее значения  $c$  в неупорядоченном твердом растворе. В неупорядоченном твердом растворе любого состава такое отклонение равно нулю. Поэтому при упорядочении параметр  $\eta$  изменяется от нуля до некоторого максимального значения  $\eta_{\max}$ . Зависимость  $\eta_{\max}$  от состава твердого раствора можно найти с помощью уравнений (5.8) и (5.9).

Если концентрация атомов сорта А больше, чем относительная доля узлов первой подрешетки ( $c \geq \nu$ ), то в упорядоченном твердом растворе все узлы первой подрешетки будут заняты только атомами сорта А, т.е.  $P_A^{(1)} = 1$ . В этом случае из (5.7) следует, что

$$\eta_{\max} = (1 - c)/(1 - \nu) \quad \text{при } c \geq \nu. \quad (5.10)$$

Если  $c \leq \nu$ , то в состоянии с наибольшим возможным порядком все атомы сорта А разместятся только на узлах первой подрешетки и вероятность заполнения ими узлов второй подрешетки будет равна нулю, т.е.  $P_A^{(2)} = 0$ . В соответствии с этим из (5.9) получим, что

$$\eta_{\max} = c/\nu, \quad \text{при } c \leq \nu. \quad (5.11)$$

Таким образом, уравнения (5.10) и (5.11) определяют вид зависимости  $\eta_{\max}$  от состава упорядоченного твердого раствора. Предельное значение параметра дальнего порядка  $\eta = 1$  может быть достигнуто только для твердого раствора стехиометрического состава, в котором  $c = \nu$ . В качестве примера на рис. 5.1 показаны зависимости  $\eta_{\max}(y)$  для упорядоченных фаз типа  $M_8C_7$  ( $\nu = 7/8$ ),  $M_6C_5$  ( $\nu = 5/6$ ),  $M_3C_2$  ( $\nu = 2/3$ ) и  $M_2C$  ( $\nu = 1/2$ ), образующихся в нестехиометрических карбидах  $MC_y$  ( $y \equiv c$ ).

Отклонение степени дальнего порядка от максимального значения описывается приведенным параметром дальнего порядка  $\eta_{\text{red}} = \eta/\eta_{\max}$ . В твердом растворе любого состава  $\eta_{\text{red}}$  изменяется от 0 (в неупорядоченном твердом растворе) до единицы (в твердом растворе с максимальной степенью порядка, возможной для данного состава). Используя формулу (5.7) для  $\eta$  и формулы (5.10) или (5.11) для  $\eta_{\max}$ , можно найти приведенный параметр дальнего порядка:

$$\eta_{\text{red}} = (P_A^{(1)} - c)/(1 - c), \quad \text{при } c \geq \nu, \quad (5.12)$$



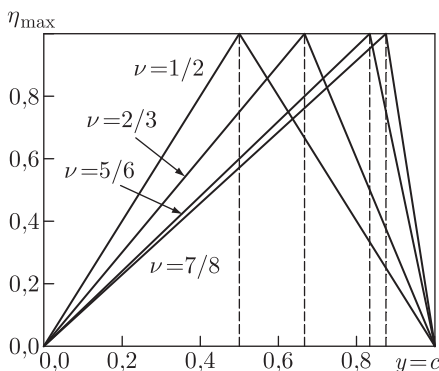


Рис. 5.1. Зависимость максимального значения параметра дальнего порядка  $\eta_{\max}$  от состава нестехиометрического карбида  $MC_y$  ( $y \equiv c$ ) при образовании сверхструктур типа  $M_8C_7$  ( $\nu = 7/8$ ),  $M_6C_5$  ( $\nu = 5/6$ ),  $M_3C_2$  ( $\nu = 2/3$ ) и  $M_2C$  ( $\nu = 1/2$ ). Построено без учета ограниченности концентрационных областей существования упорядоченных фаз

$$\eta_{\text{red}} = \nu(P_A^{(1)} - c)/[c(1 - \nu)], \quad \text{при } c \leq \nu. \quad (5.13)$$

Значения  $\eta$  и  $\eta_{\text{red}}$  совпадают, когда  $c = \nu$ .

Упорядоченное распределение атомов двух сортов по двум неэквивалентным подрешеткам является простейшим случаем упорядочения и описывается одним параметром дальнего порядка. Для описания дальнего порядка в системах, имеющих более чем два сорта упорядочивающихся элементов или более чем две неэквивалентные подрешетки, нужно несколько параметров порядка. В общем случае количество  $r$  параметров дальнего порядка, необходимых для описания упорядочения системы, в которой  $n$  компонентов перераспределяются по  $p$  неэквивалентным подрешеткам, равно

$$r = (p - 1)(n - 1). \quad (5.14)$$

В сильно нестехиометрических соединениях внедрения наиболее распространенным вариантом упорядочения является распределение атомов внедрения и структурных вакансий более чем по двум неэквивалентным подрешеткам. Число параметров дальнего порядка, необходимых для описания такого упорядочения, в соответствии с (5.14) на единицу меньше числа неэквивалентных подрешеток. В качестве примера рассмотрим типичный случай упорядочения атомов внедрения и структурных вакансий по  $i$  неэквивалентным подрешеткам, когда вакансии образуют только одну неэквивалентную подрешетку с номером  $j$  (значение  $j$  фиксировано). В этом случае параметры дальнего порядка равны

$$\eta_{i \neq j} = P_A^{(i)} - P_A^{(j)}, \quad (5.15)$$

или, с учетом условия (5.3),

$$\eta_{i \neq j} = (\nu^{(j)} P_A^{(i)} - c + \sum_{i \neq j} \nu^{(i)} P_A^{(i)}) / \nu^{(j)}. \quad (5.16)$$

Если концентрация вакансий меньше, чем относительная доля узлов вакансионной подрешетки в упорядоченной структуре, то в состоянии с наибольшим порядком



все узлы подрешеток  $i \neq j$  будут заполнены атомами внедрения. В этом случае  $P_A^{(i \neq j)} = 1$  и максимальное значение параметра дальнего порядка равно

$$\eta_{i \neq j}^{\max} = (1 - c)/\nu^{(j)}, \quad \text{при } c \geq \sum_{i \neq j} \nu^{(i)}. \quad (5.17)$$

Если концентрация вакансий больше, чем  $\nu^{(j)}$ , то в полностью упорядоченном состоянии атомы внедрения будут размещены только на узлах подрешеток  $i \neq j$ . В этом случае максимальное значение параметра дальнего порядка равно

$$\eta_{i \neq j}^{\max} = c / \sum_{i \neq j} \nu^{(i)}, \quad \text{при } c \leq \sum_{i \neq j} \nu^{(i)}. \quad (5.18)$$

Минимальное значение параметра дальнего порядка  $\eta_{i \neq j}^{\min} = 0$  достигается при статистическом распределении атомов и вакансий по решетке, когда  $P_A^{(i)} = c$ . Из формул (5.17) и (5.18) следует, что в состоянии с наибольшим порядком все параметры дальнего порядка равны между собой.

В методе статических концентрационных волн [6] параметр дальнего порядка вводится с помощью функции распределения  $n(\mathbf{r})$  атомов по узлам  $\mathbf{r}$  упорядочивающейся кристаллической решетки. Функция  $n(\mathbf{r})$  обладает симметрией упорядоченной кристаллической решетки и является вероятностью обнаружения атома данного сорта на узле  $\mathbf{r}$ . В неупорядоченном кристалле вероятности  $n(\mathbf{r})$  одинаковы для всех узлов и совпадают с долей узлов решетки, занятых атомами данного сорта. Например, для неупорядоченного сплава  $A_y B_{1-y}$  или неупорядоченного нестехиометрического соединения  $MX_y \square_{1-y}$  функция распределения  $n(\mathbf{r})$  атомов сорта А или Х равна доле узлов решетки, занятых этими атомами, т. е.  $n(\mathbf{r}) = y$ .

При переходе беспорядок–порядок однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки неупорядоченного соединения испытывает пространственно-периодическую модуляцию, в результате чего образуется упорядоченная фаза. Пространственно-периодическую модуляцию атомного распределения (отклонение вероятности  $n(\mathbf{r})$  от ее значения в случае статистического распределения) можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн [6]. Волновыми векторами последних являются сверхструктурные векторы  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  обратной решетки, расположенные в первой зоне Бриллюэна неупорядоченной решетки. В методе статических концентрационных волн А. Г. Хачатуряна [6] функция распределения атомов данного сорта описывается через долю узлов, занятых этими атомами, и суперпозицию статических концентрационных волн:

$$n(\mathbf{r}) = y + \sum_s \sum_{j \in s} \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r}), \quad (5.19)$$

где

$$\Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2} [Q(\mathbf{k}_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + Q^*(\mathbf{k}_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})] \quad (5.20)$$

есть стоячая плоская статическая концентрационная волна, порождаемая сверхструктурным вектором  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$ . В выражении (5.20) величина  $Q(\mathbf{k}_s^{(j)})$  есть амплитуда концентрационной волны.

Поскольку функция распределения  $n(\mathbf{r})$  является вероятностью обнаружения атома в данном узле, то второе слагаемое  $\sum_s \sum_{j \in s} \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r}) = \Delta_k(\mathbf{r})$  в (5.19) есть модулирующая часть вероятности. Это слагаемое описывает отклонение  $n(\mathbf{r})$  от вероятности обнаружения атомов данного сорта в неупорядоченном кристалле, т. е. от концентрации  $y$ . Очевидно, что в сплаве или соединении с определенной степенью

порядка величина  $\Delta_k(\mathbf{r})$  в пределах одной подрешетки является постоянной, но при переходе от одной подрешетки к другой меняется. Если  $n(1), n(2), \dots, n(p)$  — вероятности обнаружения атома А (или Х) в первой, второй, ...,  $p$ -й подрешетках, то

$$\begin{aligned}\Delta_k(1) &= n(1) - c, \\ \Delta_k(2) &= n(2) - c, \\ &\dots\dots\dots \\ \Delta_k(p) &= n(p) - c.\end{aligned}\tag{5.21}$$

Из формул (5.20) и (5.21) следует, что величина отклонения  $\Delta_k(\mathbf{r})$  вероятности  $n(\mathbf{r})$  от ее среднего значения  $y$  полностью определяется амплитудой  $Q(\mathbf{k}_s^{(j)})$  соответствующей концентрационной волны с волновым вектором  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$ .

Таким образом, набор независимых амплитуд  $Q(\mathbf{k}_s^{(j)})$  полностью определяет упорядоченное состояние, а сами амплитуды можно рассматривать как параметры дальнего порядка. Более удобно, однако, выбрать в качестве параметра дальнего порядка не саму амплитуду, а пропорциональную ей величину  $\eta_s$ :

$$Q(\mathbf{k}_s^{(j)}) = \eta_s \gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}),\tag{5.22}$$

где  $\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) = \gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)})$  — коэффициент, учитывающий симметрию кристалла и выбираемый так, чтобы полностью упорядоченному кристаллу стехиометрического состава ( $y = \nu$ ) соответствовали параметры дальнего порядка, равные единице.

## § 5.2. Канал перехода беспорядок–порядок <sup>1)</sup>

Запишем формулу (5.20) с учетом (5.22) в виде

$$\Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2} \eta_s [\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \gamma^*(\mathbf{k}_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})],\tag{5.23}$$

где  $\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) = \gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)})$ . Физический смысл  $\varphi_s^{(j)}$  становится понятен, если концентрационную волну представить в тригонометрической форме:

$$\Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r}) = \eta_s \gamma_s \cos(\varphi_s^{(j)} + \mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}),\tag{5.24}$$

где  $\eta_s \gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  — амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны, соответственно. Концентрационная волна с противоположным волновым вектором  $-\mathbf{k}_s^{(j)}$  имеет противоположный по знаку фазовый сдвиг, равный  $-\varphi_s^{(j)}$ .

Из уравнений (5.19) и (5.23) следует, что каждой звезде волнового вектора  $\{\mathbf{k}_s\}$  соответствует параметр дальнего порядка  $\eta_s$ . На узлах  $\mathbf{r}$ , расположенных в кристаллографически эквивалентных позициях, функция распределения принимает одно и то же значение, поскольку она инвариантна относительно преобразований поворота и отражения, входящих в точечную группу симметрии упорядоченного кристалла. Число значений, которые принимает функция распределения на узлах упорядоченной решетки, на единицу больше числа параметров дальнего порядка.

Согласно работе [6], суммирование в формуле (5.19) ведется по всем сверхструктурным векторам, входящим в первую зону Бриллюэна неупорядоченной решетки. Однако среди них имеются взаимно эквивалентные векторы, которые отличаются друг от друга на структурный вектор  $\mathbf{H}$  обратной решетки. Такими векторами

<sup>1)</sup> В разделах 5.2–5.4, 5.7 и 5.8 с некоторыми изменениями и дополнениями изложено содержание обзора [7].

являются сверхструктурный вектор  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  и эквивалентный ему сверхструктурный вектор  $\mathbf{k}_s^{(j)\text{eq}} = (\mathbf{k}_s^{(j)} + \mathbf{H})$ , также входящий в первую зону Бриллюэна; заметим, что взаимно эквивалентные векторы первой зоны Бриллюэна всегда доходят до границ зоны. Векторы трансляции прямой и обратной решеток,  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{H}$ , по определению связаны условием  $\mathbf{r}\mathbf{H} = 2\pi m$  ( $m$  — целое число), поэтому учет  $M$  взаимно эквивалентных сверхструктурных векторов первой зоны Бриллюэна вместо одного сверхструктурного вектора  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  фактически означает учет в уравнении (5.19)  $M$  одинаковых концентрационных волн  $\Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r})$ , амплитуды которых должны складываться. Но если обратиться к дифракционной картине, то в трехмерном обратном пространстве взаимно эквивалентным сверхструктурным векторам  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  и  $(\mathbf{k}_s^{(j)} + \mathbf{H})$  соответствуют разные по положению дифракционные отражения, интенсивности которых не складываются. Действительно, в случае упорядочения каждый узел обратной решетки, являющийся центром своей первой зоны Бриллюэна, порождает в ней совокупность сверхструктурных узлов. Поэтому взаимно эквивалентные сверхструктурные векторы  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  и  $(\mathbf{k}_s^{(j)} + \mathbf{H})$ , лежащие на границе зоны Бриллюэна, принадлежат соседним первым зонам Бриллюэна: узел  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  принадлежит первой зоне Бриллюэна, построенной вокруг нулевого структурного узла  $\mathbf{H} = 0$  обратной решетки, тогда как узел  $(\mathbf{k}_s^{(j)} + \mathbf{H})$  принадлежит первой зоне Бриллюэна, построенной вокруг ненулевого структурного узла  $\mathbf{H} \neq 0$ . Из этого ясно, что во избежание возможных ошибок суммирование в формуле (5.19) следует вести только по неэквивалентным сверхструктурным векторам первой зоны Бриллюэна.

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, образует канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок. В окончательном виде такое определение канала фазового перехода было сформулировано А. И. Гусевым и А. А. Ремпелем [7] на основе предшествующих работ [8–12]. Термин «канал перехода» был предложен В. Е. Найшем и В. Н. Сыромятниковым [13]. Понятие канала фазового перехода играет важную роль при построении дифракционной картины упорядоченного кристалла и обеспечивает правильное и однозначное определение параметров  $\gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  функции распределения  $n(\mathbf{r})$ .

Итак, при расчете функции распределения (5.19) суммирование ведется по всем сверхструктурным векторам, входящим в канал фазового перехода беспорядок–порядок.

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  $[\mathbf{k}_s^{(j)} - (-\mathbf{k}_s^{(j)})] = 2\mathbf{k}_s^{(j)} \neq \mathbf{H}$ . 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  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ ; при упорядочении в ОЦК решетке — лучи звезд  $\{\mathbf{k}_9\}$  и  $\{\mathbf{k}_{12}\}$ , а также лучи звезды  $\{\mathbf{k}_8\}$ , если  $\mu = 1/2$ .

Неэквивалентные сверхструктурные векторы  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  и  $-\mathbf{k}_s^{(j)}$  дают две одинаковые концентрационные волны, поэтому в уравнениях (5.19), (5.23) соответствующие им

слагаемые можно объединить. В результате функция  $n(\mathbf{r})$  приобретает вид

$$n(\mathbf{r}) = y + \frac{1}{2} \sum_s \eta_s \sum_{j \in s} \left[ 2 - \sum_{\mathbf{H}} \delta(2\mathbf{k}_s^{(j)} - \mathbf{H}) \right] \times \\ \times \left[ \gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \gamma^*(\mathbf{k}_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) \right], \quad (5.25)$$

где

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

Легко видеть, что на всем множестве узлов  $\{\mathbf{H}\}$  обратной решетки сумма  $\sum_{\mathbf{H}} \delta(2\mathbf{k}_s^{(j)} - \mathbf{H})$  также равна нулю или единице; с помощью  $\delta$ -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. В формуле (5.25) 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.

Преобразуем функцию распределения (5.25) в тригонометрическую форму, которая практически используется при описании конкретных сверхструктур:

$$n(\mathbf{r}) = y + \sum_s \eta_s \sum_{j \in s} [A_{sj} \cos(\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + B_{sj} \sin(\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})], \quad (5.26)$$

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

$$\gamma_s = [2 - \sum_{\mathbf{H}} \delta(2\mathbf{k}_s^{(j)} - \mathbf{H})]^{-1} \left| (A_{sj}^2 + B_{sj}^2)^{1/2} \right|, \quad (5.27)$$

$$\varphi_s^{(j)} = -\arctg \left( \frac{B_{sj}}{A_{sj}} \right) + \frac{\pi}{2} \left( 1 - \frac{A_{sj}}{|A_{sj}|} \right) + \frac{\pi}{2} \left( 1 + \frac{A_{sj}}{|A_{sj}|} \right) \left( 1 + \frac{B_{sj}}{|B_{sj}|} \right). \quad (5.28)$$

В нестехиометрических соединениях со структурой  $B1$  решеткой Изинга, в которой происходит упорядочение, является неметаллическая ГЦК подрешетка. Векторы трансляции, определяющие положение узлов  $\mathbf{r}$  неметаллической подрешетки, имеют вид

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + y_1 \mathbf{a}_2 + z_1 \mathbf{a}_3, \quad (5.29)$$

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  $\mathbf{b}_1 = \{\bar{1}\bar{1}1\}$ ,  $\mathbf{b}_2 = \{\bar{1}\bar{1}1\}$  и  $\mathbf{b}_3 = \{11\bar{1}\}$  в единицах  $2\pi/a_{B1}$ .

Покажем, как рассчитывается функция распределения. В качестве примера рассмотрим упорядочение типа  $M_6C_5$  в нестехиометрическом карбиде ниобия  $NbC_y$ .

**Расчет функции распределения.** Упорядоченная моноклинная фаза  $Nb_6C_5$  карбида ниобия принадлежит к пространственной группе  $C2/m$  ( $C_{2h}^3$ ) [10, 11]. Точечная группа симметрии  $2/m$  ( $C_{2h}$ ) включает четыре элемента симметрии  $h_1, h_4, h_{25}$  и  $h_{28}$  (см. табл. 2.2). Точечная группа  $m\bar{3}m$  ( $O_h$ ) неупорядоченной фазы карбида ниобия

включает 48 элементов симметрии  $h_1-h_{48}$ , поэтому поворотное снижение симметрии равно 12. Понижение трансляционной симметрии соответствует увеличению объема элементарной ячейки или числа узлов в ней при переходе из неупорядоченного состояния в упорядоченное и для превращения  $\text{NbC}_y$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ )  $\rightarrow$   $\text{Nb}_6\text{C}_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ) равно 3. Общее понижение симметрии при упорядочении равно произведению поворотного понижения симметрии на понижение трансляционной симметрии, т. е.  $N = n(G)/n(G_D) = 36$ , где  $n(G)$  и  $n(G_D)$  — порядок пространственных групп  $G$  и  $G_D$  высокосимметричной неупорядоченной и низкосимметричной (дисимметричной) упорядоченной фаз.

Для расчета функции распределения нужно найти канал перехода, т. е. определить векторы звезд, связанных с обсуждаемым фазовым превращением. Для этого по формуле (2.18), используя векторы трансляции элементарной ячейки упорядоченной фазы, нужно рассчитать векторы обратной решетки. Согласно работам [10, 11] элементарная ячейка упорядоченной фазы  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  имеет векторы трансляции  $\mathbf{a} = \{1/2 \ -1/2 \ -1\}_{B1}$ ,  $\mathbf{b} = \{3/2 \ 3/2 \ 0\}_{B1}$  и  $\mathbf{c} = \{1/2 \ -1/2 \ 1\}_{B1}$ . В соответствии с этим и формулой (2.18) векторы обратной решетки равны  $\mathbf{a}^* = \{1/2 \ -1/2 \ -1/2\}$ ,  $\mathbf{b}^* = \{-1/3 \ -1/3 \ 0\}$  и  $\mathbf{c}^* = \{1/2 \ -1/2 \ 0\}$ .

Трансляция трех найденных сверхструктурных узлов обратной решетки на вектор  $\mathbf{r} = n_1\mathbf{a}^* + n_2\mathbf{b}^* + n_3\mathbf{c}^*$  показывает, что в первой зоне Бриллюэна неупорядоченной неметаллической ГЦК подрешетки карбида ниобия находится восемь сверхструктурных векторов трех звезд  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_4\}$  и  $\{\mathbf{k}_3\}$ . Шесть векторов попарно эквивалентны, т. е. отличаются на структурный вектор обратной решетки, поэтому из каждой пары взаимно эквивалентных векторов в канал перехода входит лишь один вектор. Таким образом, канал перехода беспорядок–порядок  $\text{NbC}_y$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ )  $\rightarrow$   $\text{Nb}_6\text{C}_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ) включает пять неэквивалентных векторов  $\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$ ,  $\mathbf{k}_4^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3$ ,  $\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_3^{(3)} = -(4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/6$  и  $\mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)}$ , принадлежащих трем звездам  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_4\}$  и  $\{\mathbf{k}_3\}$  (нумерация звезд и их лучей дана в соответствии с табл. 2.6). Поскольку каждой звезде волнового вектора соответствует параметр дальнего порядка, то рассматриваемое фазовое превращение в нестехиометрическом карбиде ниобия описывается тремя параметрами дальнего порядка  $\eta_9$ ,  $\eta_4$  и  $\eta_3$ .

Решение уравнения (5.19) с учетом (5.22) предполагает определение не только параметров дальнего порядка  $\eta_s$ , соответствующих звездам  $\{\mathbf{k}_s\}$ , но также коэффициентов  $\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) = \gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)}) \equiv \gamma_s^{(j)}$ .

Вектор трансляции  $\mathbf{r}$  в упорядочивающейся неметаллической ГЦК подрешетке карбида ниобия имеет вид (5.29), где  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$  — координаты узлов неметаллической ГЦК подрешетки, являющиеся целыми и полуцелыми числами. С учетом соотношений (5.19), (5.22) и (5.29) и сверхструктурных векторов, образующих канал перехода, функцию распределения атомов углерода в упорядоченном моноклинном (пр. гр.  $C2/m$ ) карбиде  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} n(x_1, y_1, z_1) = & y + (\eta_9\gamma_9/2) \left\{ \exp(i\varphi_9^{(3)}) \exp[-i\pi(x_1 - y_1 + z_1)] + \right. \\ & + \exp(-i\varphi_9^{(3)}) \exp[i\pi(x_1 - y_1 + z_1)] \left. \right\} + (\eta_4\gamma_4/2) \left\{ \exp(i\varphi_4^{(1)}) \exp[-i4\pi(x_1 + y_1)/3] + \right. \\ & + \exp(-i\varphi_4^{(1)}) \exp[i4\pi(x_1 + y_1)/3] + \exp(i\varphi_4^{(2)}) \exp[i4\pi(x_1 + y_1)/3] + \\ & + \exp(-i\varphi_4^{(2)}) \exp[-i4\pi(x_1 + y_1)/3] \left. \right\} + \\ & + (\eta_3\gamma_3/2) \left\{ \exp(i\varphi_3^{(3)}) \exp[-i\pi(x_1 - 5y_1 - 3z_1)/3] + \right. \\ & + \exp(-i\varphi_3^{(3)}) \exp[i\pi(x_1 - 5y_1 - 3z_1)/3] + \end{aligned}$$

$$+ \exp(i\varphi_3^{(4)}) \exp[-i\pi(-x_I + 5y_I + 3z_I)/3] + \exp(-i\varphi_3^{(4)}) \exp[i\pi(-x_I + 5y_I + 3z_I)/3] \}. \quad (5.30)$$

Заменяя в (5.30)  $\gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)})$  на  $\gamma_s^{(j)}$  и переходя к тригонометрической форме записи уравнения (5.30), получим

$$n(x_I, y_I, z_I) = y + \eta_9 \gamma_9^{(3)} \cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] + \\ + \eta_4 \{ \gamma_4^{(1)} \cos[4\pi(x_I + y_I)/3] + \gamma_4^{(2)} \sin[4\pi(x_I + y_I)/3] \} + \\ + \eta_3 \{ \gamma_3^{(3)} \cos[\pi(x_I - 5y_I - 3z_I)/3] + \gamma_3^{(4)} \sin[\pi(x_I - 5y_I - 3z_I)/3] \}. \quad (5.31)$$

Коэффициенты  $\gamma_s^{(j)}$  выбираются так, чтобы полностью упорядоченному состоянию кристалла соответствовали параметры дальнего порядка, равные единице, т.е.  $\eta_9 = \eta_4 = \eta_3 = 1$ . При этом условии функция распределения атомов углерода будет принимать 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 атомами углерода. Для определения коэффициентов  $\gamma_s^{(j)}$  достаточно рассчитать значения функции распределения (5.31) на 12 узлах неметаллической подрешетки, входящих в элементарную ячейку упорядоченной фазы. Фактически оказывается, что достаточно рассмотреть значения функции распределения только на шести узлах. Это вакантный узел, находящийся в позиции (a), занятый атомом углерода узел, находящийся в позиции (d), и по два занятых атомами углерода узла, находящихся в позициях (g) и (h) моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры  $Nb_6C_5$ . В моноклинной сверхструктуре эти узлы имеют координаты (0 0 0), (0 1/2 1/2), (0 1/3 0), (1/2 1/6 0), (0 1/6 1/2) и (1/2 1/3 1/2), а в базисной структуре типа B1 их координаты  $(x_I, y_I, z_I)_{B1}$  следующие: (0 0 0)<sub>B1</sub>, (1 1/2 1/2)<sub>B1</sub>, (1/2 1/2 0)<sub>B1</sub>, (1/2 0 - 1/2)<sub>B1</sub>, (1/2 0 1/2)<sub>B1</sub> и (1 0 0)<sub>B1</sub>, соответственно. Последовательно подставляя в уравнение (5.31) координаты этих узлов  $(x_I, y_I, z_I)_{B1}$ , получим систему из шести независимых уравнений:

$$\begin{aligned} y + \gamma_9^{(3)} + \gamma_4^{(1)} + \gamma_3^{(3)} &= 0, \\ y - \gamma_9^{(3)} + \gamma_4^{(1)} - \gamma_3^{(3)} &= 1, \\ y + \gamma_9^{(3)} - \gamma_4^{(1)}/2 - \gamma_4^{(2)}\sqrt{3}/2 - \gamma_3^{(3)}/2 - \gamma_3^{(4)}\sqrt{3}/2 &= 1, \\ y + \gamma_9^{(3)} - \gamma_4^{(1)}/2 + \gamma_4^{(2)}\sqrt{3}/2 - \gamma_3^{(3)}/2 + \gamma_3^{(4)}\sqrt{3}/2 &= 1, \\ y - \gamma_9^{(3)} - \gamma_4^{(1)}/2 + \gamma_4^{(2)}\sqrt{3}/2 + \gamma_3^{(3)}/2 - \gamma_3^{(4)}\sqrt{3}/2 &= 1, \\ y - \gamma_9^{(3)} - \gamma_4^{(1)}/2 - \gamma_4^{(2)}\sqrt{3}/2 + \gamma_3^{(3)}/2 + \gamma_3^{(4)}\sqrt{3}/2 &= 1. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Система уравнений (5.32) позволяет однозначно определить состав  $y$  идеальной полностью упорядоченной фазы карбида ниобия и коэффициенты  $\gamma_s^{(j)}$  и имеет следующее решение:  $y = 5/6$ ,  $\gamma_9^{(3)} = -1/6$ ,  $\gamma_4^{(1)} = -1/3$ ,  $\gamma_4^{(2)} = 0$ ,  $\gamma_3^{(3)} = -1/3$  и  $\gamma_3^{(4)} = 0$ . Таким образом, решение системы уравнений (5.32) дает стехиометрический состав упорядоченной фазы  $NbC_{5/6} \equiv Nb_6C_5$ , что полностью согласуется с экспериментальными данными [10, 11]. В соответствии с найденным решением функция распределения атомов углерода в моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуре типа  $Nb_6C_5$  с любой степенью порядка имеет вид

$$n(x_I, y_I, z_I) = y - (\eta_9/6) \cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] - \\ - (\eta_4/3) \cos[4\pi(x_I + y_I)/3] - (\eta_3/3) \cos[\pi(x_I - 5y_I - 3z_I)/3]. \quad (5.33)$$

Расчет по формулам (5.27), (5.28) показывает, что  $\gamma_9 = \gamma_4 = \gamma_3 = 1/6$  и  $\varphi_9^{(3)} = \pi$ ,  $\varphi_4^{(1)} = \pi$ ,  $\varphi_4^{(2)} = -\pi$ ,  $\varphi_3^{(3)} = \pi$  и  $\varphi_3^{(4)} = -\pi$ .

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  $\eta_s$ .

### § 5.3. Канал перехода и интенсивности дифракционных отражений

Метод определения интенсивности дифракционных отражений по данным о канале фазового перехода беспорядок–порядок, излагаемый в этом разделе, предложен А. А. Ремпелем.

Интенсивность рассеяния в точке  $\mathbf{q}$  обратного пространства (без учета геометрического фактора и фактора Лоренца) равна

$$I(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{q}). \quad (5.34)$$

Структурную амплитуду  $F(\mathbf{q})$  твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  с учетом функции распределения  $n(\mathbf{r})$  можно, используя преобразование Фурье, записать в виде

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{\nu} f_{\nu} \sum_{\mathbf{r}} n_{\nu}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad (5.35)$$

где  $f_{\nu}$  — фактор рассеяния атомов сорта  $\nu$ ;  $n_A(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$ ;  $n_B(\mathbf{r}) = 1 - n(\mathbf{r})$ ; суммирование в формуле (5.35) ведется по сортам атомов  $\nu$  и по всем узлам  $\mathbf{r}$  решетки, в которой происходит упорядочение.

В структурной амплитуде нестехиометрического соединения  $MX_y\Box_{1-y}$  нужно учесть дополнительный вклад от металлической подрешетки; поскольку  $f_{\Box} \equiv 0$ , то для соединения  $MX_y$  структурная амплитуда есть

$$F(\mathbf{q}) = f_M \sum_{\mathbf{r}_M} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_M) + f_X \sum_{\mathbf{r}} n(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (5.36)$$

В формуле (5.36) суммирование ведется по всем узлам  $\mathbf{r}_M$  металлической подрешетки и по всем узлам  $\mathbf{r}$  неметаллической подрешетки, в которой происходит упорядочение атомов внедрения X и структурных вакансий. Для соединений  $MX_y$  со структурой B1 число узлов в металлической и неметаллической подрешетках одинаково; примем, что число узлов в каждой подрешетке равно  $N$ .

Пусть дана совокупность структурных узлов  $\{\mathbf{H}\}$  обратной решетки, включающая некоторый узел  $\mathbf{H} = (hkl)$  и все остальные узлы, полученные путем применения к узлу  $(hkl)$  операций симметрии обратной решетки неупорядоченной базисной структуры. Поскольку  $\mathbf{H}$  — структурный узел обратной решетки, то, используя свойство суммы по узлам примитивной решетке, можно записать

$$\sum_{\mathbf{r}} \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r})] = N_{\text{pr}} \exp(-i\Delta\mathbf{r}\mathbf{H}) \sum_{\mathbf{H}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{H}), \quad (5.37)$$

где  $N_{\text{pr}}$  — число узлов примитивной решетки;  $\Delta\mathbf{r}$  — вектор сдвига какого-либо узла решетки относительно начала координат, причем оси координат параллельны векторам примитивной решетки;

$$\delta(\mathbf{q} - \mathbf{H}) = \begin{cases} 1, & \text{если } \mathbf{q} = \mathbf{H}, \\ 0, & \text{если } \mathbf{q} \neq \mathbf{H}. \end{cases}$$



Заметим, что последнее равенство для  $\delta$ -функции выполняется при  $N_{\text{пр}} \rightarrow \infty$ .

Решетка  $B1$  представляет собой восемь смещенных друг относительно друга простых кубических решеток. Поместим начало координат в узел одной из простых неметаллических подрешеток. Тогда другие простые неметаллические подрешетки смещены относительно первой на векторы  $\Delta \mathbf{r} = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ ,  $(0 \ 1/2 \ 1/2)$  и  $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ . Ясно, что в этом случае в обратном пространстве для любого структурного узла  $\mathbf{H} = (hkl)$  неметаллических подрешеток величина  $\exp(-i\Delta \mathbf{r} \mathbf{H}) = 1$ . Простые кубические металлические подрешетки смещены относительно выбранного начала координат на векторы  $\Delta \mathbf{r} = (1/2 \ 0 \ 0)$ ,  $(0 \ 1/2 \ 0)$ ,  $(0 \ 0 \ 1/2)$  и  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ , поэтому для всех четырех металлических подрешеток имеем  $\exp(-i\Delta \mathbf{r} \mathbf{H}) = \exp(-i\pi(h+k+l)) = \cos[\pi(h+k+l)] = (-1)^{(h+k+l)}$ , т.е. для структурных узлов  $(hkl)$  с четными индексами  $\exp(-i\Delta \mathbf{r} \mathbf{H}) = 1$ , а для структурных узлов с нечетными индексами  $\exp(-i\Delta \mathbf{r} \mathbf{H}) = -1$ .

Подставим уравнение (5.19) в уравнение (5.36) и проведем суммирование по  $\mathbf{r}$  с учетом равенства (5.37). В результате последовательных преобразований интенсивность рассеяния представим в виде

$$I(\mathbf{q}) = I(\mathbf{H}) \sum_{\mathbf{H}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{H}) + \sum_s \sum_j I(\mathbf{k}_s^{(j)}) \sum_{\mathbf{H}} \delta[\mathbf{q} - (\mathbf{H} + \mathbf{k}_s^{(j)})]. \quad (5.38)$$

Формула (5.38) справедлива для неперекрывающихся в обратном пространстве сверхструктурных и структурных дифракционных отражений; в частности, она справедлива для структуры  $B1$ . Суммирование во втором слагаемом, учитывающем интенсивность сверхструктурных дифракционных отражений, ведется по всем сверхструктурным векторам канала фазового перехода.

Для твердого ГЦК раствора  $A_y B_{1-y}$  интенсивность любого структурного отражения имеет вид

$$I(\mathbf{H}) = N^2 [y f_A + (1 - y) f_B]^2. \quad (5.39)$$

Если рассматривать только неметаллическую ГЦК подрешетку сильно нестехиометрического соединения  $MX_y$ , то

$$I(\mathbf{H}) = N^2 (y f_X)^2. \quad (5.40)$$

С учетом вклада от металлической подрешетки соединения  $MX_y$  со структурой  $B1$  интенсивность структурного отражения при  $\mathbf{q} = \mathbf{H} = (hkl)$  равна

$$I(\mathbf{H}) = N^2 [(-1)^{(h+k+l)} f_M + y f_X]^2. \quad (5.41)$$

Определим интенсивность  $I(\mathbf{k}_s^{(j)})$  единичного сверхструктурного отражения. В прямой решетке модуляции атомного распределения, описываемые неэквивалентными сверхструктурными векторами  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  и  $-\mathbf{k}_s^{(j)}$ , одинаковы и равны  $\Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r})$ . Поскольку атомное распределение на узле  $\mathbf{r}$  прямой решетки модулируется сверхструктурным вектором  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  и неэквивалентным противоположным сверхструктурным вектором  $-\mathbf{k}_s^{(j)}$ , то модуляция на узле  $\mathbf{r}$  равна  $2\Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r})$ . Структурная амплитуда, соответствующая этой модуляции, имеет вид

$$F(\mathbf{q}, \mathbf{k}_s^{(j)}) = f_X \sum_{\mathbf{r}} [2\Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r})] \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (5.42)$$

После подстановки уравнения (5.23) в уравнение (5.42) и преобразования последнего с учетом равенства (5.37) можно выделить структурную амплитуду единичного сверхструктурного отражения:

$$F(\mathbf{k}_s^{(j)}) = N f_X \eta_s \gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)}). \quad (5.43)$$

Интенсивность единичного сверхструктурного отражения в соответствии с (5.34) и (5.43) равна

$$I(\mathbf{k}_s^{(j)}) = N^2 (f_X \eta_s \gamma_s)^2. \quad (5.44)$$

В тех случаях, когда сверхструктурные векторы  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  и  $-\mathbf{k}_s^{(j)}$  взаимно эквивалентны (т. е. при  $2\mathbf{k}_s^{(j)} = \mathbf{H} \neq 0$ ) и вектор  $-\mathbf{k}_s^{(j)}$  не входит в канал фазового перехода, модуляция атомного распределения на узле  $\mathbf{r}$  равна  $\Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r})$ . С учетом этого структурная амплитуда имеет вид

$$F(\mathbf{q}, \mathbf{k}_s^{(j)}) = f_X \sum_{\mathbf{r}} \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (5.45)$$

После необходимых подстановок и преобразований уравнения (5.45) выражение для структурной амплитуды, обусловленной вектором  $\mathbf{k}_s^{(j)} = \mathbf{H}/2$ , представим так:

$$F(\mathbf{k}_s^{(j)}) = N f_X \eta_s \gamma_s \cos \varphi_s^{(j)}. \quad (5.46)$$

В соответствии с этим интенсивность единичного сверхструктурного отражения, обусловленного сверхструктурным вектором  $\mathbf{k}_s^{(j)} = \mathbf{H}/2$ , не имеющим противоположного вектора  $-\mathbf{k}_s^{(j)}$  в канале фазового перехода, равна

$$I(\mathbf{k}_s^{(j)}) = N^2 f_X^2 \eta_s^2 \gamma_s^2 \cos^2 \varphi_s^{(j)}. \quad (5.47)$$

Для сверхструктурных векторов  $\mathbf{k}_s^{(j)} = \mathbf{H}/2$  произведение  $\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r} = \mathbf{r} \mathbf{H}/2 = \pi m$  ( $m$  — целое число), поэтому в формуле (5.26) слагаемое  $B_{sj} \sin(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r}) = 0$  и  $B_{sj} = 0$ . С учетом этого  $\sin \varphi_s^{(j)} = 0$  и  $\sin^2 \varphi_s^{(j)} = 0$ , поэтому  $\cos^2 \varphi_s^{(j)} = 1$ . В результате формула (5.47) приобретает такой же вид, как формула (5.44). Итак, интенсивность единичного сверхструктурного отражения, обусловленного любым вектором  $\mathbf{k}_s^{(j)}$ , входящим в канал фазового перехода беспорядок–порядок, описывается формулой (5.44).

Хотя выражение (5.44) для интенсивности сверхструктурного отражения совпадает по форме с аналогичным выражением в работе [6], однако нужно иметь в виду, что величины  $\gamma_s$  в этих выражениях различны. Для правильного вычисления интенсивностей следует использовать величины, определенные по формуле (5.27).

Из формулы (5.44) следует, что интенсивность сверхструктурных отражений пропорциональна  $\eta_s^2$  и быстро уменьшается при уменьшении степени дальнего порядка в кристалле. В неупорядоченном состоянии, когда  $\eta_s = 0$ , сверхструктурные отражения отсутствуют.

В целом систему сверхструктурных отражений в трехмерном обратном пространстве можно представить как совокупность нескольких подрешеток, каждая из которых тождественна решетке структурных отражений и смещена относительно нее на вектор  $\mathbf{k}_s^{(j)}$ . Ясно, что число сверхструктурных подрешеток в обратном пространстве равно числу сверхструктурных векторов в канале фазового перехода. Если подрешетки сверхструктурных отражений не совпадают друг с другом, то интенсивности единичных сверхструктурных отражений одной подрешетки одинаковы и равны  $I(\mathbf{k}_s^{(j)})$ . Совпадение сверхструктурных подрешеток в обратном пространстве возможно, если одновременно происходит однотипное (по одинаковым каналам перехода) упорядочение в различных кристаллических подрешетках. Такой случай реализуется, в частности, при упорядочении атомов титана и титановых вакансий в металлической подрешетке и атомов кислорода и кислородных вакансий в неметаллической подрешетке монооксида титана, в результате чего образуется моноклинная (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктура  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  ( $\text{Ti}_5 \blacksquare_1 \text{O}_5 \square_1$ ). При совпадении сверхструктурных подрешеток

интенсивность сверхструктурных рефлексов определяется с учетом разницы фазовых сдвигов статических концентрационных волн (см. п. 5.4.6).

Используя формулы (5.38), (5.41) и (5.44), можно построить дифрактограмму упорядоченного монокристалла с любой степенью порядка. Но при экспериментальных исследованиях структуры нестехиометрических соединений используют в основном поликристаллические образцы. Это обусловлено большой трудоемкостью получения монокристаллов упорядоченных фаз тугоплавких нестехиометрических карбидов и нитридов. В связи с этим преобразуем формулу (5.38) к виду, описывающему дифракционный спектр поликристалла.

Если в канал фазового перехода беспорядок–порядок входят волновые векторы  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$ , то на дифракционной картине каждому структурному узлу  $\mathbf{H}$  обратной решетки соответствует группа сверхструктурных узлов  $(\mathbf{H} + \mathbf{k}_s^{(j)})$ . Для совокупности узлов  $\{\mathbf{H}\}$  обратной решетки все волновые векторы  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  одной и той же звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$  дают одинаковый набор модулей сверхструктурных векторов  $\{|\mathbf{H} + \mathbf{k}_s^{(j)}|\}$ . Из этого следует, что в дифракционном эксперименте на порошке или поликристалле равные интенсивности рассеяния, соответствующие направленным в разные стороны, но одинаковым по длине (модулю) дифракционными векторам  $\mathbf{q} = \mathbf{H} + \mathbf{k}_s^{(j)}$ , складываются между собой. Это выполняется как для сверхструктурных, так и для структурных отражений. Если в канал перехода входит несколько (например,  $m$ ) неэквивалентных лучей звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$ , то интенсивность каждого сверхструктурного отражения, обусловленного этой звездой, увеличивается в  $m_s$  раз. С учетом этого дифракционный спектр упорядоченного поликристалла можно представить как функцию от  $q = |\mathbf{q}|$ :

$$I(q) = I_0(q) + I_{\text{sup}}(q), \quad (5.48)$$

где

$$I_0(q) = I(\mathbf{H}) \sum_{\mathbf{H}} P(H) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{H}), \quad (5.49)$$

$$I_{\text{sup}}(q) = \sum_s m_s I(\mathbf{k}_s^{(j)}) \sum_{\mathbf{H}} P(|\mathbf{H} + \mathbf{k}_s^{(j)}|) \delta[q - (|\mathbf{H} + \mathbf{k}_s^{(j)}|)]. \quad (5.50)$$

В (5.49) и (5.50) величины  $P(H) = P(|\mathbf{H}|)$ ,  $P(|\mathbf{H} + \mathbf{k}_s^{(j)}|)$  — факторы повторяемости структурных и сверхструктурных отражений от поликристалла, соответствующие дифракционным векторам длиной  $q = H = |\mathbf{H}|$  и  $q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_s^{(j)}|$ . Для более краткой записи уравнения (5.50) примем, что  $\sum_{\mathbf{H}} P(|\mathbf{H} + \mathbf{k}_s^{(j)}|) \delta[q - (|\mathbf{H} + \mathbf{k}_s^{(j)}|)] = \sum_{\mathbf{H}} P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_s^{(j)}|)$ . С учетом этого

$$I_{\text{sup}}(q) = \sum_s m_s I(\mathbf{k}_s^{(j)}) \sum_{\mathbf{H}} P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_s^{(j)}|). \quad (5.51)$$

Далее формулы (5.48)–(5.51) будут использованы для расчета дифракционных спектров сверхструктур, образующихся в сильно нестехиометрических соединениях внедрения  $\text{MX}_y$ . Для правильного расчета дифракционного спектра с помощью этих формул нужно учесть следующее. При наличии сверхструктуры каждому структурному узлу  $\mathbf{H} = (hkl)$  обратной решетки соответствует группа сверхструктурных узлов  $(\mathbf{H} + \mathbf{k}_s^{(j)})$ . Вследствие этого в дифракционном спектре упорядоченного поликристалла каждому структурному отражению при  $\mathbf{q} = \mathbf{H}$  соответствует группа сверхструктурных отражений (при  $\{\mathbf{q}\} = \{|\mathbf{H} + \mathbf{k}_s^{(j)}|\}$ ), расположенных по обе стороны от структурного отражения. Для того чтобы найти все сверхструктурные отражения в интервале от нуля до некоторого граничного значения  $q_b$ , необходимо определить

все структурные узлы  $\mathbf{H}$  обратной решетки, порождающие сверхструктурные отражения в этом интервале. Такими структурными узлами  $\mathbf{H} = (h_i k_i l_i)$  обратной решетки являются те узлы, для которых  $(q_b + R_{\max}) \geq |\mathbf{H}_i|$ , где  $R_{\max}$  — расстояние от центра до наиболее удаленной точки первой зоны Бриллюэна. Для наиболее удаленной точки  $\mathbf{W} = (1\ 0\ 1/2)$  первой зоны Бриллюэна ГЦК решетки  $R_{\max} = \sqrt{5}/2$ , поэтому в интервале от 0 до  $q_b$  находятся сверхструктурные рефлексy, порождаемые всеми структурными узлами обратной решетки от  $\mathbf{H}_0 = (000)$  до  $\mathbf{H}_i = (h_i k_i l_i)$  с  $|\mathbf{H}_i| = \sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2} \leq q_b + \sqrt{5}/2$ . Обсуждаемые в следующем разделе 5.4 дифракционные спектры различных сверхструктур построены до  $q_b = 3,24$ ; в интервал  $0 < q < 3,24$  входят сверхструктурные отражения, порожденные теми структурными узлами обратной решетки, для которых  $(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2) < (q_b + \sqrt{5}/2)^2 = 19$ , т. е. узлы от  $(000)$  до  $(400) \dots (00\bar{4})$  включительно.

Сравнение экспериментальной дифрактограммы с рассчитанными дифракционными спектрами различных сверхструктур существенно упрощает определение структуры упорядоченной фазы. При этом нужно иметь в виду следующее. Экспериментальная интенсивность дифракционных отражений от поликристаллического образца  $I_{\text{exp}}(q) = I(q)L(q) = I_{0\text{exp}}(q) + I_{\text{LRO}}(q)$  включает множитель  $L(q)$ , равный произведению фактора Лоренца и геометрического фактора. Множитель  $L(q)$  определяется не только значением дифракционного вектора  $q$ , но и геометрией съемки. Для устранения зависимости дифракционного спектра от метода съемки нужно рассматривать величины  $I_{0\text{exp}}(q)/L(q) = I_0(q)$  и  $I_{\text{LRO}}(q)/L(q) = I_{\text{sup}}(q)$  (где  $I_{0\text{exp}}(q)$  и  $I_{\text{LRO}}(q)$  — измеряемые интенсивности структурных отражений от поликристаллического образца и сверхструктурных отражений, обусловленных дальним порядком).

Как видно из формулы (5.44), интенсивность  $I(\mathbf{k}_s^{(j)})$  зависит от числа узлов в решетке  $N$ , атомного фактора рассеяния  $f_X$  (т. е. от сорта атомов внедрения X) и от степени порядка  $\eta_s$ . Более удобно рассматривать приведенные интенсивности сверхструктурных отражений  $I_{\text{sup}}(q)/f_X^2 N^2 \eta_s^2 = I_{\text{LRO}}(q)/f_X^2 N^2 \eta_s^2 L(q)$ , величина которых зависит только от симметрии и типа сверхструктуры. Поэтому все рассчитанные далее дифракционные спектры построены в координатах «приведенная интенсивность  $I_{\text{LRO}}(q)/f_X^2 N^2 \eta_s^2 L(q)$  — модуль приведенного дифракционного вектора  $q''$  (связь между модулем приведенного вектора  $q$  и углом  $\theta$  дается известным выражением  $q = (2a_{B1} \sin \theta)/\lambda$ , где  $a_{B1}$  — период неупорядоченной базисной фазы со структурой B1,  $\lambda$  — длина волны излучения).

Результаты расчета дифракционных спектров идеальных сверхструктур  $M_{2t}X_{2t-1}$  нестехиометрических соединений  $MX_y$  приведены в следующем разделе 5.4. На рассчитанных дифракционных спектрах идеальных упорядоченных фаз  $M_{2t}X_{2t-1}$  показаны не только сверхструктурные, но и структурные отражения, входящие в рассматриваемый интервал  $q$ . Приведенная интенсивность структурного отражения от поликристалла при  $q = H$  равна

$$I_{0\text{exp}}(q)/f_X^2 N^2 L(q) = I_0(q)/f_X^2 N^2 = [(f_M/f_X) + (-1)^{(h+k+l)}y]^2 P(H).$$

Интенсивность структурных отражений, показанных на дифракционных спектрах, рассчитана для  $f_M/f_X = 1,065$  (такое значение  $f_M/f_X$  характерно для нейтронографического изучения карбидов  $ZrC_y$ ,  $NbC_y$  и  $TaC_y$ ) и  $y = y_{\text{st}} = (2t - 1)/2t$ . Интенсивности структурного отражения  $(111)_{B1}$  и всех сверхструктурных отражений показаны на рассчитанных дифракционных спектрах в одном и том же масштабе. Интенсивности структурных отражений  $(200)_{B1}$  и  $(220)_{B1}$  значительно превосходят интенсивность других сверхструктурных отражений, поэтому на рассчитанных дифракционных спектрах показано только положение структурных отражений  $(200)_{B1}$  и  $(220)_{B1}$ .

Дифракционные спектры рассчитаны для идеальных сверхструктур  $M_{2t}X_{2t-1}$ , т.е. без учета атомных смещений. Наличие атомных смещений несколько изменяет соотношение интенсивностей наблюдаемых рефлексов. Однако если смещения (особенно металлических атомов) очень велики, в спектре могут появиться дополнительные отражения. Интенсивность таких дополнительных отражений сравнима с интенсивностью сверхструктурных отражений идеальной упорядоченной фазы.

## § 5.4. Функции распределения и дифракция на сверхструктурах сильно нестехиометрических соединений

### 5.4.1. Сверхструктуры типа $M_2X$

**Тригональная сверхструктура  $M_2X$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ).** Элементарная ячейка тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) сверхструктуры  $M_2X$  показана на рис. 5.2. Векторы транс-

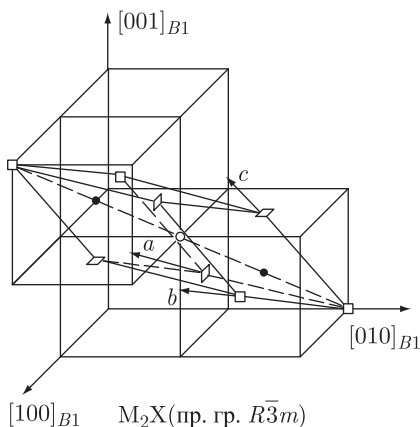


Рис. 5.2. Положение тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_2X$  в решетке со структурой  $B1$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

ляции этой ячейки и координаты атомов и вакансий в идеальной тригональной структуре  $M_2X$  приведены в табл. 5.1. Экспериментально тригональная (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) упорядоченная фаза типа  $M_2X$  наблюдалась в карбиде титана [14].

Тригональная сверхструктура  $M_2X$  с пространственной группой  $R\bar{3}m$  образуется в нестехиометрическом соединении  $MX_y$  по каналу фазового перехода, включающему один луч  $\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$  лифшицевской звезды  $\{\mathbf{k}_9\}$ , т.е.  $m_9 = 1$  (подстрочный индекс

Таблица 5.1. Тригональная (пр. гр.  $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$ ) сверхструктура  $M_2X$ :  $\mathbf{a}_{tr} = \frac{1}{2} \langle 1\bar{2}1 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_{tr} = \frac{1}{2} \langle 2\bar{1}1 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_{tr} = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_{tr}$	$y/b_{tr}$	$z/c_{tr}$	
X 1 (вакансия)	1(a)	0	0	0	$n_1 = y - \eta_9/2$
X 2	1(b)	1/2	1/2	1/2	$n_2 = y + \eta_9/2$
M 1	2(c)	1/4	1/4	1/4	

волнового вектора соответствует номеру звезды, а надстрочный индекс — номеру ее луча; здесь и далее вся нумерация дана в соответствии с табл. 2.6).

Выполненный расчет показал, что функция распределения, описывающая тригональную (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) сверхструктуру  $M_2X$  имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_9/2) \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)], \quad (5.52)$$

с параметрами  $\gamma_9 = 1/2$  и  $\varphi_9^{(3)} = \pi$ . Эта же функция распределения описывает 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  $(\bar{1}\bar{1}1)_{B1}$ , 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. В полностью упорядоченной идеальной тригональной сверхструктуре  $M_2X$  все атомы металла имеют три вакансии в первой координационной сфере и четыре вакансии во второй координационной сфере (рис. 5.3), т.е. находятся в одинаковом окружении

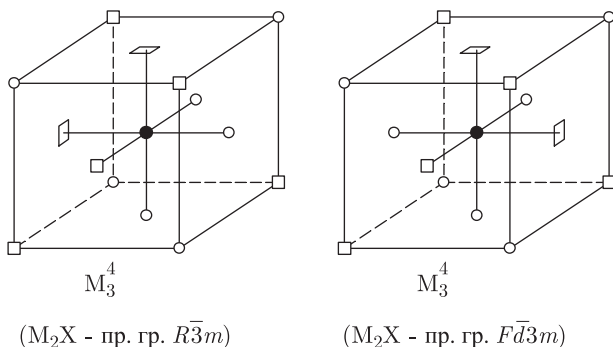


Рис. 5.3. Ближайшее окружение атомов металла (позиция  $M_3^4$ ) в полностью упорядоченных тригональной и кубической сверхструктурах типа  $M_2X$  с пространственными группами  $R\bar{3}m$  и  $Fd\bar{3}m$ : о — атом внедрения, ● — атом металла, □ — вакансия.

$M_3^4$  (нижний и верхний индексы показывают число вакансий в первой и второй координационных сферах атома металла).

Функция распределения (5.52) на всех узлах неметаллической ГЦК подрешетки принимает два значения, которые являются вероятностями обнаружения атомов внедрения на этих узлах (табл. 5.1).

**Кубическая сверхструктура  $M_2X$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ).** Элементарная ячейка кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) сверхструктуры  $M_2X$  показана на рис. 5.4. Векторы трансляции этой элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 5.2. Кубическая (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) упорядоченная фаза типа  $M_2X$  наблюдалась экспериментально в карбидах титана и циркония [14–16].

Канал фазового перехода беспорядок–порядок  $MX_y$ – $M_2X$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) включает 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  $\mathbf{k}_9^{(4)} = \mathbf{b}_3/2$

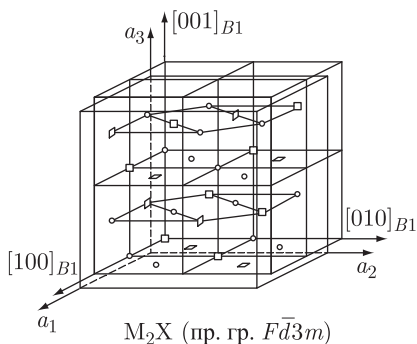


Рис. 5.4. Положение кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_2X$  в решетке со структурой  $B1$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\square$  — вакансии

Таблица 5.2. Кубическая (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$  ( $O_h^7$ )) сверхструктура  $M_2X$ :  $\mathbf{a}_1 = \langle 200 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{a}_2 = \langle 020 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{a}_3 = \langle 002 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_{tr}$	$y/b_{tr}$	$z/c_{tr}$	
X 1 (вакансия)	16(c)	1/8	1/8	1/8	$n_1 = y - \eta_9/2$
X 2	16(d)	5/8	5/8	5/8	$n_2 = y + \eta_9/2$
M 1	32(e)	3/8	3/8	3/8	

звезды  $\{\mathbf{k}_9\}$ , т. е.  $m_9 = 4$ . Обсуждаемая кубическая сверхструктура  $M_2X$  описывается следующей функцией распределения:

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_9/4) \{ -\cos[\pi(x_1 + y_1 + z_1)] + \cos[\pi(-x_1 + y_1 + z_1)] + \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] + \cos[\pi(x_1 + y_1 - z_1)] \} \quad (5.53)$$

с параметрами  $\gamma_9 = 1/4$ ;  $\varphi_9^{(1)} = 0$ ;  $\varphi_9^{(2)} = \varphi_9^{(3)} = \varphi_9^{(4)} = \pi$ . Для полностью упорядоченного кристалла относительная стехиометрическая концентрация атомов внедрения  $y_{st} = 1/2$ . Эта же функция распределения описывает сверхструктуру замещения АВ.

На всех узлах неметаллической базисной ГЦК подрешетки функция распределения (5.53) принимает такие же два значения  $n_1$  и  $n_2$  (табл. 5.2), как и функция (5.52), описывающая тригональную сверхструктуру  $M_2X$ . В полностью упорядоченной идеальной кубической сверхструктуре  $M_2X$  все атомы металла находятся в позиции  $M_3^4$  (рис. 5.3).

В неметаллической подрешетке идеальной кубической сверхструктуры  $M_2X$  последовательно чередуются атомные плоскости  $(111)_{B1}$ , в которых вакантны  $1/4$  и  $3/4$  всех узлов.

**Тетрагональная сверхструктура  $M_2X$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ).** Положение тетрагональной элементарной ячейки сверхструктуры  $M_2X$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ) в решетке типа  $B1$  показано на рис. 5.5.

Векторы трансляции этой тетрагональной элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ячейке приведены в табл. 5.3.

В канал фазового перехода, связанный с образованием обсуждаемой тетрагональной сверхструктуры, входит один луч  $\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$  звезды  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ ; таким



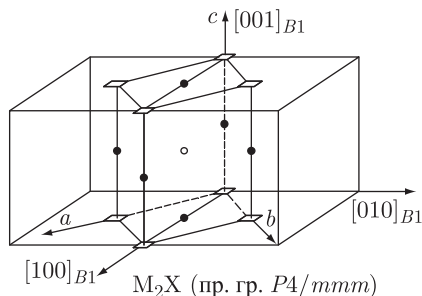


Рис. 5.5. Положение тетрагональной (пр. гр.  $P4/mmm$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_2X$  в решетке со структурой  $B1$ : ○ — атом внедрения, ● — атом металла, □ — вакансия

Таблица 5.3. Тетрагональная (пр. гр.  $P4/mmm(D_{4h}^1)$ ) сверхструктура  $M_2X$ :  $\mathbf{a}_t = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_t = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_t = \langle 001 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_t$	$y/b_t$	$z/c_t$	
Х 1 (вакансия)	1(a)	0	0	0	$n_1 = y - \eta_{10}/2$
Х 2	1(d)	1/2	1/2	1/2	$n_2 = y + \eta_{10}/2$
М 1	1(b)	0	0	1/2	
М 2	1(c)	1/2	1/2	0	

образом,  $m_{10} = 1$ . Функция распределения атомов внедрения в тетрагональной (пр. гр.  $P4/mmm$ ) упорядоченной фазе  $M_2X$  имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_{10}/2) \cos 2\pi z_1 \quad (5.54)$$

с параметрами  $\gamma_{10} = 1/2$  и  $\varphi_{10}^{(1)} = \pi$ . Эта функция распределения описывает тетрагональную (пр. гр.  $P4/mmm$ ) сверхструктуру замещения АВ (типа CuAu). В полностью упорядоченной тетрагональной фазе  $M_2X$ , когда параметр дальнего порядка  $\eta_{10} = 1$ , относительное стехиометрическое содержание атомов внедрения  $y_{st} = 1/2$ .

Значения функции распределения (5.54) на узлах, относящихся к разным позициям неметаллической подрешетки обсуждаемой сверхструктуры, приведены в табл. 5.3. В полностью упорядоченной идеальной тетрагональной сверхструктуре  $M_2X$  одна половина всех атомов металла находится в позиции  $M_4^0$ , а вторая половина — в позициях  $M_2^8$  (рис. 5.6).

В неметаллической подрешетке идеальной полностью упорядоченной тетрагональной (пр. гр.  $P4/mmm$ ) сверхструктуры  $M_2X$  последовательно чередуются комплектная и полностью дефектная (содержащая только вакансии) плоскости  $(001)_{B1}$ . В такой сверхструктуре искажения металлической подрешетки должны быть весьма велики, поэтому существование тетрагональной (пр. гр.  $P4/mmm$ ) сверхструктуры  $M_2X$  в нестехиометрических соединениях маловероятно.

**Тетрагональная сверхструктура  $M_2X$  (пр. гр.  $I4_1/amd$ ).** Элементарная ячейка тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) сверхструктуры  $M_2X$  показана на рис. 5.7. Векторы трансляции этой элементарной ячейки относительно базисной решетки типа  $B1$  и координаты атомов и вакансий в этой сверхструктуре приведены в табл. 5.4. Такая упорядоченная тетрагональная фаза  $M_2X$  экспериментально наблюдалась в нитриде титана [17, 18].

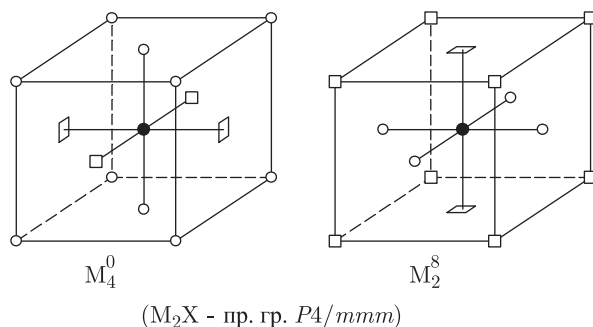


Рис. 5.6. Позиции  $M_4^0$  и  $M_2^8$  атомов металла в идеальной полностью упорядоченной тетрагональной (пр. гр.  $P4/mmm$ ) структуре  $M_2X$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансии

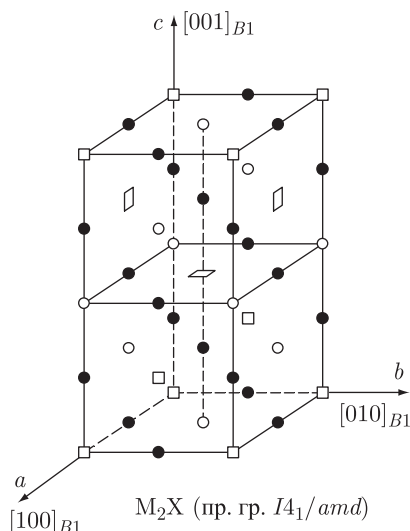


Рис. 5.7. Положение тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_2X$  в решетке со структурой  $B1$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансии

Таблица 5.4. Тетрагональная (пр. гр.  $I4_1/amd(D_{4h}^{19})$ ) сверхструктура  $M_2X$ :  $\mathbf{a}_t = \langle 100 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_t = \langle 010 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_t = \langle 002 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_t$	$y/b_t$	$z/c_t$	
X 1 (вакансия)	$4(a)$	0	0	0	$n_1 = y - \eta_8/2$
X 2	$4(b)$	0	0	1/2	$n_2 = y + \eta_8/2$
M 1	$8(e)$	0	0	1/4	

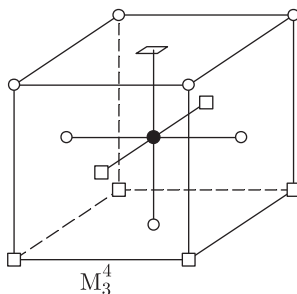
Тетрагональная сверхструктура  $M_2X$  образуется по каналу фазового перехода, включающему два луча  $\mathbf{k}_8^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/4$  и  $\mathbf{k}_8^{(2)} = -\mathbf{k}_8^{(1)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_8\}$ , поэтому

$m_8 = 2$ . Функция распределения зависит от одного параметра дальнего порядка:

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_8/2) \{ \cos[\pi(2x_1 + z_1)] + \sin[\pi(2x_1 + z_1)] \}. \quad (5.55)$$

В соответствии с формулами (5.27) и (5.28) эта функция распределения имеет параметры  $\gamma_8 = \sqrt{2}/4$ ;  $\varphi_8^{(1)} = 3\pi/4$  и  $\varphi_8^{(2)} = -3\pi/4$ . Как и предшествующем случае,  $y_{st} = 1/2$ . Эта же функция распределения описывает тетрагональную (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) сверхструктуру замещения АВ. На всех узлах, принадлежащих разным позициям неметаллической подрешетки обсуждаемой сверхструктуры, функция распределения (5.55) принимает два значения (табл. 5.4).

В идеальной упорядоченной тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) сверхструктуре  $M_2X$  все атомы металла находятся в позиции  $M_3^4$  (рис. 5.8).



( $M_2X$  - пр. гр.  $I4_1/amd$ )

Рис. 5.8. Ближайшее окружение атомов металла (позиция  $M_3^4$ ) в полностью упорядоченной тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) сверхструктуре  $M_2X$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

**Дифракционные спектры сверхструктур типа  $M_2X$ .** Рассчитанные дифракционные спектры идеальных сверхструктур типа  $M_2X$  показаны на рис. 5.9.

При одинаковой степени дальнего порядка дифрактограммы идеальных тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) и кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) сверхструктур  $M_2X$  совпадают. Действительно, с учетом значений  $\gamma_9$  и  $\varphi_9^{(1)}$ , соответствующим этим сверхструктурам, интенсивность сверхструктурного отражения (5.44), обусловленного любым одним лучом звезды  $\{\mathbf{k}_9\}$ , равна

$$I(\mathbf{k}_9^{(1)}) = f_X^2 N^2 \eta_9^2 \gamma_{9tr}^2 = f_X^2 N^2 \eta_9^2 / 4 \quad (5.56)$$

для тригональной сверхструктуры  $M_2X$  и в 4 раза меньше для кубической сверхструктуры  $M_2X$ :

$$I(\mathbf{k}_9^{(1)}) = f_X^2 N^2 \eta_9^2 \gamma_{9c}^2 = f_X^2 N^2 \eta_9^2 / 16. \quad (5.57)$$

Однако для кубической сверхструктуры  $M_2X$  в канал фазового перехода входят четыре луча звезды  $\{\mathbf{k}_9\}$  (т.е.  $m_9 = 4$ ), а для тригональной сверхструктуры этого же типа  $m_9 = 1$ . С учетом этого для кубической и тригональной сверхструктур типа  $M_2X$

$$I_{sup}(q) = (f_X^2 N^2 \eta_9^2 / 4) \sum_{\mathbf{H}} P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_9^{(j)}|), \quad (5.58)$$

т.е. дифракционные спектры этих идеальных сверхструктур одинаковы как по положению, так и по интенсивности сверхструктурных отражений. В формуле (5.58)

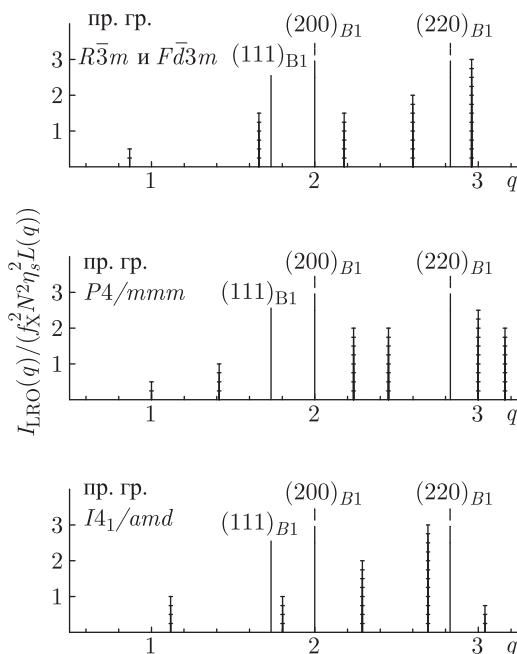


Рис. 5.9. Теоретические дифракционные спектры идеальных сверхструктур типа  $M_2X$ , построенные в зависимости от модуля приведенного дифракционного вектора  $q = (2a_{B1} \sin \theta) / \lambda$ . Интенсивность отражений рассчитана для отношения атомных факторов рассеяния  $f_M / f_X = 1,065$ , характерного для нейтронографических спектров. Число единичных отрезков на вертикальных линиях, изображающих интенсивности сверхструктурных отражений, равно фактору повторяемости соответствующего единичного отражения. Интенсивности сверхструктурных отражений и структурного отражения  $(111)_{B1}$  показаны в одном масштабе

и последующих аналогичных формулах  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  означает произвольный сверхструктурный вектор данной звезды из канала фазового перехода.

В реальных упорядоченных фазах имеются статические смещения атомов из позиций идеальной кристаллической решетки. Направления возможного смещения каждого атома в элементарной ячейке с данной пространственной группой определяются числом свободных (нефиксированных) параметров занимаемой им позиции. В тригональной и кубической сверхструктурах  $M_2X$  статические смещения атомов внедрения запрещены, так как любое смещение этих атомов приводит к изменению симметрии сверхструктур, но возможны смещения атомов металла вдоль всех трех осей каждой из сверхструктур. Разные направления статических смещений атомов в тригональной и кубической сверхструктурах  $M_2X$  приводят к различиям в интенсивности сверхструктурных отражений. Обработка дифракционного спектра с учетом возможных статических смещений атомов позволяет однозначно определить тригональную или кубическую симметрию упорядоченной фазы  $M_2X$ .

Кроме того, при образовании тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) упорядоченной фазы  $M_2X$  возникают 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  $B1$ . Отражения  $(222)_{B1}$  и  $(420)_{B1}$  могут расщепляться

на две линии, а отражения  $(311)_{B1}$ ,  $(331)_{B1}$  и  $(422)_{B1}$  — на три линии. Экспериментально тригональное расщепление базисных кубических отражений в результате длительного (в течение 1 месяца) отжига карбида титана  $TiC_{0.67}$  при температуре 1003 К наблюдали авторы работы [19]. В общем виде вопрос о взаимосвязи различных (тетрагональных, тригональных, ромбических, моноклинных, триклинных) искажений решетки с расщеплением отражений исходных (базисных) ГЦК, ОЦК, примитивной кубической и ГПУ решеток рассмотрен в книге [20, стр. 86–96].

Интенсивность сверхструктурных отражений на дифракционном спектре идеальной тетрагональной (пр. гр.  $P4/mmm$ ) сверхструктуры  $M_2X$  описывается формулой

$$I_{\text{sup}}(q) = (f_X^2 N^2 \eta_{10}^2 / 4) \sum_{\mathbf{H}} P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_{10}^{(j)}|). \quad (5.59)$$

Для идеальной тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) упорядоченной фазы  $M_2X$  интенсивность дифракционных сверхструктурных отражений равна

$$I_{\text{sup}}(q) = (f_X^2 N^2 \eta_8^2 / 4) \sum_{\mathbf{H}} P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_8^{(j)}|). \quad (5.60)$$

Дифракционные спектры тетрагональных сверхструктур типа  $M_2X$  (см. рис. 5.9) отличаются один от другого и от дифракционных спектров тригональной и кубической сверхструктур  $M_2X$ .

#### 5.4.2. Сверхструктуры типа $M_3X_2$

**Орторомбическая сверхструктура  $M_3X_2$  (пр. гр.  $Immm$ ).** Элементарная ячейка орторомбической (пр. гр.  $Immm$ ) сверхструктуры  $M_3X_2$  показана на рис. 5.10. Векторы трансляции этой элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий

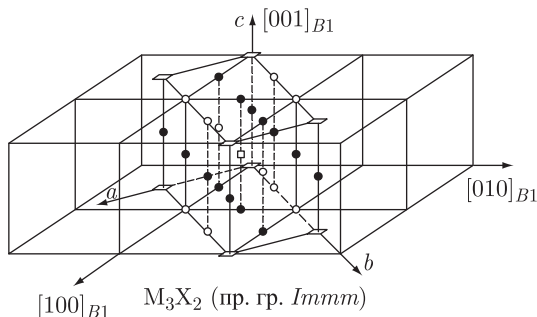


Рис. 5.10. Положение орторомбической (пр. гр.  $Immm$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_3X_2$  в решетке со структурой  $B1$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

в этой ячейке приведены в табл. 5.5.

Канал фазового перехода беспорядок–порядок  $MX_y$ – $M_3X_2$  (пр. гр.  $Immm$ ) включает два луча  $\mathbf{k}_4^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3$  и  $\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$ , т. е.  $m_4 = 2$ . Для лучей звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$  текущий параметр  $\mu_4 = 1/3$ .

Орторомбическая сверхструктура  $M_3X_2$  описывается функцией распределения

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (2\eta_4/3) \{ \cos[4\pi(x_1 + y_1)/3] \} \quad (5.61)$$

с параметрами  $\gamma_4 = 1/3$ ,  $\varphi_4^{(1)} = \pi$  и  $\varphi_4^{(2)} = -\pi$ . Эта же функция распределения описывает орторомбическую (пр. гр.  $Immm$ ) сверхструктуру замещения  $A_2B$ . Для полностью упорядоченной фазы  $M_3X_2$  величина  $y_{\text{st}} = 2/3$ .

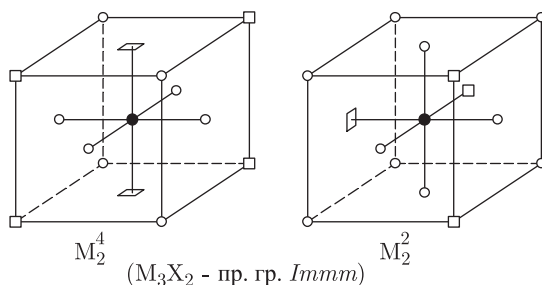


Рис. 5.11. Позиции  $M_2^2$  и  $M_2^4$  атомов металла в идеальной полностью упорядоченной орторомбической (пр. гр.  $Immm$ ) структуре  $M_3X_2$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

Таблица 5.5. Орторомбическая (пр. гр.  $Immm(D_{2h}^{25})$ ) сверхструктура  $M_3X_2$ :  $\mathbf{a}_{rh} = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_{rh} = \frac{3}{2} \langle 110 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_{rh} = \langle 001 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_{rh}$	$y/b_{rh}$	$z/c_{rh}$	
X 1 (вакансия)	2(a)	0	0	0	$n_1 = y - 2\eta_4/3$
X 2	4(g)	0	1/3	0	$n_2 = y + \eta_4/3$
M 1	2(c)	1/2	1/2	0	
M 2	4(h)	0	2/3	1/2	

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. 5.5).

В рассматриваемой сверхструктуре  $M_3X_2$  все неметаллические атомные плоскости  $(111)_{B1}$  содержат узлы первой подрешетки, которые окружены шестью узлами второй подрешетки. В этих плоскостях одна треть всех узлов принадлежит первой (вакансионной) подрешетке (с вероятностью заполнения узлов атомами внедрения X, равной  $n_1$ ), а остальные — второй подрешетке (с вероятностью заполнения узлов  $n_2$ ).

В полностью упорядоченной идеальной ромбической (пр. гр.  $Immm$ ) сверхструктуре  $M_3X_2$  имеются два типа позиций атомов металла:  $M_2^4$  и  $M_2^2$  (рис. 5.11). Две трети всех металлических атомов находятся в позициях  $M_2^2$ , а одна треть — в позициях  $M_2^4$ .

**Тригональная сверхструктура  $M_3X_2$  (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ).** Элементарная ячейка тригональной (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) сверхструктуры  $M_3X_2$  показана на рис. 5.12. Векторы трансляции этой элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 5.6.

Тригональная (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) сверхструктура  $M_3X_2$  образуется по каналу фазового перехода, включающему два луча  $\mathbf{k}_5^{(5)} = -\mathbf{b}_2/3$  и  $\mathbf{k}_5^{(6)} = -\mathbf{k}_5^{(5)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_5\}$ , т. е.  $m_5 = 2$ . Для лучей звезды  $\{\mathbf{k}_5\}$  текущий параметр  $\mu_5 = 1/3$ .

Соответствующая этой сверхструктуре функция распределения имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (2\eta_5/3) \{ \cos[2\pi(x_1 - y_1 + z_1)/3] \} \quad (5.62)$$

с параметрами  $\gamma_5 = 1/3$ ,  $\varphi_5^{(1)} = \pi$  и  $\varphi_5^{(2)} = -\pi$ . Как и в предыдущем случае,  $y_{st} = 2/3$ . Функция распределения (5.62) описывает также тригональную (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) сверхструктуру замещения  $A_2B$ .

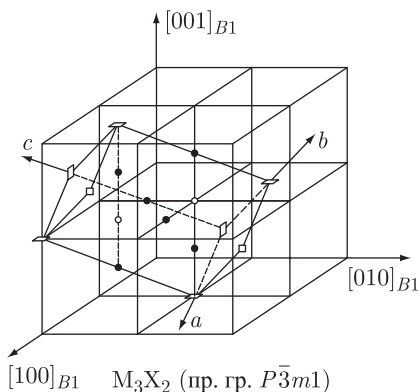


Рис. 5.12. Положение тригональной (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_3X_2$  в решетке со структурой  $B1$ : ○ — атом внедрения, ● — атом металла, □ — вакансия

Таблица 5.6. Тригональная (пр. гр.  $P\bar{3}m1(D_{3d}^3)$ ) сверхструктура  $M_3X_2$ :  
 $\mathbf{a}_{rh} = \frac{1}{2} \langle 10\bar{1} \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_{rh} = \frac{1}{2} \langle 011 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_{rh} = \langle 1\bar{1}1 \rangle_{B1}$

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

Значения функции распределения (5.62) приведены в табл. 5.6.

В полностью упорядоченной тригональной (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) сверхструктуре  $M_3X_2$  две трети всех атомов металла находятся в позиции  $M_3^3$ , остальные — в позиции  $M_0^2$  (рис. 5.13).

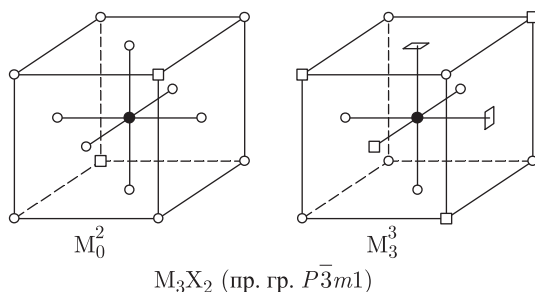


Рис. 5.13. Позиции  $M_3^3$  и  $M_0^2$  атомов металла в идеальной полностью упорядоченной тригональной (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) структуре  $M_3X_2$ : (○) атом внедрения, ● — атом металла, □ — вакансия

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 complete атомные плоскости, все узлы которых заняты атомами



внедрения, и одна дефектная плоскость, все узлы которой вакантны. Образование такой сверхструктуры в нестехиометрических соединениях маловероятно.

**Моноклинная сверхструктура  $M_3X_2$  (пр. гр.  $P2$ ).** Элементарная ячейка моноклинной (пр. гр.  $P2$ ) сверхструктуры  $M_3X_2$  показана на рис. 5.14. Векторы

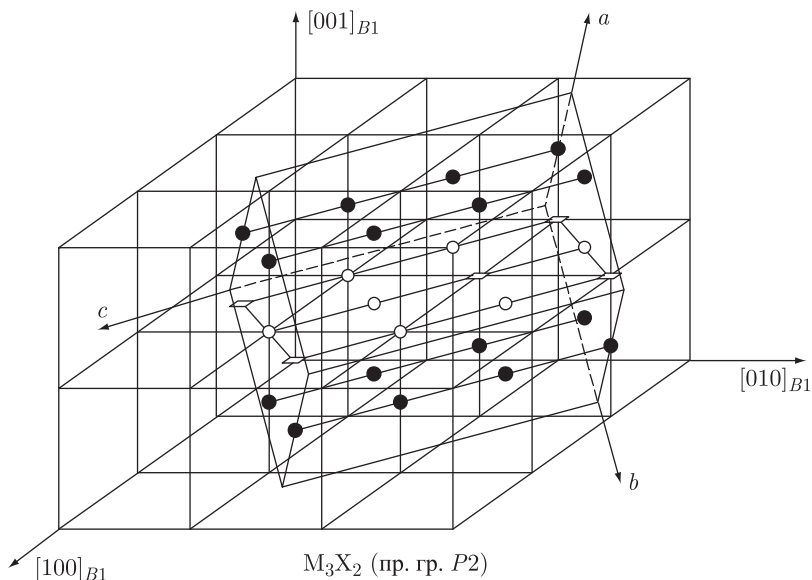


Рис. 5.14. Положение моноклинной (пр. гр.  $P2$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_3X_2$  в решетке со структурой  $B1$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

трансляции элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 5.7.

Моноклинная (пр. гр.  $P2$ ) сверхструктура  $M_3X_2$  образуется по каналу фазового перехода, включающему шесть лучей  $\mathbf{k}_4^{(3)} = (\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1)/3$ ,  $\mathbf{k}_4^{(4)} = -\mathbf{k}_4^{(3)}$ ,  $\mathbf{k}_4^{(5)} = (\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_1)/3$ ,  $\mathbf{k}_4^{(6)} = -\mathbf{k}_4^{(5)}$ ,  $\mathbf{k}_4^{(9)} = (2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/3$ ,  $\mathbf{k}_4^{(10)} = -\mathbf{k}_4^{(9)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$ , т.е.  $m_4 = 6$ . В моноклинной сверхструктуре  $M_3X_2$  текущий параметр звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$  равен  $\mu_4 = 1/3$ .

Моноклинная сверхструктура  $M_3X_2$  описывается функцией распределения

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_4/3) \{ \cos[4\pi(x_1 + z_1)/3] + (\sqrt{3}/3) \sin[4\pi(x_1 + z_1)/3] + \cos[4\pi(y_1 + z_1)/3] - (\sqrt{3}/3) \sin[4\pi(y_1 + z_1)/3] + (2\sqrt{3}/3) \sin[4\pi(x_1 - y_1)/3] \} \quad (5.63)$$

с параметрами  $\gamma_4 = \sqrt{3}/9$ ,  $\varphi_4^{(3)} = \pi/2$ ,  $\varphi_4^{(4)} = -\pi/2$ ,  $\varphi_4^{(5)} = 5\pi/6$ ,  $\varphi_4^{(6)} = -5\pi/6$ ,  $\varphi_4^{(9)} = 7\pi/6$  и  $\varphi_4^{(10)} = -7\pi/6$ . Для полностью упорядоченной фазы  $M_3X_2$  величина  $y_{st} = 2/3$ . Эта же функция распределения описывает моноклинную (пр. гр.  $P2$ ) сверхструктуру замещения  $A_2B$ .

На всех узлах неметаллической ГЦК подрешетки функция распределения (5.63) принимает такие же два значения  $n_1$  и  $n_2$  (табл. 5.7), как и функция (5.61), описывающая орторомбическую сверхструктуру  $M_3X_2$ .

В полностью упорядоченной моноклинной (пр. гр.  $P2$ ) структуре  $M_3X_2$  ( $y = 2/3$ ,  $\eta_4 = 1$ ) одна треть узлов каждой неметаллической атомной плоскости  $(1\bar{1}1)_{B1}$

Таблица 5.7. Моноклинная (пр. гр.  $P2(C_2^1)$ ) сверхструктура  $M_3X_2$ :  $\mathbf{a}_m = \frac{1}{2} \langle 112 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_m = \langle 11\bar{1} \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_m = \frac{3}{2} \langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_m$	$y/b_m$	$z/c_m$	
X 1 (вакансия)	1(d)	1/2	1/2	1/3	$n_1 = y - 2\eta_4/3$
X 2 (вакансия)	2(e)	1/6	1/6	0	$n_1 = y - 2\eta_4/3$
X 3	1(d)	1/2	1/2	0	$n_2 = y + \eta_4/3$
X 4	1(d)	1/2	1/2	2/3	$n_2 = y + \eta_4/3$
X 5	2(e)	1/6	1/6	1/3	$n_2 = y + \eta_4/3$
X 6	2(e)	1/6	1/6	2/3	$n_2 = y + \eta_4/3$
M 1	1(c)	1/2	0	0	
M 2	1(c)	1/2	0	1/3	
M 3	1(c)	1/2	0	2/3	
M 4	2(e)	1/6	2/3	0	
M 5	2(e)	1/6	2/3	1/3	
M 6	2(e)	1/6	2/3	2/3	

вакантна, а остальные заняты атомами внедрения. В идеальной полностью упорядоченной моноклинной сверхструктуре  $M_3X_2$  имеются три типа позиций атомов металла: одна треть всех атомов металла находится в позиции  $M_2^2$  с двумя вакансиями в первой координационной сфере, расположенными на расстоянии  $a_{B1}\sqrt{2}/2$ ; еще одна треть атомов металла находится в позиции  $M_2^2$  с двумя вакансиями в первой координационной сфере, расположенными на расстоянии  $a_{B1}$ ; остальные атомы металла имеют позицию  $M_4^2$  (рис. 5.15).

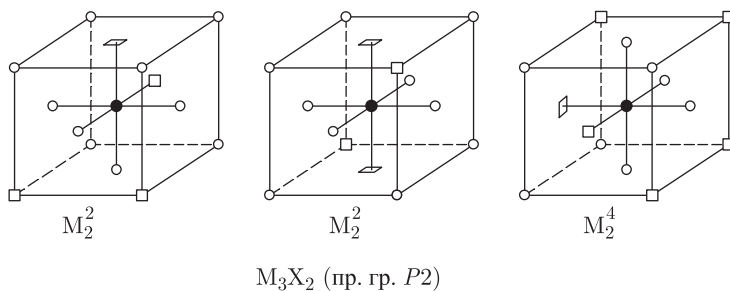


Рис. 5.15. Позиции  $M_2^2$  (два типа) и  $M_4^2$  атомов металла в идеальной полностью упорядоченной моноклинной (пр. гр.  $P2$ ) структуре  $M_3X_2$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия. Одна треть всех атомов металла находится в позиции  $M_2^2$  с двумя вакансиями в первой координационной сфере, расположенными на расстоянии  $(a_{B1}\sqrt{2})/2$ ; еще одна треть атомов металла находится в позиции  $M_2^2$  с двумя вакансиями в первой координационной сфере, расположенными на расстоянии  $a_{B1}$ ; остальные атомы металла имеют позицию  $M_4^2$

**Орторомбическая сверхструктура  $M_3X_2$  (пр. гр.  $C222_1$ ).** Орторомбическая элементарная ячейка сверхструктуры  $M_3X_2$  с пространственной группой  $C222_1$  показана на рис. 5.16. Векторы трансляции элементарной ячейки и координаты атомов вакансий в этой сверхструктуре приведены в табл. 5.8. Существование упорядоченной

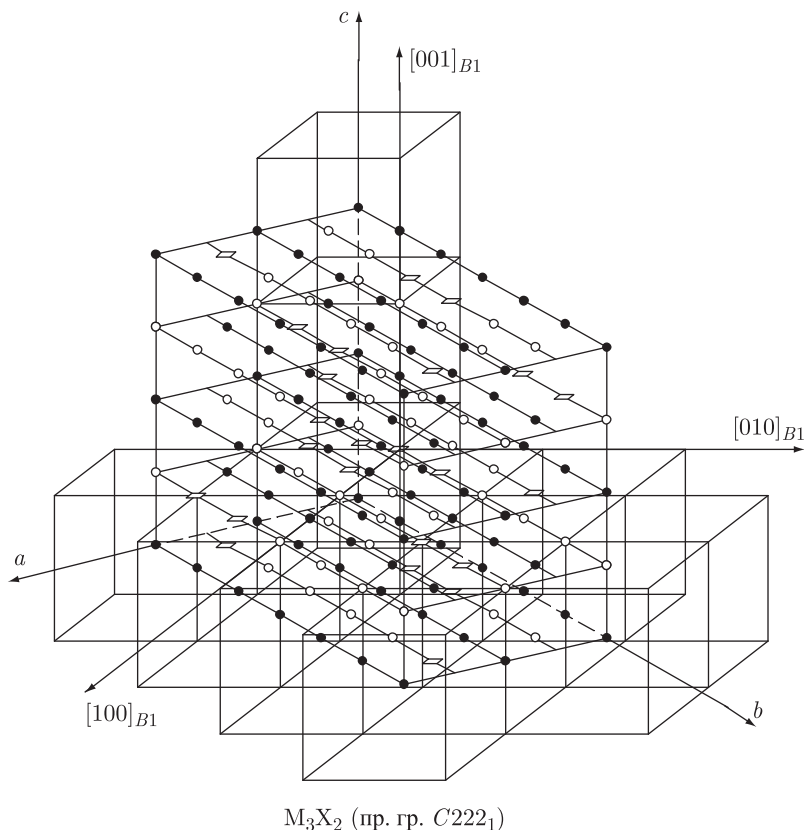


Рис. 5.16. Положение орторомбической (пр. гр.  $C222_1$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_3X_2$  в решетке со структурой  $B1$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

орторомбической (пр. гр.  $C222_1$ ) фазы  $M_3X_2$  в карбиде титана  $TiC_{0.64}$  следует из расчета [19], выполненного методом Монте-Карло. Экспериментально орторомбическая (пр. гр.  $C222_1$ ) упорядоченная фаза  $Ti_3C_2$  наблюдалась в нестехиометрическом карбиде титана [14].

Эта сверхструктура  $M_3X_2$  образуется по каналу перехода, включающему два луча  $\mathbf{k}_4^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3$  и  $\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$  и четыре луча  $\mathbf{k}_3^{(3)} = -(7\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/12$ ,  $\mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)}$ ,  $\mathbf{k}_3^{(5)} = (\mathbf{b}_1 - 5\mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)$  и  $\mathbf{k}_3^{(6)} = -\mathbf{k}_3^{(5)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_3\}$ ; таким образом,  $m_4 = 2$  и  $m_3 = 4$ . 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 упорядоченной орторомбической (пр. гр.  $C222_1$ ) структуре  $M_3X_2$  имеет вид

$$\begin{aligned}
 n(x_I, y_I, z_I) = & y - (\eta_4/3) \{ (1/2) \cos[4\pi(x_I + y_I)/3] - (\sqrt{3}/2) \sin[4\pi(x_I + y_I)/3] \} - \\
 & - (\eta_3/2) \{ (1/2 + \sqrt{3}/6) \cos[\pi(2x_I - 4y_I - 3z_I)/3] + \\
 & + (1/2 - \sqrt{3}/6) \sin[\pi(2x_I - 4y_I - 3z_I)/3] + (1/2 - \sqrt{3}/6) \cos[\pi(-2x_I + 4y_I - 3z_I)/3] + \\
 & + (1/2 + \sqrt{3}/6) \sin[\pi(-2x_I + 4y_I - 3z_I)/3] \} \quad (5.64)
 \end{aligned}$$

Таблица 5.8. Ромбическая (пр. гр.  $C222_1$  ( $D_2^5$ )) сверхструктура  $M_3X_2$ :  $\mathbf{a}_{rh} = \langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_{rh} = \langle 330 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_{rh} = \langle 002 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_{rh}$	$y/b_{rh}$	$z/c_{rh}$	
X 1 (вакансия)	4(b)	0	1/6	1/4	$n_1 = y - \eta_4/6 - \eta_3/2$
X 2 (вакансия)	4(b)	0	1/3	1/4	$n_1 = y - \eta_4/6 - \eta_3/2$
X 3 (вакансия)	8(c)	1/4	5/12	0	$n_1 = y - \eta_4/6 - \eta_3/2$
X 4	4(b)	0	0	1/4	$n_2 = y + \eta_4/3$
X 5	4(b)	0	1/2	1/4	$n_2 = y + \eta_4/3$
X 6	4(b)	0	2/3	1/4	$n_3 = y - \eta_4/6 + \eta_3/2$
X 7	4(b)	0	5/6	1/4	$n_3 = y - \eta_4/6 + \eta_3/2$
X 8	8(c)	1/4	1/12	0	$n_3 = y - \eta_4/6 + \eta_3/2$
X 9	8(c)	1/4	1/4	0	$n_2 = y + \eta_4/3$
M 1	4(a)	0	0	0	
M 2	4(a)	1/2	0	0	
M 3	8(c)	1/4	1/12	1/4	
M 4	8(c)	1/4	1/4	1/4	
M 5	8(c)	1/4	5/12	1/4	
M 6	8(c)	0	1/6	1/2	
M 7	8(c)	0	1/3	1/2	

с параметрами  $\gamma_4 = 1/6$ ,  $\varphi_4^{(1)} = 4\pi/3$ ,  $\varphi_4^{(2)} = -4\pi/3$ ,  $\gamma_3 = \sqrt{6}/12$ ,  $\varphi_3^{(3)} = 11\pi/12$ ,  $\varphi_3^{(4)} = -11\pi/12$ ,  $\varphi_3^{(5)} = 7\pi/12$  и  $\varphi_3^{(6)} = -7\pi/12$ . Как и в предыдущем случае,  $y_{st} = 2/3$ . Эта же функция распределения описывает орторомбическую (пр. гр.  $C222_1$ ) сверхструктуру замещения  $A_2B$ .

На всех узлах, принадлежащих разным позициям неметаллической подрешетки обсуждаемой сверхструктуры  $M_3X_2$ , функция (5.64) принимает три значения (табл. 5.8).

В полностью упорядоченной орторомбической (пр. гр.  $C222_1$ ) структуре  $M_3X_2$  две трети всех атомов металла находятся в позиции  $M_2^3$ , остальные — в позиции  $M_2^2$  (рис. 5.17).

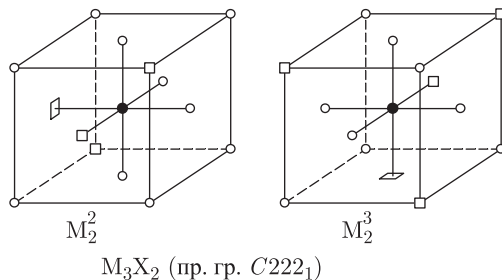


Рис. 5.17. В идеальной полностью упорядоченной орторомбической (пр. гр.  $C222_1$ ) структуре  $M_3X_2$  две трети всех атомов металла находятся в позиции  $M_2^3$ , остальные — в позиции  $M_2^2$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

**Дифракционные спектры сверхструктур типа  $M_3X_2$ .** В соответствии с формулами (5.44) и (5.51) и значениями параметров  $m_4$  и  $\gamma_4$  интенсивность сверхструктурных отражений на дифракционных спектрах идеальных орторомбической (пр. гр.  $Immm$ ) и моноклинной (пр. гр.  $P2$ ) сверхструктур типа  $M_3X_2$  описывается формулой

$$I_{\text{sup}}(q) = (2f_X^2 N^2 \eta_4^2 / 9) \sum_{\mathbf{H}} P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_4^{(j)}|), \quad (5.65)$$

т.е. при одинаковой степени дальнего порядка  $\eta_4$  дифрактограммы этих идеальных сверхструктур совпадают (рис. 5.18).

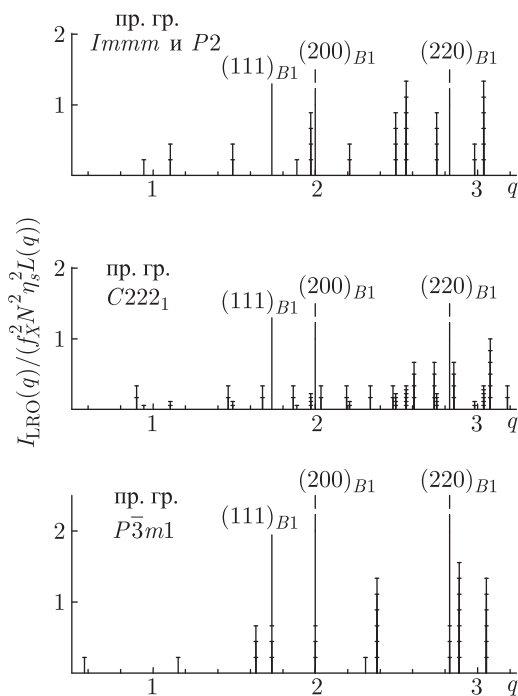


Рис. 5.18. Теоретические дифракционные спектры идеальных сверхструктур типа  $M_3X_2$ , построенные в зависимости от модуля приведенного дифракционного вектора  $q = (2a_{B1} \sin \theta) / \lambda$ . Интенсивность отражений рассчитана для отношения атомных факторов рассеяния  $f_M / f_X = 1,065$ , характерного для нейтронографических спектров. Число единичных отрезков на вертикальных линиях, изображающих интенсивности сверхструктурных отражений, равно фактору повторяемости соответствующего единичного отражения. Интенсивности сверхструктурных отражений и структурного отражения  $(111)_{B1}$  показаны в одном масштабе

Для реальных упорядоченных фаз  $M_3X_2$  (пр. гр.  $Immm$  и  $P2$ ) интенсивности сверхструктурных дифракционных отражений будут несколько отличаться благодаря разнице в направлении и величине атомных смещений, возможных в каждой из этих сверхструктур. Анализ дифракционных спектров с учетом статических атомных смещений позволяет однозначно определить ромбическую или моноклинную симметрию этих упорядоченных фаз.

Для идеальной тригональной (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) сверхструктуры  $M_3X_2$  интенсивность дифракционных сверхструктурных отражений равна

$$I_{\text{sup}}(q) = (2f_X^2 N^2 \eta_5^2 / 9) \sum_{\mathbf{H}} P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_5^{(j)}|). \quad (5.66)$$

Следует иметь в виду, что на дифракционном спектре поликристаллического образца тригональной (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) упорядоченной фазы  $M_3X_2$  часть сверхструктурных отражений по своему положению совпадает со структурными отражениями (см. рис. 5.18). Например, структурный вектор  $\mathbf{H} = (111)$  обратной решетки имеет длину  $q = \sqrt{3}$ ; такую же длину имеют сверхструктурные векторы  $(\mathbf{H} + \mathbf{k}_5^{(6)})$ , где  $\mathbf{H} = (020)$ ,  $(\bar{2}00)$  и  $(00\bar{2})$ , а  $\mathbf{k}_5^{(6)} = \mathbf{b}_2/3$ . Интенсивности совпадающих структурных и сверхструктурных отражений складываются.

Для идеальной орторомбической (пр. гр.  $C222_1$ ) сверхструктуры  $M_3X_2$  интенсивности дифракционных сверхструктурных отражений равны

$$I_{\text{sup}}(q) = f_X^2 N^2 \sum_{\mathbf{H}} \left[ (\eta_4^2 / 18) P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_4^{(j)}|) + (\eta_3^2 / 6) P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_3^{(j)}|) \right]. \quad (5.67)$$

Дифракционный спектр орторомбической (пр. гр.  $C222_1$ ) сверхструктуры  $M_3X_2$  показан на рис. 5.18.

### 5.4.3. Сверхструктуры типа $M_4X_3$

**Кубическая сверхструктура  $M_4X_3$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ).** Элементарная ячейка кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) сверхструктуры  $M_4X_3$  показана на рис. 5.19. Векторы

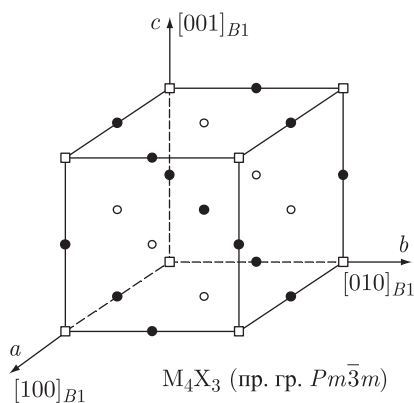


Рис. 5.19. Положение кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_4X_3$  в решетке со структурой  $B1$ : ○ — атом внедрения, ● — атом металла, □ — вакансия

трансляции этой элементарной ячейки совпадают с векторами трансляции базисной кристаллической решетки со структурой  $B1$ ; координаты атомов и вакансий в идеальной кубической сверхструктуре  $M_4X_3$  приведены в табл. 5.9.

Кубическая (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) упорядоченная фаза  $M_4X_3$  образуется по каналу фазового перехода, включающему все лучи  $\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$ ,  $\mathbf{k}_{10}^{(2)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2$ ,  $\mathbf{k}_{10}^{(3)} = (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$  звезды  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ ; таким образом,  $m_{10} = 3$ .

Таблица 5.9. Кубическая (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$  ( $O_h$ )) сверхструктура  $M_4X_3$ :  $\mathbf{a}_1 = \langle 100 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{a}_2 = \langle 010 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{a}_3 = \langle 001 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_I, y_I, z_I)$
		$x/a_1$	$y/a_2$	$z/a_3$	
X 1 (вакансия)	1(a)	0	0	0	$n_1 = y - 3\eta_{10}/4$
X 2	3(c)	1/2	0	1/2	$n_2 = y + \eta_{10}/4$
M 1	1(b)	1/2	1/2	1/2	
M 2	3(d)	0	1/2	0	

Функция распределения, описывающая кубическую сверхструктуру  $M_4X_3$ , имеет вид

$$n(x_I, y_I, z_I) = y - (\eta_{10}/4)(\cos 2\pi x_I + \cos 2\pi y_I + \cos 2\pi z_I), \quad (5.68)$$

причем  $\gamma_{10} = 1/4$  и  $\varphi_{10}^{(1)} = \varphi_{10}^{(2)} = \varphi_{10}^{(3)} = \pi$ . Эта же функция распределения (5.68) описывает кубическую (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) сверхструктуру замещения  $A_3B$  (типа  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ).

Для полностью упорядоченной фазы  $M_4X_3$  относительная стехиометрическая концентрация атомов внедрения  $y_{st}$  равна  $3/4$ .

Значения функции распределения (5.68) на узлах, принадлежащих разным позициям неметаллической подрешетки, приведены в табл. 5.9.

В идеальной полностью упорядоченной кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) структуре  $M_4X_3$  три четверти всех атомов металла находятся в позиции  $M_2^0$ , остальные — в позиции  $M_0^8$  (рис. 5.20).

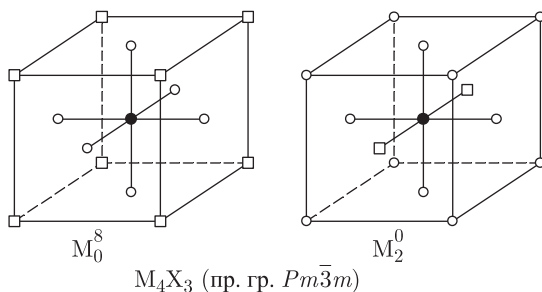


Рис. 5.20. Позиции  $M_2^0$  и  $M_0^8$  атомов металла в идеальной полностью упорядоченной кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) структуре  $M_4X_3$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия. Три четверти всех атомов металла находятся в позиции  $M_2^0$ , остальные — в позиции  $M_0^8$

**Тетрагональная сверхструктура  $M_4X_3$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ).** Элементарная ячейка тетрагональной (пр. гр.  $I4/mmm$ ) показана на рис. 5.21. Векторы трансляции элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 5.10.

Канал перехода беспорядок–порядок  $\text{MX}_y\text{--}M_4X_3$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ) включает один луч  $\mathbf{k}_{10}^{(1)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_{10}\}$  и два луча  $\mathbf{k}_8^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/4$  и  $\mathbf{k}_8^{(2)} = -\mathbf{k}_8^{(1)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_8\}$ , поэтому  $m_{10} = 1$  и  $m_8 = 2$ .

Тетрагональная сверхструктура внедрения  $M_4X_3$  описывается функцией распределения, которая зависит от двух параметров дальнего порядка:

$$n(x_I, y_I, z_I) = y - (\eta_{10}/4) \cos 2\pi z_I - (\eta_8/2) \cos(2\pi x_I + z_I). \quad (5.69)$$



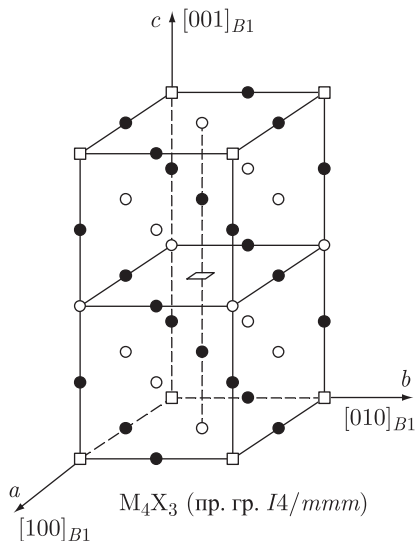


Рис. 5.21. Положение тетрагональной (пр. гр.  $I4/mmm$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_4X_3$  в решетке со структурой  $B1$ : ○ — атом внедрения, ● — атом металла, □ — вакансия

Таблица 5.10. Тетрагональная (пр. гр.  $I4/mmm(D_{4h}^{17})$ ) сверхструктура  $M_4X_3$ :  $\mathbf{a}_t = \langle 100 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_t = \langle 010 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_t = \langle 002 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_t$	$y/b_t$	$z/c_t$	
X 1 (вакансия)	$2(a)$	0	0	0	$n_1 = y - \eta_{10}/4 - \eta_8/2$
X 2	$2(b)$	0	0	1/2	$n_2 = y - \eta_{10}/4 + \eta_8/2$
X 3	$4(d)$	0	1/2	1/4	$n_3 = y + \eta_{10}/4$
M 1	$4(c)$	0	1/2	0	
M 2	$4(e)$	0	0	1/4	

Функция (5.69) имеет параметры  $\gamma_{10} = 1/4$ ,  $\varphi_{10}^{(1)} = \pi$ ,  $\gamma_8 = 1/4$ ,  $\varphi_8^{(1)} = \pi$  и  $\varphi_8^{(2)} = -\pi$ . Для полностью упорядоченной фазы  $y_{st} = 3/4$ .

Функция распределения (5.69) описывает также тетрагональную (пр. гр.  $I4/mmm$ ) сверхструктуру замещения  $A_3B$ ; такую сверхструктуру имеют, например,  $Al_3Ti$  и  $Ni_3V$ .

На всех узлах неметаллической ГЦК подрешетки функция распределения (5.69) принимает три значения (см. табл. 5.10).

В идеальной полностью упорядоченной тетрагональной (пр. гр.  $I4/mmm$ ) структуре  $M_4X_3$  половина атомов металла находится в позиции  $M_2^0$ , вторая половина — в позиции  $M_1^4$  (рис. 5.22).

**Дифракционные спектры сверхструктур типа  $M_4X_3$ .** С учетом уравнений (5.44) и (5.51) и значений параметров  $m_{10} = 3$  и  $\gamma_{10} = 1/4$  интенсивность сверхструктурных дифракционных отражений от поликристаллической кубической (пр. гр.

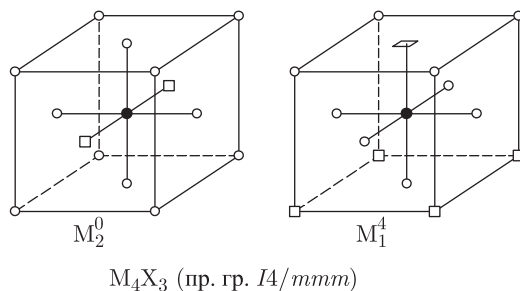


Рис. 5.22. В идеальной полностью упорядоченной тетрагональной (пр. гр.  $I4/mmm$ ) структуре  $M_4X_3$  половина атомов металла находится в позиции  $M_2^0$ , вторая половина — в позиции  $M_1^4$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансии

$Pm\bar{3}m$ ) упорядоченной фазы  $M_4X_3$  описывается формулой

$$I_{\text{sup}}(q) = (3f_X^2 N^2 \eta_{10}^2 / 16) \sum_{\mathbf{H}} P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_{10}^{(j)}|). \quad (5.70)$$

Для идеальной тетрагональной (пр. гр.  $I4/mmm$ ) сверхструктуры  $M_4X_3$  интенсивность дифракционных сверхструктурных отражений равна

$$I_{\text{sup}}(q) = f_X^2 N^2 \sum_{\mathbf{H}} \left[ (\eta_{10}^2 / 16) P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_{10}^{(j)}|) + (\eta_8^2 / 8) P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_8^{(j)}|) \right]. \quad (5.71)$$

Рассчитанные дифракционные спектры кубической и тетрагональной сверхструктур показаны на рис. 5.23.

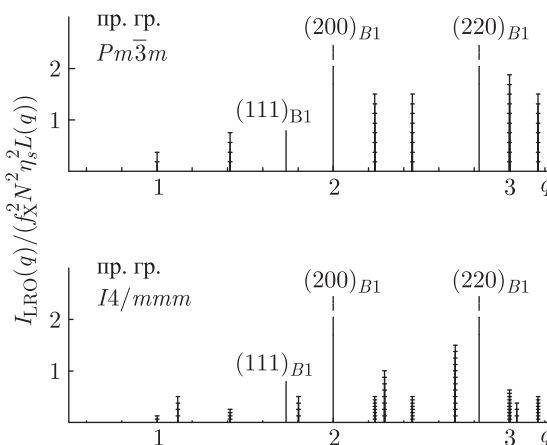


Рис. 5.23. Теоретические дифракционные спектры идеальных сверхструктур типа  $M_4X_3$ , построенные в зависимости от модуля приведенного дифракционного вектора  $q = (2a_{B1} \sin \theta) / \lambda$ . Интенсивность отражений рассчитана для отношения атомных факторов рассеяния  $f_M / f_X = 1,065$ , характерного для нейтронографических спектров. Число единичных отрезков на вертикальных линиях, изображающих интенсивности сверхструктурных отражений, равно фактору повторяемости соответствующего единичного отражения. Интенсивности сверхструктурных отражений и структурного отражения  $(111)_{B1}$  показаны в одном масштабе

#### 5.4.4. Сверхструктуры типа $M_6X_5$

**Моноклинная сверхструктура  $M_6X_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ).** Элементарная ячейка моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры  $M_6X_5$  показана на рис. 5.24. Векторы

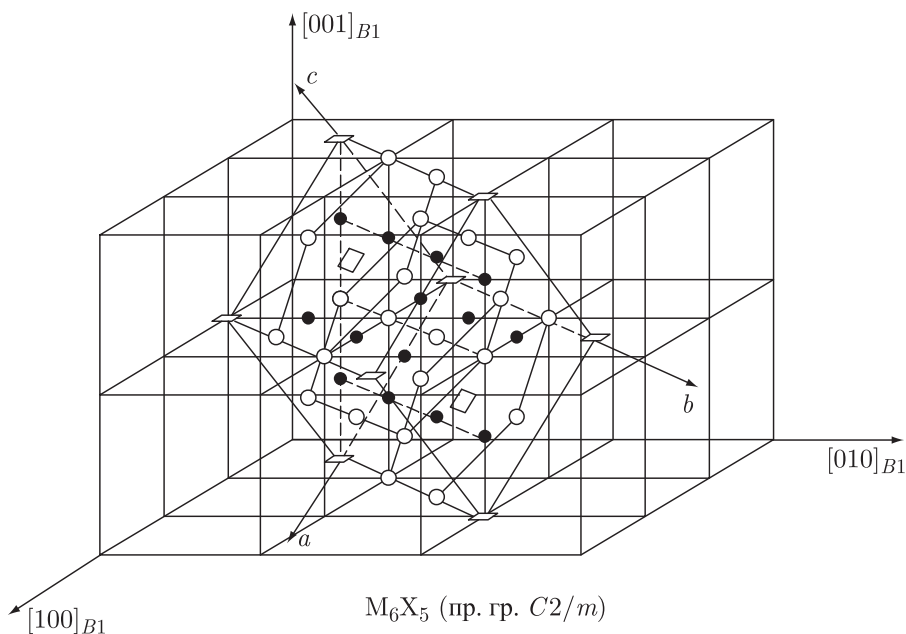


Рис. 5.24. Положение моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_6X_5$  в решетке со структурой  $B1$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

трансляции элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 5.11. Элементарная ячейка этой моноклинной сверхструктуры включает две формульные единицы  $M_6X_5$ . Моноклинную (пр. гр.  $C2/m$ ) упорядоченную фазу типа  $M_6X_5$  экспериментально наблюдали в карбиде ниобия  $NbC_y$  в области составов от  $NbC_{0,81}$  до  $NbC_{0,88}$  при температуре ниже 1300 К [10, 11, 21–24] и в дисперсных выделениях карбида ванадия из чугуна [25].

Таблица 5.11. Моноклинная (пр. гр.  $C2/m(C_{2h}^3)$ ) сверхструктура  $M_6X_5$ :  $\mathbf{a}_m = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_m = \frac{3}{2} \langle 110 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_m = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_m$	$y/b_m$	$z/c_m$	
X 1 (вакансия)	$2(a)$	0	0	0	$n_1 = y - \eta_9/6 - \eta_4/3 - \eta_3/3$
X 2	$2(d)$	0	$1/2$	$1/2$	$n_2 = y + \eta_9/6 - \eta_4/3 + \eta_3/3$
X 3	$4(g)$	0	$1/3$	0	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
X 4	$4(h)$	0	$1/6$	$1/2$	$n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$
M 1	$4(i)$	$1/4$	0	$3/4$	
M 2	$8(j)$	$1/4$	$2/3$	$3/4$	

Трансляция всех сверхструктурных узлов обратной решетки моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) упорядоченной фазы  $M_6X_5$  показывает, что первая зона Бриллюэна неупорядоченной ГЦК решетки содержит пять неэквивалентных сверхструктурных векторов, принадлежащих трем звездам  $\{k_9\}$ ,  $\{k_4\}$  и  $\{k_3\}$  (рис. 5.25). Эти пять сверхструктур-

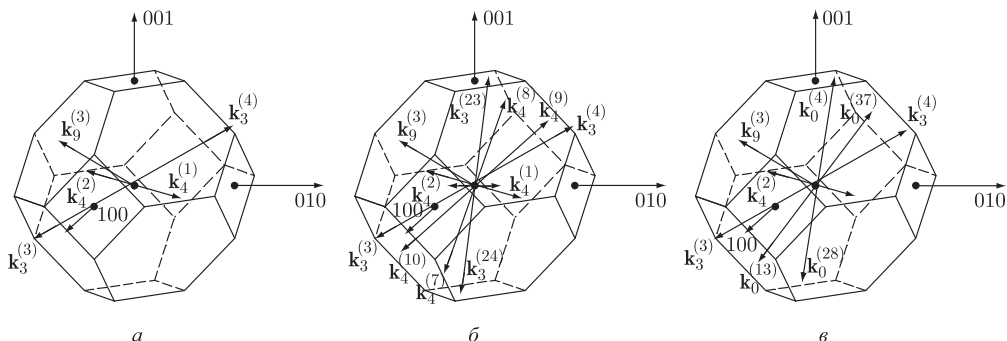


Рис. 5.25. Сверхструктурные векторы обратной решетки сверхструктур типа  $M_6X_5$ , входящие в канал фазового перехода беспорядок–порядок  $MX_y - M_6X_5$ , и их положение в первой зоне Бриллюэна ГЦК решетки: *a* — моноклинная (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктура  $M_6X_5$ , *б* — тригональная (пр. гр.  $P3_1$ ) сверхструктура  $M_6X_5$ , *в* — моноклинная (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктура  $M_6X_5$

ных векторов входят в канал фазового перехода (табл. 5.12), связанный с образованием обсуждаемой моноклинной упорядоченной фазы  $M_6X_5$ .

Выполненный расчет показал, что функция распределения, описывающая эту сверхструктуру  $M_6X_5$ , имеет вид

$$n(x_I, y_I, z_I) = y - (\eta_9/6) \cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] - (\eta_4/3) \cos[4\pi(x_I + y_I)/3] - (\eta_3/3) \cos[\pi(x_I - 5y_I - 3z_I)/3]. \quad (5.72)$$

Значения параметров  $m_s$ ,  $\gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  приведены в табл. 5.12.

Функция распределения (5.72) на всех узлах базисной неметаллической ГЦК подрешетки принимает четыре различных значения (табл. 5.11). Это означает, что неметаллическая подрешетка неупорядоченного нестехиометрического соединения  $MX_y$  при описываемом упорядочении разбивается на четыре неэквивалентные подрешетки. Вероятность заполнения атомами внедрения узлов первой подрешетки атомами внедрения равна  $n_1$ , вероятность заполнения узлов второй подрешетки равна  $n_2$  и т. д.

Если рассматривать только неметаллическую подрешетку, то в направлении  $[1\bar{1}1]_{B1}$  последовательно чередуются неметаллические атомные плоскости двух типов. В плоскостях первого типа третья часть всех узлов принадлежит первой подрешетке, а остальные — третьей подрешетке, при этом в рассматриваемой плоскости каждый узел первой подрешетки находится в окружении шести узлов третьей подрешетки. В плоскостях второго типа треть всех узлов принадлежит второй подрешетке, а остальные узлы принадлежат четвертой подрешетке; каждый узел второй подрешетки окружен шестью узлами четвертой подрешетки.

Как ясно из (5.72), найденная функция распределения является суперпозицией трех концентрационных волн, связанных с тремя параметрами дальнего порядка  $\eta_9$ ,  $\eta_4$  и  $\eta_3$ . На рис. 5.26 показана суперпозиция концентрационных волн, рассчитанная

Таблица 5.12. Каналы фазовых переходов беспорядок–порядок  $\text{MX}_y\text{--M}_6\text{X}_5$  и параметры функций распределения, описывающих сверхструктуры типа  $\text{M}_6\text{X}_5$

Симметрия	Пространственная группа	Канал перехода беспорядок–порядок	$m_s$	$\gamma_s$	$\varphi_s^{(j)}$
Моноклинная	$C2/m$	$\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$	$m_9 = 1$	$\gamma_9 = 1/6$	$\varphi_9^{(3)} = \pi$
		$\mathbf{k}_4^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3$	$m_4 = 2$	$\gamma_4 = 1/6$	$\varphi_4^{(1)} = \pi$
		$\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}$			$\varphi_4^{(2)} = -\pi$
		$\mathbf{k}_3^{(3)} = -(4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/6$	$m_3 = 2$	$\gamma_3 = 1/6$	$\varphi_3^{(3)} = \pi$
		$\mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)}$			$\varphi_3^{(4)} = -\pi$
Тригональная	$P3_1$	$\mathbf{k}_9^{(3)}$	$m_9 = 1$	$\gamma_9 = 1/6$	$\varphi_9^{(3)} = \pi$
		$\mathbf{k}_4^{(1)}$	$m_4 = 6$	$\gamma_4 = \sqrt{3}/18$	$\varphi_4^{(1)} = 7\pi/6$
		$\mathbf{k}_4^{(2)}$			$\varphi_4^{(2)} = -7\pi/6$
		$\mathbf{k}_4^{(7)} = (\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/3$			$\varphi_4^{(7)} = 3\pi/2$
		$\mathbf{k}_4^{(8)} = -\mathbf{k}_4^{(7)}$			$\varphi_4^{(8)} = -3\pi/2$
		$\mathbf{k}_4^{(9)} = (2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/3$			$\varphi_4^{(9)} = 5\pi/6$
		$\mathbf{k}_4^{(10)} = -\mathbf{k}_4^{(9)}$			$\varphi_4^{(10)} = -5\pi/6$
		$\mathbf{k}_3^{(3)}$	$m_3 = 6$	$\gamma_3 = \sqrt{3}/18$	$\varphi_3^{(3)} = 7\pi/6$
		$\mathbf{k}_3^{(4)}$			$\varphi_3^{(4)} = -7\pi/6$
		$\mathbf{k}_3^{(9)} = (2\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2 + 4\mathbf{b}_3)/6$			$\varphi_3^{(9)} = \pi/2$
		$\mathbf{k}_3^{(10)} = -\mathbf{k}_3^{(9)}$			$\varphi_3^{(10)} = -\pi/2$
		$\mathbf{k}_3^{(23)} = (2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - 2\mathbf{b}_3)/6$			$\varphi_3^{(23)} = -5\pi/6$
		$\mathbf{k}_3^{(24)} = -\mathbf{k}_3^{(23)}$			$\varphi_3^{(24)} = 5\pi/6$
Моноклинная	$C2$	$\mathbf{k}_9^{(3)}$	$m_9 = 1$	$\gamma_9 = 1/6$	$\varphi_9^{(3)} = \pi$
		$\mathbf{k}_4^{(1)}$	$m_4 = 2$	$\gamma_4 = 1/12$	$\varphi_4^{(1)} = 4\pi/3$
		$\mathbf{k}_4^{(2)}$			$\varphi_4^{(2)} = -4\pi/3$
		$\mathbf{k}_3^{(3)}$	$m_3 = 2$	$\gamma_3 = 1/12$	$\varphi_3^{(3)} = 4\pi/3$
		$\mathbf{k}_3^{(4)}$			$\varphi_3^{(4)} = -4\pi/3$
		$\mathbf{k}_0^{(4)} = (4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - 4\mathbf{b}_3)/12$	$m_0 = 4$	$\gamma_0 = \sqrt{3}/12$	$\varphi_0^{(4)} = -7\pi/6$
		$\mathbf{k}_0^{(28)} = -\mathbf{k}_0^{(4)}$			$\varphi_0^{(13)} = -7\pi/6$
		$\mathbf{k}_0^{(13)} = -(8\mathbf{b}_1 + 5\mathbf{b}_2 + 4\mathbf{b}_3)/12$			$\varphi_0^{(28)} = 7\pi/6$
		$\mathbf{k}_0^{(37)} = -\mathbf{k}_0^{(13)}$			$\varphi_0^{(37)} = 7\pi/6$

в плоскости  $(1\bar{1}1)_{B1}$  первого типа при некоторых допустимых значениях параметров  $\eta_9$ ,  $\eta_4$  и  $\eta_3$ .

**Тригональная сверхструктура  $\text{M}_6\text{X}_5$  (пр. гр.  $P3_1$ ).** Тригональная (пр. гр.  $P3_1$ ) элементарная ячейка сверхструктуры  $\text{M}_6\text{X}_5$  показана на рис. 5.27. Начало координат  $(0\ 0\ 0)_{\text{тр}}$  тригональной структуры имеет кубические координаты  $(0\ -1/6\ -7/6)_{B1}$ . Векторы трансляции элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий

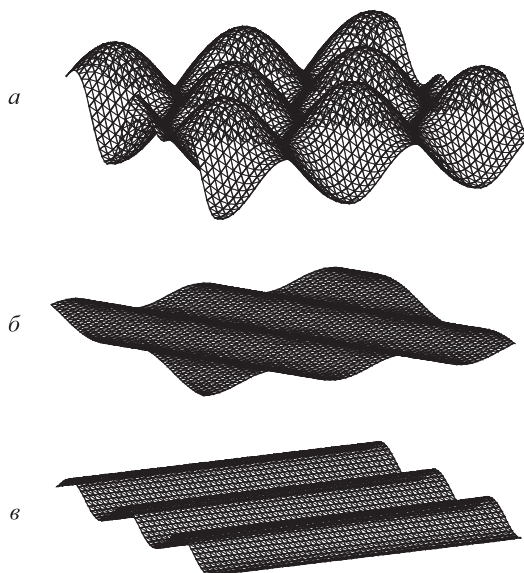


Рис. 5.26. Концентрационные волны в дефектной плоскости  $(1\bar{1}1)_{B1}$  моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры  $M_6X_5$ :  $\eta_9 = \eta_4 = \eta_3 = 1$  (а),  $\eta_9 = 1/3$ ,  $\eta_4 = 0$ ,  $\eta_3 = 1/3$  (б),  $\eta_9 = \eta_4 = 1/2$ ,  $\eta_3 = 0$  (в)

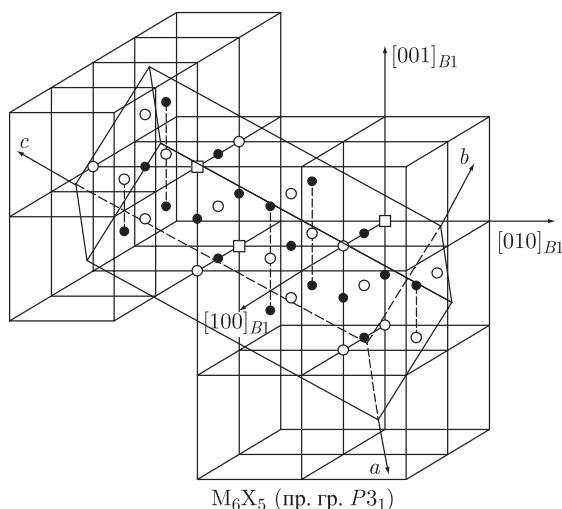


Рис. 5.27. Положение тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_6X_5$  в решетке со структурой  $B1$  (начало координат  $(0\ 0\ 0)_{tr}$  тригональной структуры имеет кубические координаты  $(0\ -1/6\ -7/6)_{B1}$ ):  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

в идеальной тригональной сверхструктуре  $M_6X_5$  приведены в табл. 5.13; там же дан общий вид координат атомов, занимающих в тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) структуре позиции  $3(a)$ . В соответствии с рис. 5.27 для перехода от кубических координат

Таблица 5.13. Тригональная (пр. гр.  $P3_1$  ( $C_3^2$ )) сверхструктура  $M_6X_5$ :  $\mathbf{a}_{tr} = \frac{1}{2} \langle 21\bar{1} \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_{tr} = \frac{1}{2} \langle \bar{1} 12 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_{tr} = 2 \langle 1\bar{1}1 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_{tr}$	$y/b_{tr}$	$z/c_{tr}$	
X 1 (вакансия)	$3(a)$	1/9	8/9	1/6	$n_1 = y - \eta_9/6 - \eta_4/3 - \eta_3/3$
X 2	$3(a)$	4/9	5/9	1/6	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
X 3	$3(a)$	7/9	2/9	1/6	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
X 4	$3(a)$	1/9	5/9	1/3	$n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$
X 5	$3(a)$	4/9	2/9	1/3	$n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$
X 6	$3(a)$	7/9	8/9	1/3	$n_2 = y + \eta_9/6 - \eta_4/3 + \eta_3/3$
M 1	$3(a)$	1/9	5/9	1/12	
M 2	$3(a)$	4/9	2/9	1/12	
M 3	$3(a)$	7/9	8/9	1/12	
M 4	$3(a)$	1/9	5/9	7/12	
M 5	$3(a)$	4/9	2/9	7/12	
M 6	$3(a)$	7/9	8/9	7/12	

\* В тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) структуре координаты атомов, занимающих позиции  $3(a)$ , имеют следующий общий вид:  $(x, y, z)$ ,  $(-y, x - y, z + 1/3)$ ,  $(-x + y, -x, z + 2/3)$

$x_1, y_1, z_1$  к тригональным нужно использовать соотношения:  $x_{tr} = 2x_1/3 + 2y_1/3 + 1/9$ ,  $y_{tr} = 2y_1/3 + 2z_1/3 + 8/9$ ,  $z_{tr} = x_1/6 - y_1/6 + z_1/6 + 1/6$ . Элементарная ячейка тригональной сверхструктуры включает три формульные единицы  $M_6X_5$ . Тригональная упорядоченная фаза типа  $M_6X_5$  экспериментально наблюдалась в карбидах ванадия и ниобия [26, 27].

Канал перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием тригональной сверхструктуры  $M_6X_5$ , включает 13 лучей трех звезд  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_4\}$  и  $\{\mathbf{k}_3\}$  (табл. 5.12), поэтому функция распределения, как и в предыдущем случае, зависит от трех параметров дальнего порядка:

$$\begin{aligned}
 n(x_1, y_1, z_1) = & y - (\eta_9/6) \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] - (\eta_4/6) \{ \cos[4\pi(x_1 + y_1)/3] - \\
 & - (\sqrt{3}/3) \sin[4\pi(x_1 + y_1)/3] - (2\sqrt{3}/3) \sin[4\pi(x_1 - z_1)/3] + \cos[4\pi(y_1 + z_1)/3] + \\
 & + (\sqrt{3}/3) \sin[4\pi(y_1 + z_1)/3] \} - (\eta_3/6) \{ \cos[\pi(x_1 - 5y_1 - 3z_1)/3] - \\
 & - (\sqrt{3}/3) \sin[\pi(x_1 - 5y_1 - 3z_1)/3] + (2\sqrt{3}/3) \sin[\pi(5x_1 + 3y_1 + z_1)/3] + \\
 & + \cos[\pi(3x_1 + y_1 - 5z_1)/3] + (\sqrt{3}/3) \sin[\pi(3x_1 + y_1 - 5z_1)/3] \}. \quad (5.73)
 \end{aligned}$$

Значения параметров  $m_s$ ,  $\gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  приведены в табл. 5.12.

Функция распределения (5.73), описывающая тригональную сверхструктуру  $M_6X_5$ , принимает такие же четыре значения  $n_1, n_2, n_3$  и  $n_4$ , как и функция распределения (5.72), описывающая моноклинную (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуру  $M_6X_5$ . Однако относительное расположение узлов четырех подрешеток в тригональной упорядоченной структуре иное, чем в моноклинной сверхструктуре. Значения функции распределения (5.73) приведены в табл. 5.13.

**Моноклинная сверхструктура (пр. гр.  $C2$ ).** Элементарная ячейка моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктуры  $M_6X_5$ , показанная на рис. 5.28, включает четыре



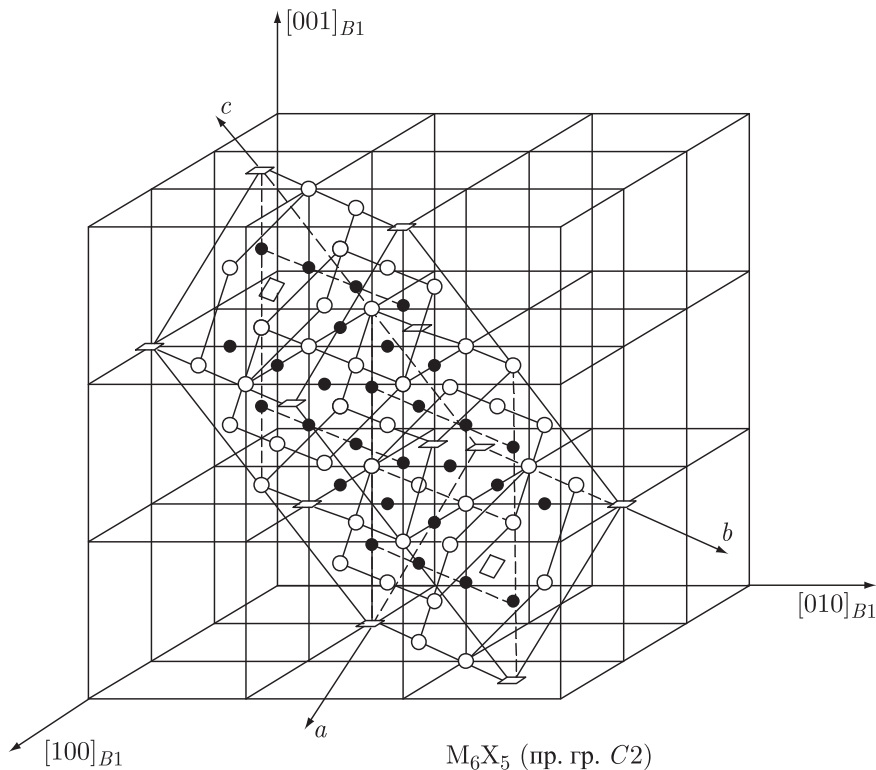


Рис. 5.28. Положение моноклинной (пр. гр.  $C_2$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_6X_5$  в решетке со структурой  $B1$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

формульные единицы  $M_6X_5$ . Векторы трансляции этой элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в идеальной моноклинной (пр. гр.  $C_2$ ) сверхструктуре  $M_6X_5$  приведены в табл. 5.14. Моноклинная (пр. гр.  $C_2$ ) упорядоченная фаза типа  $M_6X_5$  экспериментально наблюдалась в карбиде ванадия  $VC_y$ ; фаза  $V_6C_5$  устойчива при температуре ниже 1400 К [28].

Моноклинная упорядоченная структура  $M_6X_5$  с пространственной группой  $C_2$  образуется по каналу перехода, который включает девять сверхструктурных векторов обратной решетки, принадлежащих четырем звездам  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_4\}$ ,  $\{\mathbf{k}_3\}$  и  $\{\mathbf{k}_0\}$  (табл. 5.12).

Согласно выполненному расчету, эта моноклинная сверхструктура  $M_6X_5$  описывается функцией распределения, которая зависит от четырех параметров дальнего порядка:

$$\begin{aligned}
 n(x_I, y_I, z_I) = & y - (\eta_9/6) \cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] - \\
 & - (\eta_4/12) \{ \cos[4\pi(x_I + y_I)/3] - (\sqrt{3}) \sin[4\pi(x_I + y_I)/3] \} - \\
 & - (\eta_3/12) \{ \cos[\pi(x_I - 5y_I - 3z_I)/3] - (\sqrt{3}) \sin[\pi(x_I - 5y_I - 3z_I)/3] \} - \\
 & - (\eta_0/12) \{ 3 \cos[\pi(x_I + 7y_I + 9z_I)/6] - (\sqrt{3}) \sin[\pi(x_I + 7y_I + 9z_I)/6] + \\
 & + 3 \cos[\pi(7x_I + y_I - 9z_I)/6] - (\sqrt{3}) \sin[\pi(7x_I + y_I - 9z_I)/6] \}. \quad (5.74)
 \end{aligned}$$

Таблица 5.14. Моноклинная (пр. гр.  $C2(C_2^3)$ ) сверхструктура  $M_6X_5$ :  $\mathbf{a}_m = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_m = \frac{3}{2} \langle 110 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_m = \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_m$	$y/b_m$	$z/c_m$	
X 1 (вакансия)	2(a)	0	0	0	$n_1 = y - \eta_9/6 - \eta_4/12 - \eta_3/12 - \eta_0/2$
X 2 (вакансия)	2(b)	0	1/3	1/2	$n_1 = y - \eta_9/6 - \eta_4/12 - \eta_3/12 - \eta_0/2$
X 3	2(a)	0	1/3	0	$n_5 = y - \eta_9/6 - \eta_4/12 - \eta_3/12 + \eta_0$
X 4	2(a)	0	2/3	0	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
X 5	2(b)	0	0	1/2	$n_5 = y - \eta_9/6 - \eta_4/12 - \eta_3/12 + \eta_0/2$
X 6	2(b)	0	2/3	1/2	$n_3 = y - \eta_9/6 + \eta_4/6 + \eta_3/6$
X 7	4(c)	0	1/6	1/4	$n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$
X 8	4(c)	0	1/2	1/4	$n_2 = y + \eta_9/6 - \eta_4/12 + \eta_3/12$
X 9	4(c)	0	5/6	1/4	$n_4 = y + \eta_9/6 + \eta_4/6 - \eta_3/6$
M 1	4(c)	1/4	1/6	1/8	
M 2	4(c)	1/4	1/2	1/8	
M 3	4(c)	1/4	5/6	1/8	
M 4	4(c)	1/4	0	3/8	
M 5	4(c)	1/4	1/3	3/8	
M 6	4(c)	1/4	2/3	3/8	

Значения параметров  $m_s$ ,  $\gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  приведены в табл. 5.12.

На всех узлах базисной неметаллической ГЦК подрешетки функция распределения (5.74) принимает пять значений (табл. 5.14). В соответствии с этим при описываемом упорядочении неметаллическая подрешетка неупорядоченного нестехиометрического соединения разбивается на пять неэквивалентных подрешеток, которые отличаются вероятностями заполнения их узлов атомами внедрения.

В обсуждаемой сверхструктуре в направлении  $[1\bar{1}1]_{B1}$  последовательно чередуются неметаллические атомные плоскости двух типов. В плоскостях первого типа в равных количествах содержатся узлы первой, третьей и пятой подрешеток. В этих плоскостях ближайшими соседями узлов данной подрешетки являются только узлы двух других подрешеток. Плоскости второго типа образованы узлами второй и четвертой подрешеток, при этом каждый узел четвертой подрешетки окружен шестью узлами второй подрешетки.

На рис. 5.29 показана суперпозиция концентрационных волн, рассчитанная для неметаллической плоскости  $(1\bar{1}1)_{B1}$  первого типа в моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктуре  $M_6X_5$ . Из сравнения рис. 5.26 и 5.29 видно, что дальний порядок в распределении атомов углерода и вакансий в сверхструктуре  $M_6X_5$  (пр. гр.  $C2$ ) существенно иной, чем в сверхструктуре  $M_6X_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ).

**Распределение атомов в сверхструктурах типа  $M_6X_5$ .** Для всех обсуждаемых полностью упорядоченных фаз типа  $M_6X_5$  относительная стехиометрическая концентрация атомов внедрения равна  $y_{st} = 5/6$ . Если рассматривать только неметаллическую подрешетку этих сверхструктур, то в направлении  $[1\bar{1}1]_{B1}$  последовательно чередуются комплекты атомные плоскости  $(1\bar{1}1)_{B1}$ , все узлы которых заняты атомами внедрения, и дефектные плоскости  $(1\bar{1}1)_{B1}$ , одна треть узлов которых вакантна (рис. 5.24, 5.27, 5.28). В дефектных плоскостях каждая вакансия окружена шестью

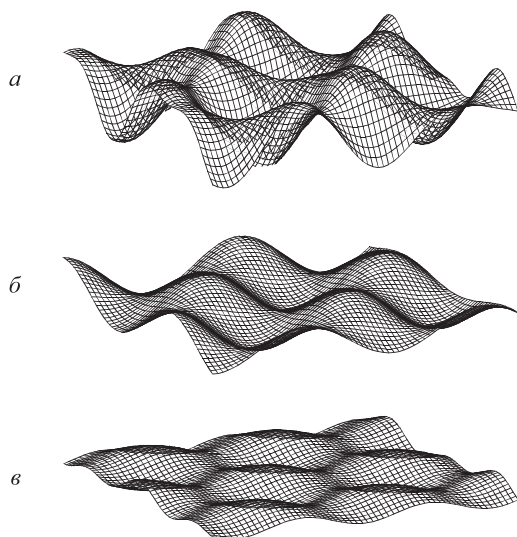


Рис. 5.29. Концентрационные волны в дефектной плоскости  $(1\bar{1}1)_{B1}$  моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктуры  $M_6X_5$ : (а)  $\eta_9 = \eta_4 = \eta_3 = \eta_0 = 1$ , (б)  $\eta_9 = 1$ ,  $\eta_4 = \eta_3 = 0$ ,  $\eta_0 = 2/3$ , (в)  $\eta_9 = \eta_0 = 0$ ,  $\eta_4 = \eta_3 = 1/2$

атомами внедрения, образующими правильный шестиугольник. Отличительные особенности полностью упорядоченных структур типа  $M_6X_5$  детально рассмотрены авторами [12] и описаны в п. 3.5. Образование различных упорядоченных структур типа  $M_6X_5$  связано с разным размещением дефектных плоскостей друг относительно друга. На рис. 5.30 в проекции на дефектную плоскость  $(1\bar{1}1)_{B1}$  показаны направления смещений выше лежащих дефектных плоскостей; каждая последовательность смещений соответствует одной из сверхструктур типа  $M_6X_5$ .

Функции распределения (5.72), (5.73) и (5.74) описывают также сверхструктуры замещения  $A_5B$  с пространственными группами  $C2/m$ ,  $P3_1$  и  $C2$ .

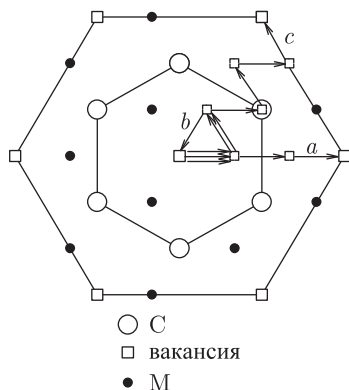


Рис. 5.30. Направления относительного смещения дефектных плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$  для сверхструктур типа  $M_6X_5$  с пространственными группами  $C2/m$  (а),  $P3_1$  (б) и  $C2$  (в) (направление  $[1\bar{1}1]_{B1}$  перпендикулярно плоскости рисунка)

Полностью упорядоченные моноклинные (пр. гр.  $C2/m$  и  $C2$ ) и тригональная (пр. гр.  $P3_1$ ) структуры типа  $M_6X_5$  идентичны по ближайшему порядку в неметаллической подрешетке и имеют одинаковое окружение атомов металла узлами неметаллической подрешетки, образующими первую, вторую, третью (см. рис. 3.25) и последующие координационные сферы. Если ограничиться двумя координационными сферами, то в этих полностью упорядоченных структурах имеются только два типа позиций атомов металла (рис. 5.31):  $M_1^1$  (атом металла с одной вакансией в первой

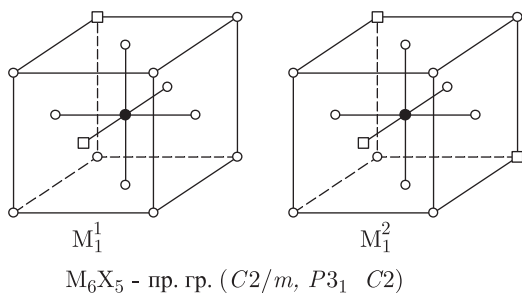


Рис. 5.31. Позиции  $M_1^1$  и  $M_1^2$  атомов металла в идеальных полностью упорядоченных структурах типа  $M_6X_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ,  $P3_1$  и  $C2$ ). Две трети всех атомов металла находятся в позиции  $M_1^1$  и одна треть — в позиции  $M_1^2$ : o — атом внедрения, • — атом металла, □ — вакансия

и одной вакансией во второй координационных сферах) и  $M_1^2$  (атом металла с одной вакансией в первой и двумя вакансиями во второй координационных сферах). В идеальных полностью упорядоченных структурах типа  $M_6X_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ,  $P3_1$  и  $C2$ ) две трети всех атомов металла находятся в позиции  $M_1^1$  и одна треть — в позиции  $M_1^2$ . Наличие таких позиций подтверждается результатами ЯМР-исследований ближнего порядка в упорядоченных карбидах  $V_6C_5$  [25] и  $Nb_6C_5$  [8, 29–32].

**Дифракционные спектры сверхструктур типа  $M_6X_5$ .** Рассчитанные дифракционные спектры идеальных сверхструктур типа  $M_6X_5$  показаны на рис. 5.32. Как видно, дифрактограммы идеальных моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) и тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) сверхструктур  $M_6X_5$  совпадают. Это легко понять, поскольку каналы фазовых переходов беспорядок–порядок, соответствующие каждой из этих сверхструктур, включают лучи одних и тех же звезд  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_4\}$  и  $\{\mathbf{k}_3\}$ , а параметры  $\mu_4$  и  $\mu_3$ , определяющие длину лучей  $\mathbf{k}_4^{(j)}$  и  $\mathbf{k}_3^{(1)}$ , одинаковы для обеих сверхструктур. Из этого следует, что дифракционные спектры этих поликристаллических упорядоченных фаз  $M_6X_5$  одинаковы по положению сверхструктурных отражений. Из уравнений (5.44) и (5.51) ясно, что при одинаковой величине  $\eta_s$  различия в интенсивности сверхструктурных отражений, обусловленных одной и той же звездой  $\{\mathbf{k}_s\}$ , возможны в том случае, если различаются величины  $m_s\gamma_s^2$ , соответствующие каждой из обсуждаемых сверхструктур. Однако для моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) и тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) сверхструктур  $M_6X_5$  величины  $m_s\gamma_s^2$ , относящиеся к одной и той же звезде  $\{\mathbf{k}_s\}$ , равны. Действительно, с учетом уравнений (5.40) и (5.47) и значений параметров  $m_s$ ,  $\gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  (табл. 5.12) интенсивность сверхструктурных отражений на дифракционном спектре поликристаллических упорядоченных фаз  $M_6X_5$  (пр. гр.  $C2/m$  и  $P3_1$ ) описывается формулой

$$I_{\text{sup}}(q) = f_X^2 N^2 \sum_{\mathbf{H}} \left[ (\eta_9^2/36) P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_9^{(j)}|) + \right.$$

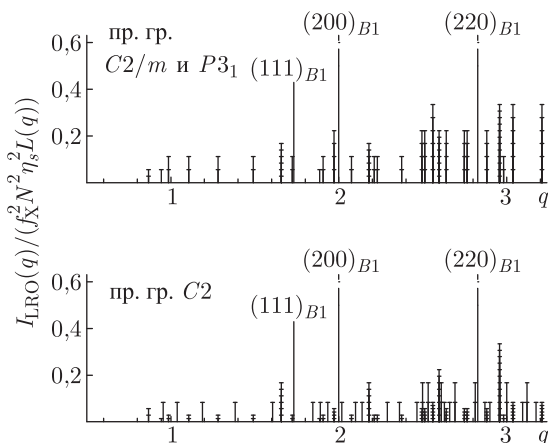


Рис. 5.32. Теоретические дифракционные спектры идеальных сверхструктур типа  $M_6X_5$ , построенные в зависимости от модуля приведенного дифракционного вектора  $q = (2a_{B1} \sin \theta) / \lambda$ . Интенсивность отражений рассчитана для отношения атомных факторов рассеяния  $f_M / f_X = 1,065$ , характерного для нейтронографических спектров. Число единичных отрезков на вертикальных линиях, изображающих интенсивности сверхструктурных отражений, равно фактору повторяемости соответствующего единичного отражения. Интенсивности сверхструктурных отражений и структурного отражения  $(111)_{B1}$  показаны в одном масштабе

$$+ (\eta_4^2 / 18) P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_4^{(j)}|) + (\eta_3^2 / 18) P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_3^{(j)}|) \Big]. \quad (5.75)$$

Таким образом, при совпадении соответствующих параметров дальнего порядка дифракционные спектры этих идеальных сверхструктур одинаковы как по положению, так и по интенсивности сверхструктурных отражений.

Однако для реальных упорядоченных фаз  $M_6X_5$  (пр. гр.  $C2/m$  и  $P3_1$ ) интенсивности сверхструктурных дифракционных отражений будут несколько различаться благодаря разнице в направлениях и величине статических атомных смещений. Анализ дифракционного спектра с учетом возможных статических смещений атомов позволяет однозначно определить моноклинную или тригональную симметрию упорядоченных фаз типа  $M_6X_5$ .

Моноклинная (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктура  $M_6X_5$  дает более сложную дифракционную картину, чем две рассмотренные сверхструктуры  $M_6X_5$  (пр. гр.  $C2/m$  и  $P3_1$ ) (рис. 5.32). Для идеальной упорядоченной фазы  $M_6X_5$  с пространственной группой  $C2$  интенсивность сверхструктурных дифракционных отражений от поликристаллического образца описывается зависимостью

$$I_{\text{sup}}(q) = f_X^2 N^2 \sum_{\mathbf{H}} [(\eta_9^2 / 36) P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_9^{(j)}|) + (\eta_4^2 / 72) P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_4^{(j)}|) + (\eta_3^2 / 72) P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_3^{(j)}|) + (\eta_0^2 / 12) P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_0^{(j)}|)]. \quad (5.76)$$

Таким образом, на дифракционном спектре этой упорядоченной фазы имеются сверхструктурные отражения, обусловленные четырьмя звездами  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_4\}$ ,  $\{\mathbf{k}_3\}$  и  $\{\mathbf{k}_0\}$ .

#### 5.4.5. Сверхструктуры типа $M_8X_7$

Сверхструктурные векторы, входящие в каналы фазовых переходов беспорядок–порядок  $MX_y - M_8X_7$ , приведены в табл. 5.15.

Таблица 5.15. Каналы фазовых переходов беспорядок–порядок  $\text{MX}_y\text{--M}_8\text{X}_7$  и параметры функций распределения, описывающих сверхструктуры типа  $\text{M}_8\text{X}_7$

Симметрия	Пространственная группа	Канал перехода беспорядок–порядок	$m_s$	$\gamma_s$	$\varphi_s^{(j)}$
Кубическая	$Fm\bar{3}m$	$\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$	$m_{10} = 3$	$\gamma_{10} = 1/8$	$\varphi_{10}^{(1)} = \pi$
		$\mathbf{k}_{10}^{(2)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2$			$\varphi_{10}^{(2)} = \pi$
		$\mathbf{k}_{10}^{(3)} = (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$			$\varphi_{10}^{(3)} = \pi$
		$\mathbf{k}_9^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$	$m_9 = 4$	$\gamma_9 = 1/8$	$\varphi_9^{(1)} = \pi$
		$\mathbf{k}_9^{(2)} = \mathbf{b}_1/2$			$\varphi_9^{(2)} = \pi$
		$\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$			$\varphi_9^{(3)} = \pi$
		$\mathbf{k}_9^{(4)} = \mathbf{b}_3/2$			$\varphi_9^{(4)} = \pi$
Кубическая	$P4_332$	$\mathbf{k}_9^{(1)}$	$m_9 = 4$	$\gamma_9 = 1/16$	$\varphi_9^{(1)} = 0$
		$\mathbf{k}_9^{(2)}$			$\varphi_9^{(2)} = \pi$
		$\mathbf{k}_9^{(3)}$			$\varphi_9^{(3)} = \pi$
		$\mathbf{k}_9^{(4)}$			$\varphi_9^{(4)} = \pi$
		$\mathbf{k}_8^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/4$	$m_8 = 6$	$\gamma_8 = \sqrt{2}/16$	$\varphi_8^{(1)} = 5\pi/4$
		$\mathbf{k}_8^{(2)} = -\mathbf{k}_8^{(1)}$			$\varphi_8^{(2)} = -5\pi/4$
		$\mathbf{k}_8^{(3)} = (3\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/4$			$\varphi_8^{(3)} = 5\pi/4$
		$\mathbf{k}_8^{(4)} = -\mathbf{k}_8^{(3)}$			$\varphi_8^{(4)} = -5\pi/4$
		$\mathbf{k}_8^{(5)} = (2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 3\mathbf{b}_3)/4$			$\varphi_8^{(5)} = 5\pi/4$
		$\mathbf{k}_8^{(6)} = -\mathbf{k}_8^{(5)}$			$\varphi_8^{(6)} = -5\pi/4$
		$\mathbf{k}_4^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3$	$m_4 = 12$	$\gamma_4 = 1/16$	$\varphi_4^{(1)} = \pi$
		$\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}$			$\varphi_4^{(2)} = -\pi$
		$\mathbf{k}_4^{(3)} = (\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1)/4$			$\varphi_4^{(3)} = \pi/2$
		$\mathbf{k}_4^{(4)} = -\mathbf{k}_4^{(3)}$			$\varphi_4^{(4)} = -\pi/2$
		$\mathbf{k}_4^{(5)} = (\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_1)/4$			$\varphi_4^{(5)} = \pi$
		$\mathbf{k}_4^{(6)} = -\mathbf{k}_4^{(5)}$			$\varphi_4^{(6)} = -\pi$
		$\mathbf{k}_4^{(7)} = (\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/3$			$\varphi_4^{(7)} = 3\pi/2$
		$\mathbf{k}_4^{(8)} = -\mathbf{k}_4^{(7)}$			$\varphi_4^{(8)} = -3\pi/2$
		$\mathbf{k}_4^{(9)} = (2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/4$			$\varphi_4^{(9)} = \pi$
		$\mathbf{k}_4^{(10)} = -\mathbf{k}_4^{(9)}$			$\varphi_4^{(10)} = -\pi$
		$\mathbf{k}_4^{(11)} = (\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_2)/4$			$\varphi_4^{(11)} = \pi/2$
		$\mathbf{k}_4^{(12)} = -\mathbf{k}_4^{(11)}$			$\varphi_4^{(12)} = -\pi/2$

**Кубическая сверхструктура  $M_8X_7$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ).** Кубическая (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) элементарная ячейка сверхструктуры  $M_8X_7$  показана на рис. 5.33. Векторы транс-

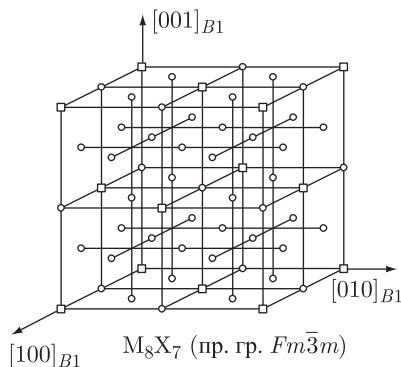


Рис. 5.33. Положение кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_8X_7$  в решетке со структурой  $B1$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\square$  — вакансии

ляции этой элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в идеальной упорядоченной кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуре  $M_8X_7$  приведены в табл. 5.16.

Таблица 5.16. Кубическая (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  ( $O_h^5$ )) сверхструктура  $M_8X_7$ :  $\mathbf{a}_1 = \langle 200 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{a}_2 = \langle 020 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{a}_3 = \langle 002 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_I, y_I, z_I)$
		$x/a_1$	$y/a_2$	$z/a_3$	
X 1 (вакансия)	$4(a)$	0	0	0	$n_1 = y - 3\eta_{10}/8 - \eta_9/2$
X 2	$4(b)$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$n_2 = y - 3\eta_{10}/8 + \eta_9/2$
X 3	$24(d)$	0	$1/4$	$1/4$	$n_2 = y + \eta_{10}/8$
M 1	$8(c)$	$1/4$	$1/4$	$1/4$	
M 2	$24(e)$	$1/4$	0	0	

Канал фазового перехода, связанный с образованием этой сверхструктуры, включает все лучи звезд  $\{\mathbf{k}_{10}\}$  и  $\{\mathbf{k}_9\}$  (табл. 5.15).

Функция распределения атомов внедрения в упорядоченной кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) фазе типа  $M_8X_7$  имеет вид

$$n(x_I, y_I, z_I) = y - (\eta_{10}/8)(\cos 2\pi x_I + \cos 2\pi y_I + \cos 2\pi z_I) - (\eta_9/8)\{\cos[\pi(x_I + y_I + z_I)] + \cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] + \cos[\pi(x_I + y_I - z_I)] + \cos[\pi(-x_I + y_I + z_I)]\}. \quad (5.77)$$

Значения параметров  $m_s$ ,  $\gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  приведены в табл. 5.15. Эта же функция распределения (5.77) описывает кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) сверхструктуру замещения  $A_7B$  (типа  $Pt_7Cu$ ). Для полностью упорядоченной кубической фазы  $M_8X_7$  величина  $y_{st} = 7/8$ .

Функция распределения (5.77) зависит от двух параметров дальнего порядка; значения этой функции распределения на узлах, принадлежащих разным позициям неметаллической подрешетки, приведены в табл. 5.16.



В идеальной полностью упорядоченной кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуре  $M_8X_7$  три четверти всех атомов металла находятся в позиции  $M_1^0$  и одна четверть — в позиции  $M_0^4$  (рис. 5.34).

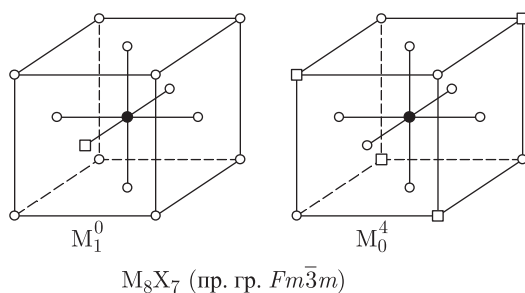


Рис. 5.34. В идеальной полностью упорядоченной кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуре  $M_8X_7$  три четверти всех атомов металла находятся в позиции  $M_1^0$  и одна четверть — в позиции  $M_0^4$ .  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

**Кубическая сверхструктура  $M_8X_7$  (пр. гр.  $P4_332$ ).** Элементарная ячейка этой сверхструктуры (рис. 5.35) имеет такие же векторы трансляции, как и предыдущая

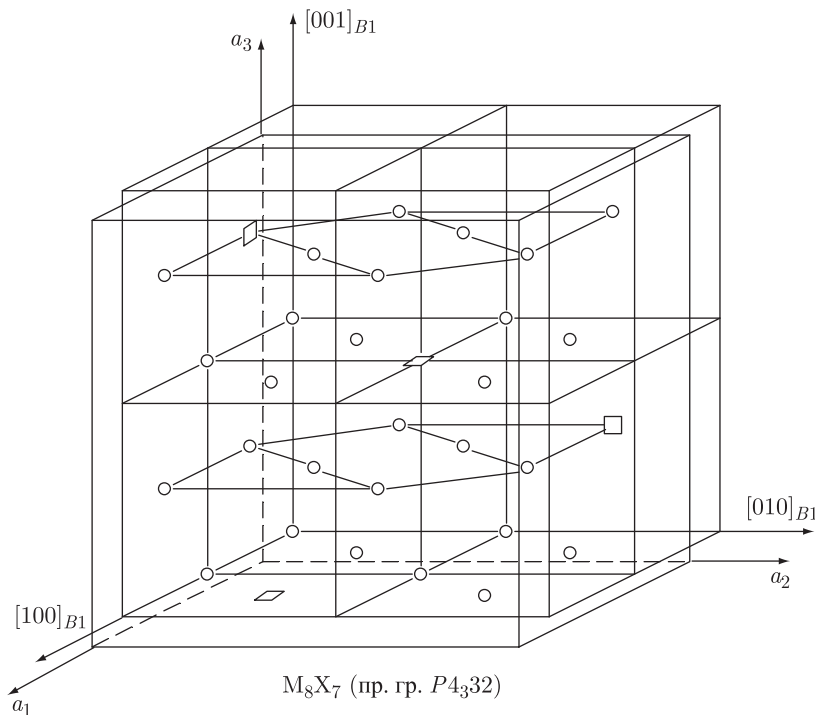


Рис. 5.35. Положение кубической (пр. гр.  $P4_332$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $M_8X_7$  в решетке со структурой  $B1$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\square$  — вакансия

сверхструктура  $M_8X_7$ , но относительное положение занятых и вакантных узлов в этих кубических упорядоченных фазах  $M_8X_7$  различно (табл. 5.16 и 5.17).

Таблица 5.17. Кубическая (пр. гр.  $P4_332(O^6)$ ) сверхструктура  $M_8X_7$ :  $\mathbf{a}_1 = \langle 200 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{a}_2 = \langle 020 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{a}_3 = \langle 002 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_1$	$y/a_2$	$z/a_3$	
X 1 (вакансия)	4(b)	5/8	5/8	5/8	$n_1 = y - \eta_9/8 - 3\eta_8/8 - 3\eta_4/8$
X 2	4(a)	1/8	1/8	1/8	$n_2 = y + \eta_9/8 + 3\eta_8/8 - 3\eta_4/8$
X 3	12(d)	1/8	5/8	5/8	$n_3 = y + \eta_9/8 - \eta_8/8 + \eta_4/8$
X 4	12(d)	1/8	3/8	7/8	$n_4 = y - \eta_9/8 + \eta_8/8 + \eta_4/8$
M 1	8(c)	3/8	3/8	3/8	
M 2	24(e)	1/8	3/8	1/8	

Упорядоченная кубическая (пр. гр.  $P4_332$ ) фаза типа  $M_8X_7$  экспериментально наблюдалась собственно в карбиде ванадия  $VC_y$  [33–38], а также в дисперсных выделениях карбида ванадия из чугуна [25].

Кубическая (пр. гр.  $P4_332$ ) сверхструктура  $M_8X_7$  образуется по каналу перехода, включающему все лучи трех звезд  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_8\}$  и  $\{\mathbf{k}_4\}$  (с  $\mu_4 = 1/4$ ) (табл. 5.15).

Расчет показал, что функция распределения, описывающая обсуждаемую сверхструктуру, зависит от трех параметров дальнего порядка:

$$\begin{aligned}
 n(x_1, y_1, z_1) = & y - (\eta_9/16)\{\cos[\pi(x_1 + y_1 + z_1)] - \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] - \\
 & - \cos[\pi(x_1 + y_1 - z_1)] - \cos[\pi(-x_1 + y_1 + z_1)]\} - \\
 & - (\eta_8/8)\{-\cos[\pi(2x_1 + z_1)] + \sin[\pi(2x_1 + z_1)] - \cos[\pi(y_1 + 2z_1)] + \\
 & + \sin[\pi(y_1 + 2z_1)] - \cos[\pi(x_1 + 2y_1)] + \sin[\pi(x_1 + 2y_1)]\} - \\
 & - (\eta_4/8)\{\cos[\pi(x_1 + y_1)] + \cos[\pi(x_1 + z_1)] + \cos[\pi(y_1 + z_1)] + \\
 & + \sin[\pi(x_1 - y_1)] - \sin[\pi(x_1 - z_1)] + \sin[\pi(y_1 - z_1)]\}. \quad (5.78)
 \end{aligned}$$

Значения параметров  $m_s$ ,  $\gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  этой функции приведены в табл. 5.15. Как и в предыдущем случае,  $y_{st} = 7/8$ . Эта же функция (5.78) описывает распределения атомов сорта А в кубической (пр. гр.  $P4_332$ ) сверхструктуре замещения  $A_7B$ .

При рассматриваемом упорядочении неметаллическая подрешетка неупорядоченного нестехиометрического соединения  $MX_y$  разбивается на четыре неэквивалентные подрешетки. Вероятности заполнения узлов этих подрешеток атомами внедрения X (значения функции распределения (5.78)) приведены в табл. 5.17.

В идеальной упорядоченной кубической (пр. гр.  $P4_332$ ) фазе  $M_8X_7$  три четверти всех атомов металла находится в позиции  $M_1^1$ , а остальные — в позиции  $M_0^1$  (рис. 5.36).

**Дифракционные спектры сверхструктур типа  $M_8X_7$ .** В соответствии с формулами (5.44) и (5.51) и значениями параметров  $m_s$  и  $\gamma_s$  (табл. 5.15) интенсивность сверхструктурных отражений на дифракционном спектре поликристаллической кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) упорядоченной фазы  $M_8X_7$  описывается формулой

$$I_{\text{sup}}(q) = f_X^2 N^2 \sum_{\mathbf{H}} \left[ (3\eta_{10}^2/64)P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_{10}^{(j)}|) + (\eta_9^2/16)P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_9^{(j)}|) \right]. \quad (5.79)$$

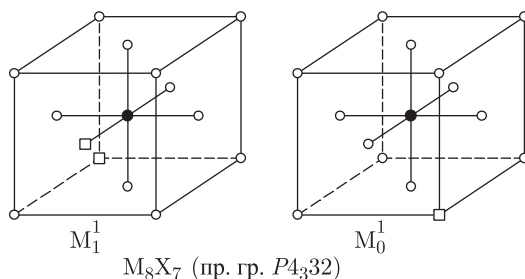


Рис. 5.36. В идеальной полностью упорядоченной кубической (пр. гр.  $P4_32$ ) структуре  $M_8X_7$  три четверти всех атомов металла находится в позиции  $M_1^1$  и одна четверть — в позиции  $M_0^1$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\bullet$  — атом металла,  $\square$  — вакансия

Для идеальной кубической (пр. гр.  $P4_32$ ) поликристаллической упорядоченной фазы  $M_8X_7$  интенсивность дифракционных сверхструктурных отражений равна

$$I_{\text{sup}}(q) = f_X^2 N^2 \sum_{\mathbf{H}} \left[ (\eta_9^2/64) P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_9^{(j)}|) + \right. \\ \left. + (3\eta_8^2/64) P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_8^{(j)}|) + (3\eta_4^2/64) P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_4^{(j)}|) \right]. \quad (5.80)$$

Рассчитанные дифракционные спектры сверхструктур типа  $M_8X_7$  показаны на рис. 5.37.

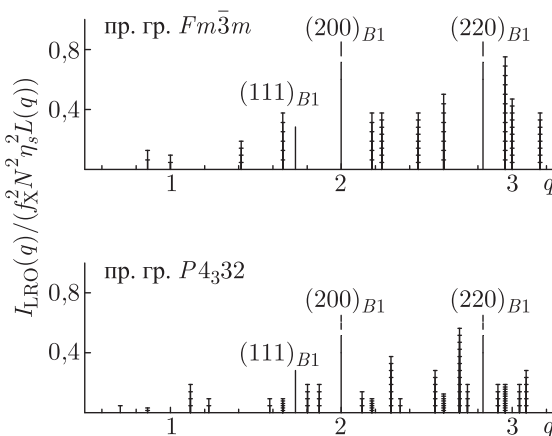


Рис. 5.37. Теоретические дифракционные спектры идеальных сверхструктур типа  $M_8X_7$ , построенные в зависимости от модуля приведенного дифракционного вектора  $q = (2a_{B1} \sin \theta)/\lambda$ . Интенсивность отражений рассчитана для отношения атомных факторов рассеяния  $f_M/f_X = 1,065$ , характерного для нейтронографических спектров. Число единичных отрезков на вертикальных линиях, изображающих интенсивности сверхструктурных отражений, равно фактору повторяемости соответствующего единичного отражения. Интенсивности сверхструктурных отражений и структурного отражения  $(111)_{B1}$  показаны в одном масштабе

## § 5.5. Сверхструктуры кубического монооксида титана $\text{TiO}_y$

На фазовой диаграмме системы  $\text{Ti-O}$  отмечают от 19 до 27 различных фаз и соединений [39–41], причем реальность существования некоторых из них надежно не установлена. Самым интересным соединением системы  $\text{Ti-O}$  является монооксид титана  $\text{TiO}_y$  с базисной кубической структурой типа  $B1$ . Сведения о структуре его упорядоченных фаз, за исключением моноклинной (пр. гр.  $C2/m(A12m/1)$ ) фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  [42–48] ограничены и часто противоречивы. Наиболее полное описание ее структуры дано в работах [47, 48]. Удовлетворительно описана также структура упорядоченной тетрагональной фазы, соответствующей монооксиду с номинальным составом  $\text{TiO}_{1.25}$  [46].

### 5.5.1. Сверхструктура $\text{Ti}_5\text{O}_5$

Элементарная ячейка моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ , образующейся в монооксиде титана  $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z$ , содержащем вакансии в подрешетках титана и кислорода одновременно, показана на рис. 5.38.

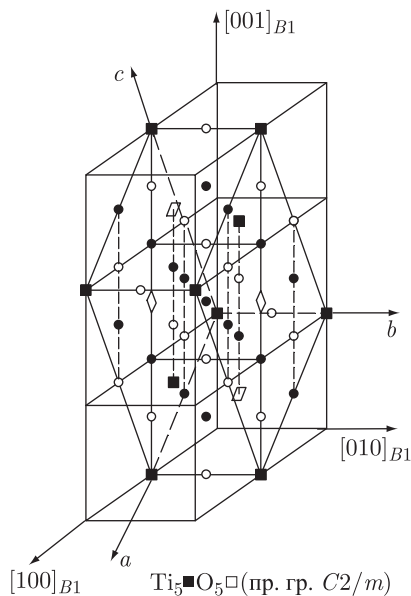


Рис. 5.38. Положение моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  в решетке со структурой  $B1$  ( $\text{NaCl}$ ) [47, 48]:  $\circ$  — атом кислорода,  $\bullet$  — атом титана,  $\square$  — кислородная вакансия,  $\blacksquare$  — титановая вакансия

Векторы трансляции и координаты атомов и вакансий для этой элементарной ячейки приведены в табл. 5.18.

Сверхструктура  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  образуется по каналу перехода, включающему пять векторов: луч  $\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$  звезды  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ , два луча  $\mathbf{k}_4^{(5)} = (\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/3$  и  $\mathbf{k}_4^{(6)} = -\mathbf{k}_4^{(5)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$  с текущим параметром  $\mu_4 = 1/3$  и два луча  $\mathbf{k}_1^{(7)} = \mu_1^{(1)}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) - \mu_1^{(2)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$  и  $\mathbf{k}_1^{(8)} = -\mathbf{k}_1^{(7)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_1\}$  с текущими параметрами  $\mu_1^{(1)} = 1/3$  и  $\mu_1^{(2)} = 1/6$ .

Таблица 5.18. Моноклинная (пр. гр.  $C2/m(C_{2h}^3)$ ) сверхструктура  $Ti_5O_5$  ( $Ti_5\blacksquare_1O_5\square_1$ ) монооксида  $Ti_xO_z$ :  $\mathbf{a}_m = \langle 10\bar{1} \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_m = \langle 010 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_m = \langle 102 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения $n_{Ti}(x_I, y_I, z_I)$ и $n_O(x_I, y_I, z_I)$
		$x/a_m$	$y/b_m$	$z/c_m$	
Ti 1 (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	$n_{3(Ti)} = x - \eta_{10}/6 + \eta_4/6 + \eta_1/6$
O 1 (вакансия $\square$ )	2(c)	1/2	0	1/2	$n_{1(O)} = z - \eta_{10}/6 - \eta_4/3 - \eta_1/3$
O 2	2(b)	0	1/2	0	$n_{2(O)} = z + \eta_{10}/6 - \eta_4/3 + \eta_1/3$
O 3	4(i)	1/3	0	1/6	$n_{4(O)} = z + \eta_{10}/6 + \eta_4/6 - \eta_1/6$
O 4	4(i)	1/6	0	5/6	$n_{3(O)} = z - \eta_{10}/6 + \eta_4/6 + \eta_1/6$

Выполненный расчет [47, 48] показал, что функция распределения атомов титана в моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуре монооксида титана  $Ti_xO_z$  имеет вид

$$n_{Ti}(x_I, y_I, z_I) = x - (\eta_{10}/6) \cos 2\pi z_I - (\eta_4/3) \cos[4\pi(x_I + z_I)/3] - (\eta_1/3) \cos[2\pi(2x_I - z_I)/3], \quad (5.81)$$

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  $Ti_xO_z$  описывается функцией

$$n_O(x_I, y_I, z_I) = z + (\eta_{10}/6) \cos 2\pi z_I - (\eta_4/3) \cos[4\pi(x_I + z_I)/3] + (\eta_1/3) \cos[2\pi(2x_I - z_I)/3] \quad (5.82)$$

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

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 (5.77) и (5.78), 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  $Ti_5O_5$  ( $Ti_5\blacksquare_1O_5\square_1$ ).

На всех узлах металлической подрешетки упорядоченного монооксида титана функция распределения (5.81) атомов титана принимает четыре разных значения  $n_{1(Ti)}$ ,  $n_{2(Ti)}$ ,  $n_{3(Ti)}$  и  $n_{4(Ti)}$ ; функция распределения (5.82) атомов кислорода принимает четыре подобные значения на узлах неметаллической подрешетки (табл. 5.18). 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.

Согласно работе [48], в моноклинной сверхструктуре  $Ti_5O_5$  имеются четыре типа позиций узлов металлической подрешетки (рис. 5.39). Любой вакантный узел

металлической подрешетки не имеет кислородных вакансий в первой координационной сфере и вакансий титана во второй координационной сфере; в третьей координационной сфере содержится четыре кислородные вакансии (рис. 5.39). Такой тип окружения можно обозначить как  $M_{0/0}^4$  (первая цифра подстрочного индекса указывает число неметаллических вакансий в первой координационной сфере, вторая цифра — число металлических вакансий во второй координационной сфере, надстрочный индекс соответствует числу неметаллических вакансий в третьей координационной сфере). Узлы металлической подрешетки, занятые атомами титана, имеют окружение  $M_{2/2}^0$ ,  $M_{1/3}^0$  и  $M_{1/2}^2$ . Шестая часть всех узлов металлической подрешетки имеет окружение  $M_{0/0}^4$ , шестая часть имеет окружение  $M_{2/2}^0$ , третья часть узлов находится в окружении  $M_{1/3}^0$  и треть всех металлических узлов имеет окружение  $M_{1/2}^2$ . Заметим, что все типы окружения инвариантны относительно замены узлов металлической подрешетки на узлы неметаллической подрешетки, поскольку эти подрешетки идеальной упорядоченной моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) фазы  $Ti_5O_5$  одинаковы по структуре, но смещены друг относительно друга на  $\{1/2 \ 1/2 \ 0\}$  в координатах обсуждаемой сверхструктуры.

При расчете интенсивности сверхструктурных отражений фазы  $Ti_5O_5$  необходимо учитывать, что подрешетки сверхструктурных отражений для лучей звезд  $\{k_{10}\}$ ,  $\{k_4\}$  и  $\{k_1\}$  от металлической и неметаллической подрешеток попарно совпадают между

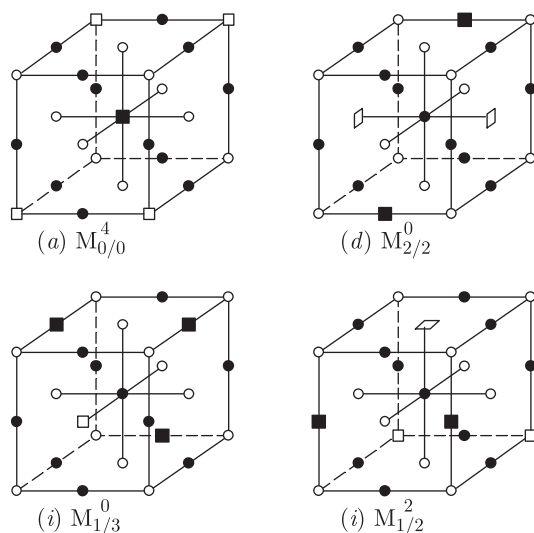


Рис. 5.39. В идеальной полностью упорядоченной моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) структуре  $Ti_5O_5$  шестая часть всех узлов металлической подрешетки имеет окружение  $M_{0/0}^4$ , шестая часть имеет окружение  $M_{2/2}^0$ , треть узлов находится в окружении  $M_{1/3}^0$  и треть всех металлических узлов имеет окружение  $M_{1/2}^2$  (первая цифра подстрочного индекса указывает число неметаллических вакансий в первой координационной сфере, вторая цифра - число металлических вакансий во второй координационной сфере, надстрочный индекс соответствует числу неметаллических вакансий в третьей координационной сфере) [48]. Все типы окружения инвариантны относительно замены узлов металлической подрешетки на узлы неметаллической подрешетки. (a), (d), (i) — типы позиций атомов титана;  $\circ$  — атом кислорода,  $\bullet$  — атом титана,  $\square$  — кислородная вакансия,  $\blacksquare$  — титановая вакансия

собой. В связи с этим интенсивность сверхструктурного отражения зависит от разности фазовых сдвигов концентрационных волн металлических и неметаллических атомов, а также от индексов  $(hkl)$  структурного узла  $\mathbf{H}$ , вблизи которого образуется сверхструктурное отражение. Например, функция, описывающая интенсивность сверхструктурных отражений от звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$ , имеет следующий общий вид:

$$I(\{\mathbf{k}_4\}, \mathbf{H}) = N^2 m_4 \gamma_4^2 \sum_{\mathbf{H}} \left\{ f_{\text{Ti}} \eta_4^{(\text{Ti})} + [\cos(\varphi_4^{1(\text{Ti})} - \varphi_4^{1(\text{O})})] (-1)^{(h+k+l)} f_{\text{O}} \eta_4^{(\text{O})} \right\}^2 P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_4^{(j)}|).$$

Аналогично можно записать вклады в интенсивность дифракционного спектра, обусловленные звездами  $\{\mathbf{k}_{10}\}$  и  $\{\mathbf{k}_1\}$ . С учетом конкретных значений  $m_s$ ,  $\gamma_s$  и  $\varphi_s$ , соответствующих звездам  $\{\mathbf{k}_s\}$ , с одной стороны, и подрешеткам титана и кислорода, с другой стороны, интенсивность сверхструктурных отражений на дифракционном спектре поликристаллической упорядоченной моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  описывается формулой

$$I_{\text{sup}}(q) = N^2 \sum_{\mathbf{H}} \left\{ [(f_{\text{Ti}} \eta_{10}^{(\text{Ti})} - (-1)^{(h+k+l)} f_{\text{O}} \eta_{10}^{(\text{O})})^2 / 36] P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_{10}^{(j)}|) + [(f_{\text{Ti}} \eta_4^{(\text{Ti})} + (-1)^{(h+k+l)} f_{\text{O}} \eta_4^{(\text{O})})^2 / 18] P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_4^{(j)}|) + [(f_{\text{Ti}} \eta_1^{(\text{Ti})} - (-1)^{(h+k+l)} f_{\text{O}} \eta_1^{(\text{O})})^2 / 18] P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_1^{(j)}|) \right\}, \quad (5.83)$$

предложенной А. А. Ремпелем в работах [50, 51]. Рассчитанный им дифракционный спектр идеальной моноклинной сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  показан на рис. 5.40.

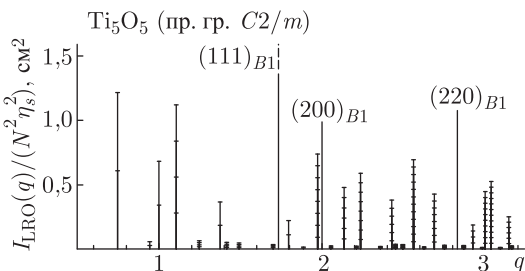


Рис. 5.40. Теоретический дифракционный нейтронографический спектр идеальной моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  [50, 51], построенный с учетом атомных факторов рассеяния  $f_{\text{Ti}} = -0,33 \cdot 10^{-12}$  и  $f_{\text{O}} = 0,575 \cdot 10^{-12}$  см и фактора Лоренца  $L(q) = [\sin \theta \sin 2\theta]^{-1}$ , где  $\theta = \arcsin(q\lambda/2a_{B1})$ ,  $\lambda = 0,154$  нм,  $a_{B1} = 0,4176$  нм,  $q = (2a_{B1} \sin \theta)/\lambda$  — модуль приведенного дифракционного вектора. Число единичных отрезков на вертикальных линиях, изображающих интенсивности сверхструктурных отражений, равно фактору повторяемости соответствующего единичного отражения. Интенсивности сверхструктурных отражений и структурных отражения  $(200)_{B1}$  и  $(220)_{B1}$  показаны в одном масштабе

### 5.5.2. Ромбические сверхструктуры $\text{Ti}_3\text{O}_2$ и $\text{Ti}_2\text{O}_3$

Модельный симметричный анализ ромбических (орторомбических) сверхструктур  $\text{Ti}_3\text{O}_2 \square$  и  $\text{Ti}_2 \blacksquare \text{O}_3$  кубического монооксида титана  $\text{TiO}_y$  выполнен в работе [49].



Согласно работе [44], орторомбическая фаза номинального состава  $\text{TiO}_{1,20}$  образуется на основе неупорядоченной кубической фазы  $\text{TiO}_y$  со структурой  $B1$  в области  $\text{TiO}_{1,00}$ – $\text{TiO}_{1,50}$  и принадлежит пространственной группе  $Immm$ ,  $Im2$  или  $I222$ . Реальный состав монооксида неизвестен, так как в работе [44] нет сведений о концентрации структурных вакансий в подрешетках титана и кислорода. Кроме того, верхней границей области гомогенности кубического монооксида  $\text{TiO}_y$  является  $\text{TiO}_{1,28}$ , а не  $\text{TiO}_{1,50}$ . В работе [43] предполагается, что в элементарной ячейке помимо одной вакансии размещаются пять атомов титана и шесть атомов кислорода. Но на узлах орторомбической элементарной ячейки нельзя упорядоченно разместить нечетное число атомов, так как в ней нет позиций с кратностью 1 (наименьшая кратность позиций равна 2). Для того, чтобы согласовать симметрию и состав возможной упорядоченной фазы, автор [44] предположил, что в ромбической фазе  $\text{TiO}_{1,20}$  ( $\text{Ti}_5\text{O}_6 \equiv \text{Ti}_{2,5}\text{O}_3$ ) один из атомов титана статистически (с вероятностью 0,5) занимает два узла двухкратной позиции, т.е. фактически речь идет не о самостоятельной сверхструктуре  $\text{Ti}_5\text{O}_6$ , имеющей собственную симметрию, а о некотором конкретном составе сверхструктуры типа  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$ ).

В работах [42, 43, 46] появление орторомбической сверхструктуры с пространственной группой  $Immm$  или  $I222$  наблюдали в области  $\text{TiO}_{0,7}$ – $\text{TiO}_{0,9}$  (реальный состав монооксидов неизвестен). Авторы работы [46] предположили, что в [42–44, 46] наблюдали одну и ту же орторомбическую фазу, в которой (в зависимости от содержания кислорода в  $\text{TiO}_y$ ) структурные вакансии подрешетки титана и же структурные вакансии подрешетки кислорода упорядочены частично, а структурные вакансии другой подрешетки распределены по узлам своей подрешетки неупорядоченно. Действительно, автор [49] показал, что упорядочение монооксида титана  $\text{TiO}_y$  с  $y < 1,0$  и  $y > 1,0$  можно описать с помощью сверхструктуры, имеющей ромбическую симметрию и упорядоченное распределение атомов кислорода и кислородных вакансий (при  $y < 1,0$ ) или атомов титана и титановых вакансий (при  $y > 1,0$ ).

Выполненный [7, 50, 51] и представленный в предыдущих разделах симметричный анализ показал, что все известные сверхструктуры сильно нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  со структурой  $B1$  описываются формулой  $\text{M}_{2t}\text{X}_{2t-1}\blacksquare$  ( $t = 1, 1,5, 2, 3, 4$ ). Согласно работам [7, 50–52], в нестехиометрических соединениях  $\text{MX}_y$ , которые содержат вакансии в неметаллической подрешетке, термодинамически стабильны только сверхструктуры  $\text{M}_{2t}\text{X}_{2t-1}\blacksquare$ , где  $t = 1, 1,5$  и 3, т.е.  $\text{M}_2\text{X}\blacksquare$ ,  $\text{M}_3\text{X}_2\blacksquare$  и  $\text{M}_6\text{X}_5\blacksquare$ . В сильно нестехиометрических соединениях с вакансиями в двух подрешетках в принципе могут возникать все перечисленные сверхструктуры, инверсные к ним сверхструктуры  $\text{M}\blacksquare\text{X}_2$ ,  $\text{M}_2\blacksquare\text{X}_3$  и  $\text{M}_5\blacksquare\text{X}_6$  с упорядочением металлических вакансий и сверхструктуры с одновременным упорядочением вакансий в обеих подрешетках  $\text{M}_5\blacksquare\text{X}_5\blacksquare$  и  $\text{M}_2\blacksquare\text{X}_2\blacksquare$  ( $\text{M}_4\blacksquare_2\text{X}_4\blacksquare_2$ ). То, какого типа сверхструктуры возникают в конкретном нестехиометрическом соединении, в первую очередь зависит от ширины области гомогенности этого соединения. Например, в  $\text{TiO}_y$  образование сверхструктур типа  $\text{M}_2\text{X}\blacksquare$  и  $\text{M}\blacksquare\text{X}_2$  невозможно, так как они находятся далеко за границами области гомогенности монооксида  $\text{TiO}_y$ . Сверхструктура  $\text{M}_2\blacksquare\text{X}_2\blacksquare$  содержит по 33 ат. % вакансий в каждой подрешетке и образование ее в  $\text{TiO}_y$  также невозможно, так как в монооксиде  $\text{TiO}$  эквиатомного состава концентрация структурных вакансий в каждой подрешетке не превышает 17 ат. % [47, 48]. Сверхструктуры типа  $\text{M}_6\text{X}_5\blacksquare$  и  $\text{M}_5\blacksquare\text{X}_6$  не могут возникать в монооксиде титана, поскольку при соотношении атомов и вакансий в упорядочивающейся подрешетке 5/1 концентрация вакансий другого сорта в  $\text{TiO}_y$  уже приближается к 10 ат. %, т.е. настолько велика, что должно наблюдаться упорядочение в обеих подрешетках. Снова возникает вопрос: а как же быть с орторомбической сверхструктурой  $\text{Ti}_5\text{O}_6$  ( $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_6$ ), о которой сообщал Хилти [44]? Уже было отмечено, что предложенная им сверхструктура  $\text{Ti}_5\text{O}_6$  имеет ту же

самую симметрию, ту же самую ячейку Браве и то же самое распределение атомов по узлам кристаллической решетки, что орторомбическая сверхструктура  $M_2 \blacksquare X_3$ . Единственным не принципиальным отличием является то, что узлы металлической подрешетки, находящиеся в кристаллографических позициях  $2(c)$ , в идеальной сверхструктуре  $M_2 \blacksquare X_3$  (или  $M_4 \blacksquare_2 X_6$ , с учетом того, что на элементарную ячейку приходится две формульные единицы  $M_2 \blacksquare X_3$ ) вакантны, а в сверхструктуре  $Ti_5O_6$  на этих же двух узлах статистически (т.е. с вероятностью 0,5 на любом из них) находится один атом титана. Таким образом,  $Ti_5O_6$  и  $Ti_2 \blacksquare O_3$  ( $M_2 \blacksquare X_3$ ) отличаются только по составу, а не структуре и симметрии. Иначе говоря, это два разных состава одной и той же орторомбической упорядоченной фазы типа  $M_2 \blacksquare X_3$ .

Сверхструктура  $M_3X_2$  ( $M_3X_2 \square$ ) имеет стехиометрический состав, который является ближайшим к нижней границе области гомогенности монооксида титана  $TiO_{0,70} \equiv Ti_{0,97}O_{0,68}$ . Орторомбическая сверхструктура  $Ti_3O_2 \square$  этого типа принадлежит пространственной группе  $Immm$  и образуется по каналу перехода беспорядок–порядок, который включает два луча  $k_4^{(1)} = (b_1 + b_2 + 2b_3)/3$  и  $k_4^{(2)} = -k_4^{(1)}$  нелифшицевской звезды  $\{k_4\}$ , т.е.  $m_4 = 2$ . Для лучей звезды  $\{k_4\}$  текущий параметр  $\mu_4 = 1/3$ . Элементарная ячейка упорядоченной ромбической (пр. гр.  $Immm$ ) фазы  $Ti_3O_2 \square$  монооксида  $TiO_y$  с  $y < 1$  показана на рис. 5.41. Векторы трансляции элементарной

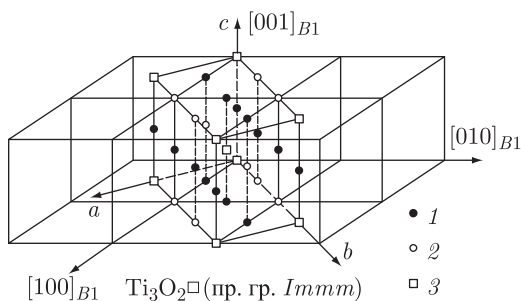


Рис. 5.41. Положение элементарной ячейки орторомбической (пр. гр.  $Immm$ ) сверхструктуры  $Ti_3O_2 \square$  в решетке монооксида титана  $Ti_xO_z$  ( $y \equiv z/x < 1$ ) со структурой  $B1$  [49]: 1 — узлы Ti-подрешетки, статистически (с вероятностью, равной  $x$ ) занятые атомами Ti; 2 — позиции  $4(g)$  подрешетки кислорода, полностью занятые атомами O; 3 — позиции  $2(a)$  подрешетки кислорода, с вероятностью  $n_{1(O)} = z - 2\eta_4^{(O)}/3 < 1$  занятые атомами O. Параметр дальнего порядка может меняться в интервале  $3(1 - z) \geq \eta_4^{(O)} \geq 0$ . Кислородные вакансии сосредоточены в каждой третьей плоскости  $(110)_{B1}$  базисной кубической решетки и для  $TiO_y$  ( $1 > y > 2/3$ ) неупорядоченно размещены на узлах этих плоскостей

ячейки и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 5.19.

Рассчитанная [49] функция распределения атомов O по узлам кислородной подрешетки орторомбической сверхструктуры  $Ti_3O_2 \square$  ( $t = 1,5$ ) монооксида  $Ti_xO_z$  имеет вид

$$n_O(x_I, y_I, z_I) = z - (2\eta_4^{(O)}/3) \{ \cos[4\pi(x_I + y_I)/3] \}, \quad (5.84)$$

где  $\eta_4^{(O)}$  — параметр дальнего порядка, соответствующий звезде  $\{k_4\}$ . Максимальное значение параметра дальнего порядка зависит от состава монооксида  $Ti_xO_z$ . При упорядочении в кислородной подрешетке монооксида, в котором  $1 > y \equiv z/x > (2t - 1)/2t$ ,

$$\eta_4^{(O) \max}(z) = 2t(1 - z) \equiv 3(1 - z), \quad \text{при } t = 1,5. \quad (5.85)$$

Таблица 5.19. Орторомбическая (пр. гр.  $Immm(D_{2h}^{25})$ ) сверхструктура  $\text{Ti}_3\text{O}_2\Box$  монооксида  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  ( $y \equiv z/x < 1$ ):  $\mathbf{a}_{rh} = 1/2 \langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_{rh} = 3/2 \langle 110 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_{rh} = \langle 001 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения $n_O(x_1, y_1, z_1)$ и $n_{Ti}(x_1, y_1, z_1)$
		$x/a_{rh}$	$y/b_{rh}$	$z/c_{rh}$	
O 1 (вакансия $\Box$ )	2(a)	0	0	0	$n_{1(O)} = z - 2\eta_4^{(O)}/3$
O 2	4(g)	0	1/3	0	$n_{2(O)} = z + \eta_4^{(O)}/3$
Ti1	2(c)	1/2	1/2	0	$n_{Ti} = x$
Ti2	4(h)	0	2/3	1/2	$n_{Ti} = x$

Таким образом, даже на нижней границе области гомогенности монооксида  $\text{TiO}_y$  ( $y = 0,70$ ,  $z = 0,68$ ) максимальное значение параметра дальнего порядка в упорядоченной фазе не может превышать 0,96, а для монооксида  $\text{TiO}_{0,90} \equiv \text{Ti}_{0,895}\text{O}_{0,805}$  — не превышает 0,59.

На узлах кислородной подрешетки функция распределения (5.84) принимает два значения:  $n_{1(O)}$  на позициях 2(a) и  $n_{2(O)}$  на позициях 4(g) (см. табл. 5.19). Легко видеть, что для  $1 > z > (2t - 1)/2t$  значение  $n_{2(O)}$  всегда равно 1, а значение  $z \geq n_{1(O)} \geq 3z - 2$  всегда меньше единицы. Это означает, что в упорядоченной орторомбической фазе монооксида  $\text{TiO}_y$  ( $y < 1$ ) атомы кислорода занимают все позиции 4(g), тогда как позиции 2(a) вакантны с вероятностью  $P = 1 - n_{1(O)}$  (или, что то же самое, статистически заняты атомами O с вероятностью  $n_{1(O)}$ ). В орторомбической сверхструктуре  $\text{Ti}_3\text{O}_2\Box$  монооксида  $\text{TiO}_y$  ( $y < 1$ ) кислородные вакансии сосредоточены в каждой третьей плоскости  $(110)_{B1}$  базисной кубической структуры, а в этих плоскостях они распределены случайным образом (рис. 5.41). Действительно, стехиометрический состав идеальной сверхструктуры  $\text{Ti}_3\text{O}_2$  лежит за пределами области гомогенности монооксида  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  и потому для реального монооксида титана  $n_{1(O)} > 0$ .

Упорядоченную орторомбическую фазу  $\text{Ti}_3\text{O}_2\Box$  нужно отличать от гексагональной (пр. гр.  $P6/mmm$ ) фазы  $\text{TiO}_{0,5}$  (или  $\text{Ti}_3\text{O}_2$ ) [53], которая не является упорядоченной фазой кубического монооксида  $\text{TiO}_y$ . Заметим, что стехиометрический состав  $\text{Ti}_3\text{O}_2\Box$  упорядоченной орторомбической фазы не входит в область гомогенности кубического монооксида титана и поэтому не реализуется. Образуется только частично упорядоченная орторомбическая фаза типа  $\text{Ti}_3\text{O}_2\Box$ . Интересный случай упорядоченной орторомбической фазы — упорядочение типа  $\text{Ti}_3\text{O}_2\Box$  в монооксиде  $\text{TiO}_{0,95}$  ( $\text{Ti}_{0,877}\text{O}_{0,833}$ ). Если параметр дальнего порядка в  $\text{Ti}_{0,877}\text{O}_{0,833}$  равен 0,5, то атомы кислорода O и кислородные вакансии  $\Box$  с одинаковой вероятностью 0,5 размещаются на позициях 2(a) и состав частично упорядоченного монооксида можно представить как  $(\text{Ti}_{0,877}\blacksquare_{0,123})_6\text{O}_5\Box$ . По составу это очень похоже на сверхструктуру типа  $\text{M}_6\text{X}_5\Box$ , но является частным случаем сверхструктуры  $\text{Ti}_3\text{O}_2\Box$ . Как подтверждение можно рассмотреть дифрактограммы упорядоченных монооксидов.

На рис. 5.42 показаны рассчитанные [49] рентгенограммы монооксидов  $\text{Ti}_{0,968}\text{O}_{0,678}$  ( $\text{TiO}_{0,70}$ ) и  $\text{Ti}_{0,877}\text{O}_{0,833}$  ( $\text{TiO}_{0,95}$ ), упорядоченных по орторомбическому (пр. гр.  $Immm$ ) типу  $\text{Ti}_3\text{O}_2\Box$ ; параметр дальнего порядка равен 0,966 и 0,50, соответственно. На рентгенограмме упорядоченного монооксида  $\text{Ti}_{0,877}\text{O}_{0,833}$ , состав которого можно записать как  $(\text{Ti}_{0,877}\blacksquare_{0,123})_6\text{O}_5\Box$ , присутствуют только сверхструктурные отражения ромбической фазы; отражения в углах  $2\theta = 18,4^\circ$ ,  $20,9^\circ$  и другие, характерные для моноклинной или тригональной сверхструктур типа  $\text{M}_6\text{X}_5\Box$ , отсутствуют.

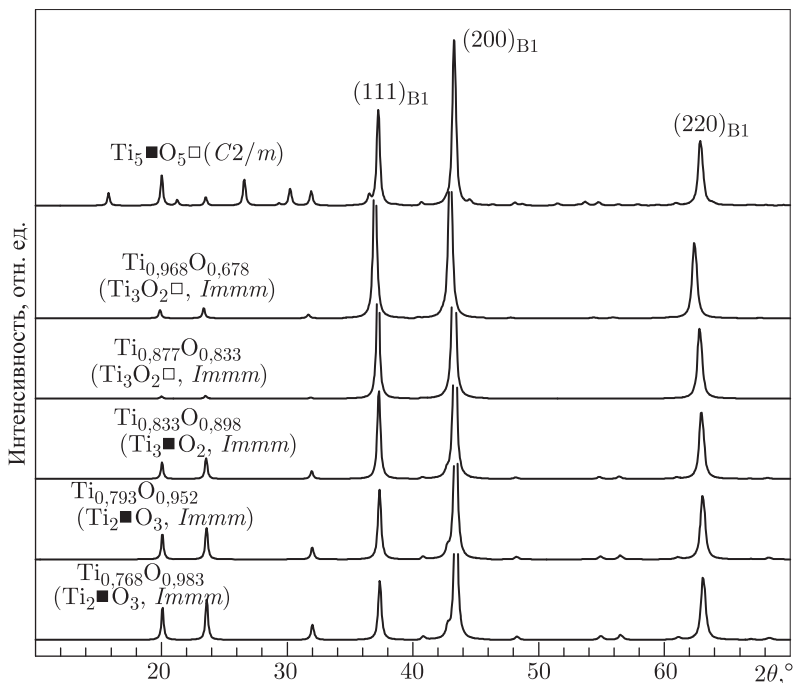


Рис. 5.42. Рассчитанные рентгенограммы монооксидов титана  $\text{Ti}_{0,968}\text{O}_{0,678}$  ( $\text{TiO}_{0,700}$ ) и  $\text{Ti}_{0,877}\text{O}_{0,833}$  ( $\text{TiO}_{0,950}$ ), упорядоченных по орторомбическому (пр. гр. *Immm*) типу  $\text{Ti}_3\text{O}_2$ , и монооксидов  $\text{Ti}_{0,833}\text{O}_{0,898}$  ( $\text{TiO}_{1,077}$ ),  $\text{Ti}_{0,793}\text{O}_{0,952}$  ( $\text{TiO}_{1,200}$ ) и  $\text{Ti}_{0,768}\text{O}_{0,983}$  ( $\text{TiO}_{1,280}$ ), упорядоченных по орторомбическому (пр. гр. *Immm*) типу  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  [49]. Параметр дальнего порядка  $\eta_4^{(O)}$  в монооксидах  $\text{Ti}_{0,968}\text{O}_{0,678}$  и  $\text{Ti}_{0,877}\text{O}_{0,833}$  равен 0,966 и 0,500, период неупорядоченной базисной решетки  $a_{B1}$  равен 0,4207 и 0,4184 нм, соответственно. Параметр дальнего порядка  $\eta_4^{(Ti)}$  в монооксидах  $\text{Ti}_{0,833}\text{O}_{0,898}$ ,  $\text{Ti}_{0,793}\text{O}_{0,952}$  и  $\text{Ti}_{0,768}\text{O}_{0,983}$  равен 0,500, 0,621 и 0,696, период базисной решетки  $a_{B1}$  равен 0,41755, 0,41698 и 0,41675 нм, соответственно. Рентгеновский дифракционный спектр монооксида  $\text{Ti}_{0,793}\text{O}_{0,952}$  ( $\text{TiO}_{1,200}$ ), упорядоченного по типу  $\text{Ti}_5\text{O}_6$ , такой же как показанная рентгенограмма этого же монооксида  $\text{Ti}_{0,793}\text{O}_{0,952}$ , упорядоченного по типу  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (имеется только небольшое различие в интенсивности отражений). Периоды трансляции ромбической элементарной ячейки  $a = a_{B1}/\sqrt{2}$ ,  $b = 3a_{B1}/\sqrt{2}$  и  $c = a_{B1}$ . Для сравнения показана рентгенограмма идеальной упорядоченной моноклинной (пр. гр. *C2/m*) фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_6$  ( $a_{B1} = 0,41804$  нм). Излучение  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ,  $u = v = 0,1$ ,  $w = 0,02$ ,  $U_{iso} = 0,01$

Рассмотрим теперь орторомбическую сверхструктуру  $\text{M}_2\text{X}_3$  с упорядочением металлических структурных вакансий и со статистическим распределением неметаллических вакансий. В монооксиде титана  $\text{TiO}_y$  такая сверхструктура может возникнуть, если  $y > 1$ . Упорядоченная орторомбическая фаза  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  стехиометрического состава не входит в область гомогенности кубического монооксида  $\text{TiO}_y$ , но является ближайшей к верхней границе области гомогенности. Упорядоченную фазу  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  следует отличать от тригональной фазы  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , которая не является упорядоченной фазой монооксида  $\text{TiO}_y$ . Канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок  $\text{TiO}_y$  ( $y > 1$ )  $\leftrightarrow$   $\text{Ti}_2\text{O}_3$  такой же, как для перехода  $\text{TiO}_y$  ( $y < 1$ )  $\leftrightarrow$   $\text{Ti}_3\text{O}_2$ .

Согласно работе [49] функция распределения атомов титана Ti по узлам под-решетки титана орторомбической сверхструктуры  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ti}_{2t-1}\text{O}_{2t}$ , где  $t = 1,5$ )

монооксида  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  имеет вид

$$n_{\text{Ti}}(x_1, y_1, z_1) = x - (2\eta_4^{(\text{Ti})}/3)\{\cos[4\pi(x_1 + y_1)/3]\}. \quad (5.86)$$

При упорядочении в металлической подрешетке монооксида титана  $\text{Ti}_x\text{O}_z$ , в котором  $1 > x > (2t - 1)/2t$  и  $y \equiv z/x > 1$ , максимальная величина параметра дальнего порядка равна

$$\eta_4^{(\text{Ti})\max}(x) = 2t(1 - x) \equiv 3(1 - x) \text{ при } t = 1,5. \quad (5.87)$$

На верхней границе области гомогенности монооксида  $\text{TiO}_y$  ( $y \approx 1,28$ ,  $x \approx 0,77$ ) максимальное значение параметра  $\eta_4^{(\text{Ti})}$  в упорядоченной фазе не превышает 0,70. При изменении состава от  $\text{TiO}_{1,28}$  до эквиатного монооксида  $\text{TiO}$  ( $\text{Ti}_{0,833}\text{O}_{0,833}$ ) максимальная величина параметра дальнего порядка уменьшается до 0,50.

Элементарная ячейка частично упорядоченной орторомбической (пр. гр.  $Immm$ ) фазы  $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$  монооксида  $\text{TiO}_y$  с  $y > 1$  показана на рис. 5.43. Эта ячейка является ин-

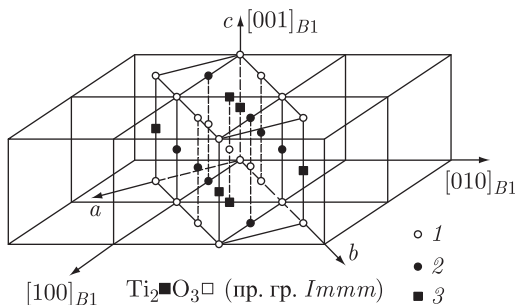


Рис. 5.43. Положение элементарной ячейки орторомбической (пр. гр.  $Immm$ ) сверхструктуры  $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$  монооксида  $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z$  ( $y \equiv z/x > 1$ ) в решетке со структурой  $B1$  [49]: 1 — узлы кислородной подрешетки, статистически (с вероятностью, равной  $z$ ) занятые атомами O; позиции  $4(h)$  металлической подрешетки, занятые атомами Ti; 3 — позиции  $2(c)$  металлической подрешетки, вакантные с вероятностью  $(1 - n_{1(\text{Ti})})$ . В сверхструктуре  $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$  монооксида  $\text{TiO}_y$  ( $y > 1$ ) вакантные узлы металлической подрешетки расположены в каждой третьей плоскости  $(110)_{B1}$  базисной кубической структуры; в  $\text{TiO}_y$  при  $y < 1,5$  на узлах этих плоскостей вакансии распределены неупорядоченно

версной по отношению к элементарной ячейке ромбической сверхструктуры  $\text{Ti}_3\text{O}_2\blacksquare$  (рис. 5.41) и может быть получена заменой узлов металлической подрешетки на узлы неметаллической подрешетки. Векторы трансляции и координаты атомов и вакансий в этой элементарной ячейке приведены в табл. 5.20.

На всех узлах металлической подрешетки функция распределения (5.86) принимает два значения:  $n_{1(\text{Ti})}$  на позициях  $2(c)$  и  $n_{2(\text{Ti})}$  на позициях  $4(h)$  (см. табл. 5.20). При максимальной степени дальнего порядка и, при условии  $1 > x > (2t - 1)/2t$ , значение  $n_{2(\text{Ti})}$  всегда равно 1, а значение  $x \geq n_{1(\text{Ti})} \geq 3x - 2$  и всегда меньше единицы. Это означает, что в упорядоченной ромбической фазе монооксида  $\text{TiO}_y$  ( $y > 1$ ) атомы Ti занимают все позиции  $4(h)$ , тогда как позиции  $2(c)$  вакантны с вероятностью  $P = 1 - n_{1(\text{Ti})}$  (или с вероятностью  $n_{1(\text{Ti})}$  заняты атомами титана). В сверхструктуре  $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$  монооксида  $\text{TiO}_y$  ( $y > 1$ ) металлические структурные вакансии расположены в каждой третьей плоскости  $(110)_{B1}$  базисной кубической структуры (рис. 5.43). Металлические вакансии на узлах этих плоскостей размещены неупорядоченно. Действительно, в реальном монооксиде титана  $\text{TiO}_y$  содержание кислорода  $y < 1,5$ ,

Таблица 5.20. Орторомбическая (пр. гр.  $Immm(D_{2h}^{25})$ ) сверхструктура  $Ti_2\blacksquare O_3$  монооксида  $Ti_xO_z (y \equiv z/x > 1)$ :  $\mathbf{a}_{rh} = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}0 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_{rh} = \frac{3}{2} \langle 110 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_{rh} = \langle 001 \rangle$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения $n_O(x_I, y_I, z_I)$ и $n_{Ti}(x_I, y_I, z_I)$
		$x/a_{rh}$	$y/b_{rh}$	$z/c_{rh}$	
O 1	2(a)	0	0	0	$n_O = z$
O 2	4(g)	0	1/3	0	$n_O = z$
Ti1 (вакансия $\blacksquare$ )	2(c)	1/2	1/2	0	$n_{1(Ti)} = x - 2\eta_4^{(Ti)}/3$
Ti2	4(h)	0	2/3	1/2	$n_{2(Ti)} = x + \eta_4^{(Ti)}/3$

поэтому при его упорядочении по типу  $Ti_2\blacksquare O_3$  вероятность  $n_{1(Ti)} > 0$ . Это значит, что в реальном монооксиде титана не все позиции 2(c) вакантны.

Рассмотрим частный случай орторомбической (пр. гр.  $Immm$ ) сверхструктуры  $Ti_2\blacksquare O_3$ , в которой вероятность обнаружения атомов титана на позициях 2(c) равна 1/2, а не нулю, как в идеальной сверхструктуре. Идеальная упорядоченная фаза  $Ti_2\blacksquare O_3$  имеет состав  $Ti_2O_3 (Ti_4O_6) \equiv TiO_{1,50}$ . Действительно, элементарная ячейка сверхструктуры типа  $Ti_2\blacksquare O_3$  включает две формульные единицы  $Ti_2\blacksquare O_3$ , т. е. 4 атома Ti в позициях 4(h), два вакантных узла в позициях 2(c) и шесть атомов кислорода, занимающих позиции 2(a) и 4(g) (см. табл. 5.20). Если на вакантных позициях 2(c) статистически разместить еще один атом Ti, то мы получим орторомбическую упорядоченную фазу типа  $Ti_2\blacksquare O_3$ , но имеющую состав  $Ti_5O_6 \equiv TiO_{1,20}$ , т. е. упорядоченную фазу монооксида титана, о возможности которой упоминал Хилти [44]. Поскольку в упорядоченной фазе  $Ti_5O_6 \equiv TiO_{1,20}$  типа  $Ti_2\blacksquare O_3$  вероятность обнаружения атомов титана на позициях 2(c) равна 1/2, а вероятность обнаружения атомов Ti на позициях 4(h) по-прежнему равна 1, то условия нормировки функции распределения на состав несколько меняются и функция распределения атомов титана в  $Ti_xO_z$  имеет вид

$$n_{Ti}(x_I, y_I, z_I) = x - (\eta_4^{(Ti)}/3) \{ \cos[4\pi(x_I + y_I)/3] \}, \quad (5.88)$$

немного отличающийся от функции (5.86). Для стехиометрического состава упорядоченной фазы  $Ti_5O_6$  параметр  $t = 3$ , поэтому при таком упорядочении в металлической подрешетке монооксида  $Ti_xO_z (z/x \equiv y > 1)$  максимальная величина параметра дальнего порядка равна

$$\eta_4^{(Ti) \max}(x) = \begin{cases} 2t(1-x) \equiv 6(1-x), & \text{если } x \geq (2t-1)/2t \equiv 5/6, \\ 2tx/(2t-1) \equiv 6x/5, & \text{если } x < (2t-1)/2t \equiv 5/6. \end{cases} \quad (5.89)$$

На всех узлах металлической подрешетки функция распределения (5.88) принимает два значения:  $n_{1(Ti)} = x - \eta_4^{(Ti)}/3$  на позициях 2(c) и  $n_{2(Ti)} = x + \eta_4^{(Ti)}/6$  на позициях 4(h).

На рис. 5.42 показаны рассчитанные [49] рентгенограммы монооксидов  $Ti_{0,833}O_{0,898} (TiO_{1,077})$ ,  $Ti_{0,793}O_{0,952} (TiO_{1,20})$  и  $Ti_{0,768}O_{0,983} (TiO_{1,28})$ , упорядоченных по орторомбическому (пр. гр.  $Immm$ ) типу  $Ti_2\blacksquare O_3$ ; параметр дальнего порядка  $\eta_4^{(Ti)}$  равен 0,500, 0,621 и 0,696, соответственно. На рентгенограмме упорядоченного монооксида  $Ti_{0,833}O_{0,898}$ , состав которого можно записать как  $Ti_5\blacksquare(O_{0,898}\square_{0,102})_6$ , присутствуют только сверхструктурные отражения ромбической фазы; рефлексы, характерные для моноклинной или тригональной сверхструктуры типа  $M_5\blacksquare X_6$ , отсутствуют. В монооксиде  $Ti_{0,793}O_{0,952} (TiO_{1,20})$  с упорядочением типа  $Ti_2\blacksquare O_3$



и максимальной степенью дальнего порядка  $\eta_4^{(\text{Ti})} = 0,621$  вероятности обнаружения атомов титана на позициях  $2(c)$  и  $4(h)$  равны 0,377 и 1,0, соответственно. В частном случае упорядочения монооксида титана  $\text{Ti}_{0,793}\text{O}_{0,952}$  ( $\text{TiO}_{1,20}$ ) по типу  $\text{Ti}_5\text{O}_6$  (функция распределения (5.88)) максимальное значение параметра дальнего порядка  $\eta_4^{(\text{Ti})}$  равно 0,952. Этому соответствуют вероятности обнаружения атомов титана на позициях  $2(c)$  и  $4(h)$ , равные 0,476 и 0,952. Ясно, что при одинаковых симметрии и распределении атомов по узлам решетки небольшое различие в заполнении одних и тех же позиций атомами титана мало влияет на общий вид рентгенограммы: разницу можно заметить только в соотношении интенсивностей отдельных отражений.

На рис. 5.42 для сравнения показана рентгенограмма идеальной упорядоченной моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) фазы  $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\blacksquare$ . Хорошо видно, что все сверхструктурные отражения ромбических фаз  $\text{Ti}_3\text{O}_2\blacksquare$  и  $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$  по положению совпадают с частью сверхструктурных отражений моноклинной фазы  $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\blacksquare$  (незначительное взаимное смещение отражений обусловлено разницей в периоде базисной решетки  $a_{B1}$  монооксидов разного состава). Причина совпадения проста. Канал перехода  $\text{TiO}_y \leftrightarrow \text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\blacksquare$ , помимо лучей звезд  $\{\mathbf{k}_{10}\}$  и  $\{\mathbf{k}_1\}$ , включает лучи звезд  $\{\mathbf{k}_4\}$  с параметром  $\mu_4 = 1/3$ . Лучи звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$ , образующие каналы перехода  $\text{TiO}_y$  ( $y < 1$ )  $\leftrightarrow \text{Ti}_3\text{O}_2\blacksquare$  и  $\text{TiO}_y$  ( $y > 1$ )  $\leftrightarrow \text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$ , имеют такой же по величине параметр  $\mu_4 = 1/3$  и, следовательно, такую же длину. Поэтому в дифракционном эксперименте на поликристалле отражения, связанные с волновыми векторами звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$ , совпадают. При исследовании упорядочения на поликристаллических образцах различить эти отражения можно только при наличии смещений. В дифракционном эксперименте на монокристалле ромбические и моноклинные отражения, обусловленные звездой  $\{\mathbf{k}_4\}$ , будут наблюдаться в разных местах. Действительно, авторы работы [46], изучавшие монооксид титана методом электронной дифракции, наблюдали одновременно отражения, соответствующие моноклинной и орторомбической фазам.

### 5.5.3. Тетрагональная сверхструктура $\text{Ti}_4\text{O}_5$

Элементарная ячейка упорядоченной тетрагональной (пр. гр.  $I4/m$ ) фазы  $\text{Ti}_4\blacksquare\text{O}_5$  монооксида  $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z$  с  $y \equiv z/x > 1$  показана на рис. 5.44. Такую фазу наблюдали

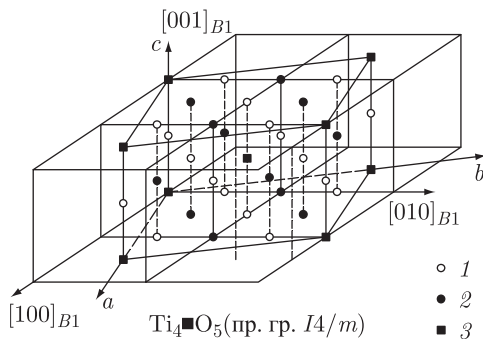


Рис. 5.44. Положение элементарной ячейки тетрагональной (пр. гр.  $I4/m$ ) сверхструктуры  $\text{Ti}_4\blacksquare\text{O}_5$  монооксида  $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z$  ( $y \equiv z/x > 1$ ) в решетке со структурой  $B1$ : 1 — узлы кислородной подрешетки, статистически (с вероятностью, равной  $z$ ) занятые атомами O; 2 — позиции  $8(h)$  металлической подрешетки, занятые атомами Ti; 3 — позиции  $2(a)$  металлической подрешетки, вакантные с вероятностью  $(1 - n_{1(\text{Ti})})$



в работе [46]. Векторы трансляции и координаты атомов и вакансий в элементарной ячейке этой фазы приведены в табл. 5.21.

Таблица 5.21. Тетрагональная (пр. гр.  $I4/m(C_{4h}^5)$ ) сверхструктура  $Ti_4\blacksquare O_5$  монооксида  $Ti_xO_z (y \equiv z/x > 1)$ :  $\mathbf{a}_t = \frac{1}{2} \langle 310 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_t = \frac{1}{2} \langle \bar{1}30 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_t = \langle 001 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения $n_{Ti}(x_I, y_I, z_I)$ и $n_O(x_I, y_I, z_I)$
		$x/a_{rh}$	$y/b_{rh}$	$z/c_{rh}$	
Ti 1 (вакансия $\blacksquare$ )	2(a)	0	0	0	$n_{1(Ti)} = x - 4\eta_1^{(Ti)}/5$
Ti 2	8(h)	2/5	1/5	0	$n_{2(Ti)} = x + \eta_1^{(Ti)}/5$
O 1	2(b)	0	0	1/2	$n_O = z$
O 2	8(h)	1/10	3/10	0	$n_O = z$

Тетрагональная сверхструктура  $Ti_4O_5$  образуется по каналу перехода беспорядок–порядок, который включает четыре луча  $\mathbf{k}_1^{(1)} = \mu_1^{(1)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mu_1^{(2)}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ ,  $\mathbf{k}_1^{(2)} = -\mathbf{k}_1^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_1^{(13)} = \mu_1^{(1)}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) - \mu_1^{(2)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)$  и  $\mathbf{k}_1^{(14)} = -\mathbf{k}_1^{(13)}$  нелифшицевской звезды  $\{\mathbf{k}_1\}$ , т. е.  $m_1 = 4$ . Для лучей звезды  $\{\mathbf{k}_1\}$  текущие параметры  $\mu_1^{(1)} = 2/5$  и  $\mu_1^{(2)} = 1/5$ .

Рассчитанная функция распределения атомов титана Ti по узлам подрешетки титана тетрагональной сверхструктуры  $Ti_4\blacksquare O_5$  ( $Ti_{2t-1}\blacksquare O_{2t}$ , где  $t = 2, 5$ ) монооксида  $Ti_xO_z$  имеет вид

$$n_{Ti}(x_I, y_I, z_I) = x - (2\eta_1^{(Ti)}/5) \{ \cos[4\pi(x_I + 2y_I)/5] + \cos[4\pi(2x_I - y_I)/5] \}. \quad (5.90)$$

При образовании в монооксиде  $Ti_xO_z$  упорядоченной фазы  $Ti_4O_5$  максимальный параметр дальнего порядка равен

$$\eta_1^{(Ti) \max}(x) = \begin{cases} 2t(1-x) \equiv 5(1-x), & \text{при } 1 > x > (2t-1)/2t, \\ 2tx/(2t-1) \equiv 5x/4, & \text{при } x < (2t-1)/2t. \end{cases} \quad (5.91)$$

На верхней границе области гомогенности монооксида  $TiO_y$  ( $y \approx 1,28$ ,  $x \approx 0,77$ ) максимальное значение параметра  $\eta_1^{(Ti)}$  в упорядоченной фазе  $Ti_4O_5$  не превышает 0,97.

На всех узлах металлической подрешетки функция распределения (5.90) принимает два значения:  $n_{1(Ti)}$  на позициях 2(a) и  $n_{2(Ti)}$  на позициях 8(h) (см. табл. 5.21). При максимальной степени дальнего порядка и, при условии  $1 > x > (2t-1)/2t$ , значение  $n_{2(Ti)}$  всегда равно 1, а значение  $x \geq n_{1(Ti)} \geq 5x - 4$  и всегда меньше единицы. В фазе  $Ti_4O_5$  пятая часть всех атомов кислорода имеет две титановые вакансии в первой координационной сфере и не имеет вакансий во второй координационной сфере, т. е. занимает позиции  $O_2^0$ ; остальные атомы кислорода находятся в позициях  $O_1^0$ . Рассчитанная рентгенограмма идеальной упорядоченной тетрагональной (пр. гр.  $I4/m$ ) фазы  $Ti_4O_5$  показана на рис. 5.45.

## § 5.6. Сверхструктуры никелита лития $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$

Достаточно большие отклонения от стехиометрии характерны для никелита лития и родственных ему сложных оксидных соединений  $LiMO_2$ , а также их твердых растворов. Эти соединения активно исследуются как перспективные катодные материалы для химических источников тока [54]. Реализация их высоких

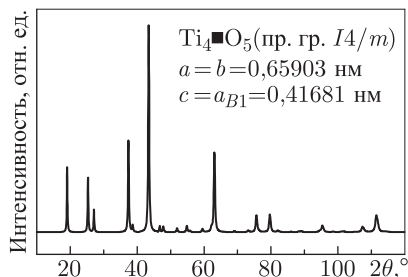


Рис. 5.45. Рассчитанный рентгеновский дифракционный спектр идеальной упорядоченной тетрагональной (пр. гр.  $I4/m$ ) фазы  $Ti_4O_5$  ( $a_{B1} = 0,41681$  нм). Излучение  $CuK\alpha_{1,2}$ ,  $u = v = 0,1$ ,  $w = 0,02$ ,  $U_{iso} = 0,01$

потенциальных возможностей затруднена нестабильностью свойств из-за сложной дефектной структуры, связанной в первую очередь с нестехиометрией по литию и с возможностью упорядочения и разупорядочения. Кристаллические структуры сложных оксидов  $LiMO_2$  ( $M = Ni, Co$ ) являются производными от структуры типа  $B1$  ( $NaCl$ ) и различаются способом упорядочения катионов лития и переходного металла в плоскостях  $(111)_{B1}$  или эквивалентных им плоскостях  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{B1}$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})_{B1}$ ,  $(11\bar{1})_{B1}$  гранецентрированной кубической (ГЦК) подрешетки. В тех случаях, когда ионы лития и переходного металла раздельно заполняют чередующиеся металлические плоскости  $(111)_{B1}$  базисной кубической решетки, образуются слоистые структуры.

В литературе используют несколько способов записи химической формулы никелита лития:  $Li_xNiO_2$  [55–57],  $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$  [56, 58],  $Li_{x'}Ni_{2-x'}O_2$  (или  $Li_yNi_{1-y}O$ , где  $y = x'/2$ ) [59–61]. 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 ромбоэдрический (тригональный) 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  $Li_{x'}Ni_{2-x'}O_2$  по существу одинаковы ( $x' = 1 - x$ ) и отражают замещение лития никелем в твердом растворе, но не учитывают возможного наличия вакансий в литиевой подрешетке ромбоэдрического никелита лития. Действительно, при отклонении состава никелита от стехиометрического  $LiNiO_2$  в подрешетке лития появляются структурные вакансии, содержание которых может быть велико. Наличие вакансий учтено в формуле  $Li_xNiO_2$  (или  $Li_x\Box_{1-x}NiO_2$ , где  $\Box$  — структурная вакансия в подрешетке лития) [55–57], однако при такой записи замещение лития никелем не учитывается. Для учета замещения лития никелем при образовании твердого раствора между  $NiO$  и  $LiNiO_2$  и наличия структурных вакансий в металлической подрешетке формулу никелита лития следует представить как  $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$  ( $Li_{1-x-z}\Box_zNi_{1+x}O_2$ ) [62]. Эта формула учитывает особенности структуры никелита лития и позволяет анализировать упорядочение в нем, используя функцию атомного распределения и представления [8, 50, 51] о канале фазового перехода беспорядок–порядок в нестехиометрических соединениях.

До сих пор большинство структурных исследований никелита лития и родственных ему соединений являются эмпирическими, теоретический анализ структур не проводился. Это не позволяет понять особенности экспериментально наблюдаемых упорядоченных фаз и тем более предсказать, какие упорядоченные фазы

и в каких концентрационных областях могут возникать, насколько они стабильны. Впервые симметричный анализ экспериментально наблюдаемых и теоретически возможных сверхструктур никелита  $\text{Li}_{1-x-z}\square_z\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  от определения канала перехода беспорядок–порядок до расчета функций распределения упорядочивающихся атомов выполнен в работе [62], результаты которой рассмотрим подробно.

### 5.6.1. Ромбоэдрическая сверхструктура $\text{LiNiO}_2$

Элементарная ячейка ромбоэдрической (тригональной) упорядоченной фазы  $\text{LiNiO}_2$  никелита  $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  показана на рис. 5.46. Векторы трансляции

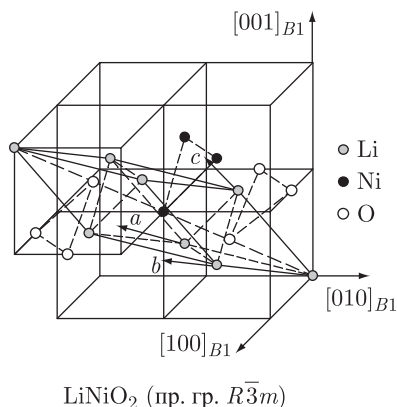


Рис. 5.46. Положение ромбоэдрической (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) элементарной ячейки никелита лития  $\text{LiNiO}_2$  в решетке со структурой  $B1$  [62]. Показано последовательное чередование в направлении  $[1\bar{1}1]_{B1}$  атомных плоскостей, заполненных только атомами Li, только атомами O и только атомами Ni

элементарной ячейки этой фазы и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 5.22. Ромбоэдрическая ячейка является примитивной по атомам лития

Таблица 5.22. Ромбоэдрическая (тригональная) (пр. гр.  $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$ ) сверхструктура  $\text{LiNiO}_2$  никелита  $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ :  $\mathbf{a}_{\text{tr}} = \frac{1}{2}\langle 1\bar{2}1 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{tr}} = \frac{1}{2}\langle 2\bar{1}1 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_{\text{tr}} = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения	
		$x/a_{\text{tr}}$	$y/b_{\text{tr}}$	$z/c_{\text{tr}}$	$n^{(\text{Li}, \square)}(x_1, y_1, z_1)$	$n^{(\text{Ni})}(x_1, y_1, z_1)$
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		

и включает один атом Li, один атом Ni и два атома кислорода O. Непримитивная ячейка является гексагональной, имеет вдвое 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 следующие векторы трансляции:  $\mathbf{a}_{\text{hex}} = \frac{1}{2}\langle 011 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{hex}} = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle_{B1}$  и  $\mathbf{c}_{\text{hex}} = 2\langle 1\bar{1}1 \rangle_{B1}$ .

Для определения канала структурного фазового перехода беспорядок–порядок, по которому образуется ромбоэдрическая (тригональная) сверхструктура  $LiNiO_2$  с пространственной группой  $R\bar{3}m$  были рассчитаны сверхструктурные векторы обратной решетки и определены звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$ , которым принадлежат эти векторы. Расчет показал, что ромбоэдрическая сверхструктура никелита лития образуется по каналу фазового перехода, включающему один луч  $\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$  лифшицевской звезды  $\{\mathbf{k}_9\}$ .

Найденный канал перехода беспорядок–порядок позволяет рассчитать функции распределения атомов лития и никеля в ромбоэдрической сверхструктуре. Звезде  $\{\mathbf{k}_9\}$  соответствует параметр дальнего порядка  $\eta_9^{(M)}$  в металлической ГЦК подрешетке. Размещение атомов сорта  $\nu$  в упорядочивающемся кристалле описывается функцией распределения  $n^{(\nu)}(\mathbf{r})$ , которая обладает симметрией упорядоченной решетки и является вероятностью обнаружения атома данного сорта на узле  $\mathbf{r}$  кристаллической решетки. В неупорядоченном  $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$  ( $Li_{1-x-z}\square_zNi_{1+x}O_2$ ) вероятности  $n^{(Li)}(\mathbf{r})$ ,  $n^{(Ni)}(\mathbf{r})$  и  $n^{(\square)}(\mathbf{r})$  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  $n^{(\square)}(\mathbf{r}) = z/2$ .

При переходе беспорядок–порядок однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки неупорядоченного соединения испытывает пространственно-периодическую модуляцию, в результате чего образуется упорядоченная фаза. Эту модуляцию можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн [6]. Волновыми векторами концентрационных волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал фазового перехода беспорядок–порядок. Функция распределения  $n^{(\nu)}(\mathbf{r})$  выражается через долю узлов  $y_\nu$ , занятых атомами данного сорта  $\nu$  в упорядочивающейся подрешетке, и модуляцию, т. е. суперпозицию статических волн.

В рассматриваемом случае решеткой Изинга, в которой происходит упорядочение атомов Ni, с одной стороны, и атомов Li и структурных вакансий  $\square$ , с другой стороны, является металлическая ГЦК подрешетка. Векторы трансляции, определяющие положение ее узлов  $\mathbf{r}$ , имеют вид  $\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + y_1\mathbf{a}_2 + z_1\mathbf{a}_3$ , где  $x_1, y_1, z_1$  — координаты узлов металлической ГЦК подрешетки;  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  — основные трансляции базисной решетки в направлениях  $[100]_{B1}$ ,  $[010]_{B1}$  и  $[001]_{B1}$ . Выполненный расчет показал, что функция распределения атомов никеля в ромбоэдрической (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) сверхструктуре  $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$  имеет вид

$$n^{(Ni)}(x_1, y_1, z_1) = (1 + x)/2 - (\eta_9^{(M)}/2) \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] \quad (5.92)$$

и зависит от одного параметра дальнего порядка  $\eta_9^{(M)}$ . Функция распределения (5.92) на всех 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. 5.22). 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 соответствует сорту атомов, размещенных на узлах этой подрешетки). При ромбоэдрическом упорядочении атомы Li и вакансии статистически распределены на узлах единой литиевой подрешетки, поэтому можно записать функцию распределения узлов единой Li-подрешетки в базисной кубической решетке:

$$n^{(Li, \square)}(x_1, y_1, z_1) = (1 - x)/2 + (\eta_9^{(M)}/2) \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)]. \quad (5.93)$$

Функция распределения (5.93) на узлах металлической ГЦК подрешетки принимает два значения  $n_{\text{Li}}^{(\text{Li})} = (1-x)/2 + \eta_9^{(\text{M})}/2$  и  $n_{\text{Ni}}^{(\text{Li})} = (1-x)/2 - \eta_9^{(\text{M})}/2$  (табл. 5.22).

Полностью упорядоченное состояние никелита лития достигается для стехиометрического состава  $\text{LiNiO}_2$ , когда параметр дальнего порядка  $\eta_9^{(\text{M})}(x) = 1$  и относительное содержание атомов лития и никеля в металлической подрешетке одинаково, а структурные вакансии отсутствуют, т. е.  $x_{\text{st}} = 0$  и  $z_{\text{st}} = 0$ .

В металлической подрешетке полностью упорядоченной ромбоэдрической (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) структуры  $\text{LiNiO}_2$  в направлении  $[\bar{1}\bar{1}1]_{B1}$  последовательно чередуются гексагональные атомные плоскости  $(\bar{1}\bar{1}1)_{B1}$ , узлы которых заняты атомами лития, и плоскости  $(\bar{1}\bar{1}1)_{B1}$ , узлы которых заняты атомами никеля. Поворотное и трансляционное понижения симметрии при образовании ромбоэдрической фазы  $\text{LiNiO}_2$  равны 4 и 3/2, соответственно, поэтому общее понижение симметрии равно 6.

Из полученных результатов следует, что структура ромбоэдрического никелита лития описывается только одним параметром дальнего порядка  $\eta_9^{(\text{M})}$ , хотя некоторые авторы (см., например, [60]) 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. Однако дальний порядок в этих подрешетках полностью определяется параметром  $\eta_9^{(\text{M})}$ . Действительно, используя параметр  $\eta_9^{(\text{M})}$  и найденные значения функции распределения, можно получить выражения для оценки степени порядка в подрешетках Li и Ni. В общем случае степень порядка в Ni-подрешетке равна  $\eta_{\text{Ni}} = (c_{\text{Ni}}^{(\text{Ni})} - c_{\text{Ni}}^{(\text{Li})})/c_{\text{Ni}}^{(\text{Ni})\text{max}} \equiv (n_{\text{Ni}}^{(\text{Ni})} - n_{\text{Ni}}^{(\text{Li})})/c_{\text{Ni}}^{(\text{Ni})\text{max}}$ . Наибольшая возможная концентрация никеля в Ni-подрешетке  $c_{\text{Ni}}^{(\text{Ni})\text{max}} = 1$ . С учетом этого и значений  $n_{\text{Ni}}^{(\text{Ni})}$  и  $n_{\text{Ni}}^{(\text{Li})}$  функций распределения (5.92) и (5.93) степень порядка в подрешетке никеля равна

$$\eta_{\text{Ni}} = \eta_9^{(\text{M})} + x. \quad (5.94)$$

Аналогично, степень порядка в Li-подрешетке определяется как  $\eta_{\text{Li}} = (c_{\text{Li}}^{(\text{Li})} - c_{\text{Li}}^{(\text{Ni})})/c_{\text{Li}}^{(\text{Li})\text{max}}$ , где  $c_{\text{Li}}^{(\text{Li})} \equiv n_{\text{Li}}^{(\text{Li})}$  и  $c_{\text{Li}}^{(\text{Ni})} \equiv n_{\text{Li}}^{(\text{Ni})}$  — концентрации атомов Li и Ni в литиевой подрешетке, соответственно, или, что то же самое, в литиевых слоях. Величина  $c_{\text{Li}}^{(\text{Li})\text{max}} = (1-x)$  есть наибольшая возможная концентрация лития в Li-подрешетке. С учетом найденных значений  $n_{\text{Li}}^{(\text{Li})}$  и  $n_{\text{Li}}^{(\text{Ni})}$  функций (5.92) и (5.93) получим

$$\eta_{\text{Li}} = \frac{\eta_9^{(\text{M})} - x}{1 - x}. \quad (5.95)$$

Зависимость максимального значения параметра дальнего порядка  $\eta_9^{(\text{M})}$  от состава никелита лития  $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  при образовании ромбоэдрической сверхструктуры  $\text{LiNiO}_2$  для значений  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq z < (1-x)$  имеет вид

$$\eta_9^{(\text{M})\text{max}}(x, z) = 1 - x. \quad (5.96)$$

С учетом (5.96)  $\eta_{\text{Li}}^{\text{max}} = (1-2x)/(1-x)$  и  $\eta_{\text{Ni}}^{\text{max}} = 1$ . При максимальном дальнем порядке в  $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ , 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 ее узлы заняты лишь атомами Ni, а в Li-подрешетке степень порядка не более  $\eta_{\text{Li}}^{\text{max}} = (1-2x)/(1-x)$ , так как на ее узлах размещаются не только атомы Li, но и  $xN_{\text{A}}$  атомов Ni. Степень порядка не может быть отрицательна, поэтому из выражения  $\eta_{\text{Li}}^{\text{max}} = (1-2x)/(1-x)$  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 большим 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 упорядочением их в этих плоскостях. Такие упорядочения могут происходить как фазовые превращения первого рода по каналам перехода, которые помимо лучей звезды  $\{\mathbf{k}_9\}$  включают лучи звезд  $\{\mathbf{k}_4\}$  и  $\{\mathbf{k}_3\}$ . В результате могут возникать сверхструктуры типа  $Li_5\Box Ni_6O_{12}$  или  $(Li_5Ni)_6O_{12}$  с моноклинной и тригональной симметрией. При еще большей концентрации вакансий  $z \geq 0,25$  могут возникать сверхструктуры типа  $Li_3\Box Ni_4O_8$  и  $Li_2\Box Ni_3O_6$ . Действительно, в работах [55, 63] методами рентгеновской и электронной дифракции в никелите  $Li_{0,50-0,75}NiO_2$  обнаружена моноклинная сверхструктура  $Li_3\Box Ni_4O_8$ .

### 5.6.2. Моноклинные сверхструктуры $Li_3\Box Ni_4O_8$ и $Li_2\Box Ni_3O_6$

Во всех сверхструктурах, которые образуются или могут образоваться на основе ромбоэдрической фазы, сохраняется чередование плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$ , узлы которых заняты только атомами Ni или только атомами Li и структурными вакансиями; чередование плоскостей определяется сверхструктурным вектором  $\mathbf{k}_9^{(3)}$ , которому соответствует параметр дальнего порядка для металлической ГЦК подрешетки  $\eta_9^{(M)}$ . Распределение атомов Ni по узлам металлической ГЦК подрешетки описывается функцией (5.92), как для ромбоэдрической сверхструктуры, а зависимость  $\eta_9^{(M)\max}(x, z)$  для всех сверхструктур описывается функцией (5.96). Атомы лития и вакансии в плоскостях  $(1\bar{1}1)_{B1}$  распределены упорядоченно, т.е. единая Li-подрешетка ромбоэдрической фазы разбивается на две неэквивалентные подрешетки — литиевую и вакансионную. В этих сверхструктурах доля атомов Li среди атомов лития и вакансий равна  $(1 - x - z)/(1 - x)$ , поэтому в функциях распределения атомов Li первое слагаемое, соответствующее концентрационной волне с волновым вектором  $\mathbf{k}_9^{(3)}$ , будет равно

$$\begin{aligned} [(1 - x - z)/(1 - x)]n^{(Li, \Box)}(x_I, y_I, z_I) &\equiv \\ &\equiv (1 - x - z)/2 + \{(1 - x - z)\eta_9^{(M)}/[2(1 - x)]\} \cos[\pi(x_I - y_I + z_I)]. \end{aligned}$$

Положение элементарной ячейки идеальной моноклинной (пр. гр.  $C2/m(C_{2h}^3)$ ) упорядоченной фазы  $Li_3\Box Ni_4O_8$  в решетке со структурой B1 показано на рис. 5.47. Векторы трансляции элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий в ней приведены в табл. 5.23. Элементарная ячейка включает в себя шесть атомов Li, две структурные вакансии, восемь атомов Ni и шестнадцать атомов O. Выполненный симметричный анализ показал, что распределение атомов Li и вакансий  $\Box$  зависит от трех сверхструктурных векторов  $\mathbf{k}_9^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_9^{(2)}$  сверхструктурных векторов  $\mathbf{k}_9^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_9^{(2)}$  и  $\mathbf{k}_9^{(4)}$ , которым  $\eta_9^{(Li)}$ . Рассчитанная функция распределения атомов лития в моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) упорядоченной фазе  $Li_3\Box Ni_4O_8$  никелита  $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$  имеет вид

$$\begin{aligned} n^{(Li)}(x_I, y_I, z_I) &= (1 - x - z)/2 + \{(1 - x - z)\eta_9^{(M)}/[2(1 - x)]\} \cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] - \\ &- (\eta_9^{(Li)}/4)\{\cos[\pi(x_I + y_I + z_I)] + \cos[\pi(-x_I + y_I + z_I)] + \cos[\pi(x_I + y_I - z_I)]\} \quad (5.97) \end{aligned}$$

Таблица 5.23. Моноклинная (пр. гр.  $C2/m(C_{2h}^3)$ ) сверхструктура  $\text{Li}_3\Box\text{Ni}_4\text{O}_8$  никелита  $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ :  $\mathbf{a}_m = \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_m = \langle 110 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_m = \langle 00\bar{2} \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения	
		$x/a_m$	$y/b_m$	$z/c_m$	$n^{(Li)}(x_1, y_1, z_1)$	$n^{(Ni)}(x_1, y_1, z_1)$
Li 1 (вакансия)	2(a)	0	0	0	$n_{\Box}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] - 3\eta_9^{(Li)}/4$	$n_{\Box}^{(Ni)} = (1+x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$
Li 2	2(b)	0	1/2	0	$n_{Li}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] + \eta_9^{(Li)}/4$	$n_{Li}^{(Ni)} = (1+x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$
Li 3	4(f)	1/4	1/4	1/2	$n_{Li}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] + \eta_9^{(Li)}/4$	$n_{Li}^{(Ni)} = (1+x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$
Ni 1	2(c)	0	0	1/2	—	$n_{Ni}^{(Ni)} = (1+x)/2 + \eta_9^{(M)}/2$
Ni 2	2(d)	0	1/2	1/2	—	$n_{Ni}^{(Ni)} = (1+x)/2 + \eta_9^{(M)}/2$
Ni 3	4(e)	1/4	1/4	0	—	$n_{Ni}^{(Ni)} = (1+x)/2 + \eta_9^{(M)}/2$
O 1	4(i)	0	0	1/4	—	$n_{Ni}^{(Ni)} = (1+x)/2 + \eta_9^{(M)}/2$
O 2	4(i)	1/2	0	1/4	—	—
O 3	8(j)	1/4	3/4	3/4	—	—



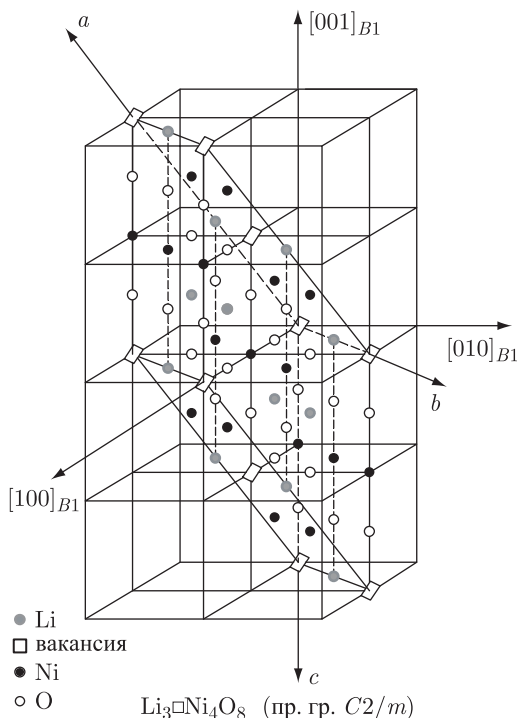


Рис. 5.47. Моноклинная (пр. гр.  $C2/m$ ) элементарная ячейка упорядоченного никелита лития  $Li_3\square Ni_4O_8$  в решетке со структурой  $B1$  [62]

и зависит от двух параметров дальнего порядка  $\eta_9^{(M)}$  и  $\eta_9^{(Li)}$ . Функция (5.97) на узлах  $2(b)$  и  $4(f)$  Li-подрешетки равна

$$n_{Li}^{(Li)} = (1 - x - z)/2 + (1 - x - z)\eta_9^{(M)}/[2(1 - x)] + \eta_9^{(Li)}/4,$$

а на узлах  $2(a)$  вакансионной подрешетки она равна

$$n_{\square}^{(Li)} = (1 - x - z)/2 + (1 - x - z)\eta_9^{(M)}/[2(1 - x)] - 3\eta_9^{(Li)}/4.$$

Значения, принимаемые функциями распределения атомов лития (5.97) и никеля (5.92) на узлах элементарной ячейки моноклинной фазы  $Li_3Ni_4O_8$ , приведены в табл. 5.23.

Зависимость максимального значения параметра дальнего порядка  $\eta_9^{(Li)}$  от состава никелита лития  $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$  при образовании в нем моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры  $Li_3\square Ni_4O_8$ , для значений  $x \geq 0$  и  $z \geq 0$ , имеет вид

$$\eta_9^{(Li) \max}(x, z) = \begin{cases} 4(x + z), & \text{если } (x + z) \leq 1/4, \\ 4(1 - x - z)/3, & \text{если } (x + z) > 1/4. \end{cases} \quad (5.98)$$

Авторы работы [56] предположили, что при увеличении содержания структурных вакансий в никелите лития  $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$  от  $z = 1/4$  до  $z = 1/2$  структура упорядоченной фазы не меняется, уменьшается только от 1 до 0 степень заполнения позиций  $2(b)$  атомами лития. Это маловероятно, так как изменение относительного содержания структурных вакансий  $\Delta z$  в пределах областей гомогенности упорядоченных

фаз нестехиометрических соединений, как правило, не превышает 0,1 [50, 51]. Такое предположение противоречит также экспериментальным данным [55]: электронная дифракция, полученная на образцах  $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  ( $x = 0, 0,35 \leq z \leq 0,75$ ) разного состава, заметно различается.

Если содержание структурных вакансий в  $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  достигает  $z \approx 1/3$ , то наиболее вероятно образование упорядоченной фазы  $\text{Li}_2\Box\text{Ni}_3\text{O}_6$ . Она тоже является моноклинной и относится к пространственной группе  $C2/m(C_{2h}^3)$ , но имеет другую элементарную ячейку (рис. 5.48). Векторы трансляции и координаты атомов и вакан-

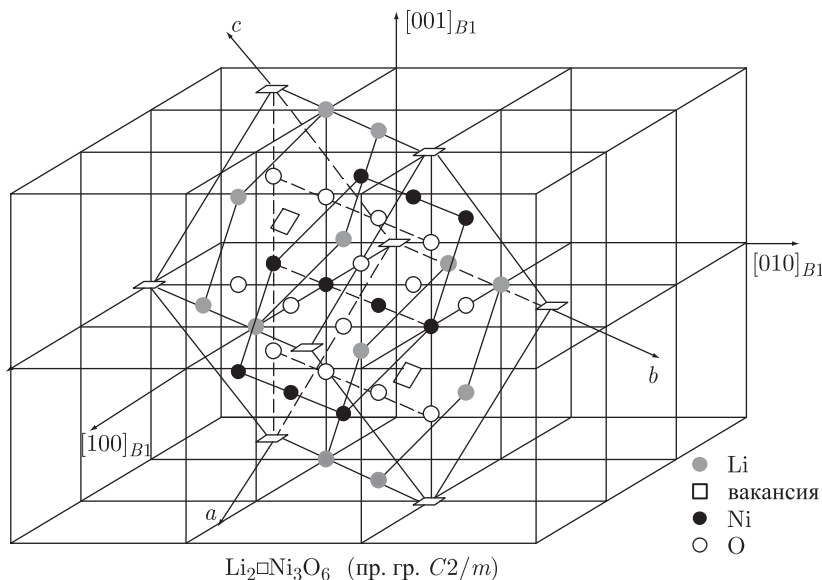


Рис. 5.48. Положение моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) элементарной ячейки упорядоченной фазы  $\text{Li}_2\Box\text{Ni}_3\text{O}_6$  в решетке со структурой  $B1$  [62]

сий для этой элементарной ячейки приведены в табл. 5.24. Поскольку сверхструктура  $\text{Li}_2\Box\text{Ni}_3\text{O}_6$ , как и предыдущая  $\text{Li}_3\Box\text{Ni}_4\text{O}_8$ , возникает на основе ромбоэдрической фазы, то в канале перехода сохраняется сверхструктурный вектор  $\mathbf{k}_9^{(3)}$ , определяющий чередование плоскостей  $(1\bar{1}1)_{B1}$ , узлы которых заполнены только атомами Ni или только атомами Li и структурными вакансиями. Этому вектору соответствует параметр дальнего порядка соответствует параметр дальнего порядка  $\eta_9^{(M)}$ . Распределение атомов лития и вакансий в плоскостях  $(1\bar{1}1)_{B1}$  обсуждаемой фазы определяется сверхструктурными векторами  $\mathbf{k}_4^{(1)}$  и  $\mathbf{k}_4^{(2)}$ , которым соответствует параметр дальнего порядка  $\eta_4^{(\text{Li})}$ . Рассчитанная функция распределения атомов лития в упорядоченной фазе  $\text{Li}_2\Box\text{Ni}_3\text{O}_6$  никелита лития  $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  имеет вид

$$n^{(\text{Li})}(x_I, y_I, z_I) = (1 - x - z)/2 + \{(1 - x - z)\eta_9^{(M)}/[2(1 - x)]\} \cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] - \\ - (2\eta_4^{(\text{Li})}/3) \cos[4\pi(x_I + y_I)/3]. \quad (5.99)$$

Функция (5.99) зависит от двух параметров дальнего порядка  $\eta_9^{(M)}$  и  $\eta_4^{(\text{Li})}$ ; значения, которые она принимает на узлах вакансионной и литиевой подрешеток, приведены в табл. 5.24.

Таблица 5.24. Моноклинная (пр. гр.  $C2/m(C_{2h}^3)$ ) сверхструктура  $Li_2\Box Ni_3O_6$  никелита  $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ :  $\mathbf{a}_m = \frac{1}{2} \langle 11\bar{2} \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_m = \frac{3}{2} \langle 110 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_m = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения	
		$x/a_m$	$y/b_m$	$z/c_m$		
Li 1 (вакансия)	2(a)	0	0	0	$n^{(Li)}(x_1, y_1, z_1)$	$n^{(Ni)}(x_1, y_1, z_1)$
Li 2	4(g)	0	1/3	0	$n_{\Box}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] - 2\eta_4^{(Li)}/3$	$n_{\Box}^{(Ni)} = (1+x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$
Ni 1	2(d)	0	1/2	1/2	$n_{Li}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] + \eta_4^{(Li)}/3$	$n_{Li}^{(Ni)} = (1+x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$
Ni 2	4(h)	0	1/6	1/2	—	$n_{Ni}^{(Ni)} = (1+x)/2 + \eta_9^{(M)}/2$
O 1	4(i)	1/4	0	3/4	—	$n_{Ni}^{(Ni)} = (1+x)/2 + \eta_9^{(M)}/2$
O 2	8(j)	1/4	2/3	3/4		

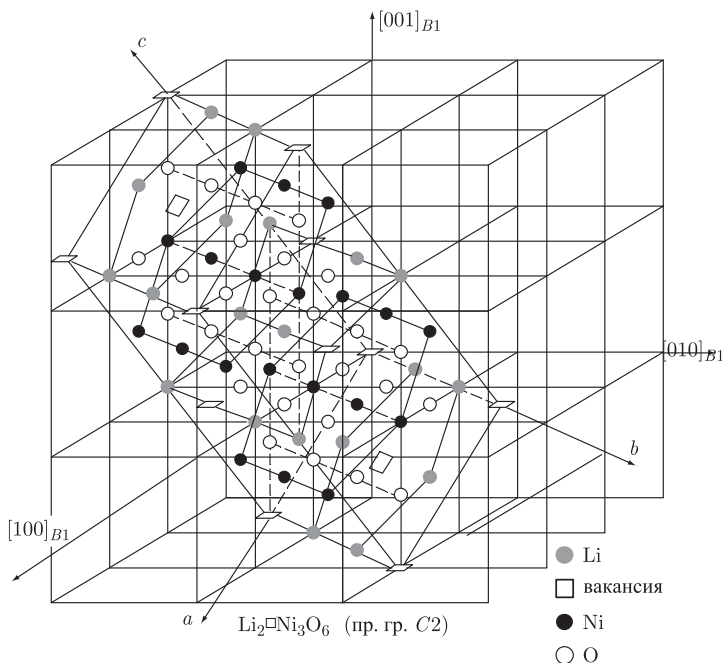


Рис. 5.49. Моноклинная (пр. гр.  $C2$ ) элементарная ячейка упорядоченной фазы  $\text{Li}_2\Box\text{Ni}_3\text{O}_6$  в решетке со структурой  $B1$  [62]

Зависимость максимального значения параметра дальнего порядка  $\eta_4^{(\text{Li})}$  от состава никелита лития  $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  при образовании в нем моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры  $\text{Li}_2\Box\text{Ni}_3\text{O}_6$  для значений  $x \geq 0$  и  $z \geq 0$  имеет вид

$$\eta_4^{(\text{Li})} \max(x, z) = \begin{cases} 3(x+z), & \text{если } (x+z) \leq 1/3, \\ 3(1-x-z)/2, & \text{если } (x+z) > 1/3. \end{cases} \quad (5.100)$$

Моноклинная упорядоченная фаза  $\text{Li}_2\Box\text{Ni}_3\text{O}_6$  может иметь вдвое большую элементарную ячейку, которая соответствует пространственной группе  $C2$  (рис. 5.49). Векторы трансляции элементарной ячейки и координаты атомов и вакансий приведены в табл. 5.25.

В канале перехода наряду с вектором  $\mathbf{k}_9^{(3)}$  присутствуют сверхструктурные векторы  $\mathbf{k}_4^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_4^{(2)}$ ,  $\mathbf{k}_3^{(3)}$ ,  $\mathbf{k}_3^{(4)}$ ,  $\mathbf{k}_0^{(4)}$ ,  $\mathbf{k}_0^{(28)}$ ,  $\mathbf{k}_0^{(13)}$  и  $\mathbf{k}_0^{(37)}$  звезд  $\{\mathbf{k}_4\}$ ,  $\{\mathbf{k}_3\}$  и  $\{\mathbf{k}_0\}$ . Распределение атомов лития и вакансий в плоскостях  $(1\bar{1}1)_{B1}$  обсуждаемой фазы определяется сверхструктурными векторами звезд  $\{\mathbf{k}_4\}$ ,  $\{\mathbf{k}_3\}$  и  $\{\mathbf{k}_0\}$ , которым соответствуют параметры дальнего порядка  $\eta_4^{(\text{Li})}$ ,  $\eta_3^{(\text{Li})}$  и  $\eta_0^{(\text{Li})}$ . Рассчитанная функция распределения атомов лития в моноклинной (пр. гр.  $C2$ )  $\text{Li}_2\Box\text{Ni}_3\text{O}_6$  никелита  $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  имеет вид

$$\begin{aligned} n^{(\text{Li})}(x_I, y_I, z_I) = & (1-x-z)/2 + \{(1-x-z)\eta_9^{(\text{M})}/[2(1-x)]\} \cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] - \\ & - (\eta_4^{(\text{Li})}/12) \{ \cos[4\pi(x_I + y_I)/3] - (\sqrt{3}) \sin[4\pi(x_I + y_I)/3] \} - \\ & - (\eta_3^{(\text{Li})}/12) \{ \cos[\pi(x_I - 5y_I - 3z_I)/3] - (\sqrt{3}) \sin[\pi(x_I - 5y_I - 3z_I)/3] \} - \\ & - (\eta_0^{(\text{Li})}/2) \{ \cos[\pi(x_I + 7y_I + 9z_I)/6] - (\sqrt{3}) \sin[\pi(x_I + 7y_I + 9z_I)/6] \} \end{aligned} \quad (5.101)$$

Таблица 5.25. Моноклинная (пр. гр.  $C2(C_2^3)$ ) сверхструктура  $Li_2\Box Ni_3O_6$  никелита  $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ :  $\mathbf{a}_m = \frac{1}{2} \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_m = \frac{3}{2} \langle 110 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_m = \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения	
		$x/a_m$	$y/b_m$	$z/c_m$	$n^{(Li)}(x_1, y_1, z_1)$	$n^{(Ni)}(x_1, y_1, z_1)$
Li 1 (вакансия)	2(a)	0	0	0	$n_{\Box}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] - 2\eta^{(Li)}/3$	$n_{\Box}^{(Ni)} = (1+x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$
Li 2 (вакансия)	2(b)	0	1/3	1/2	$n_{\Box}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] - 2\eta^{(Li)}/3$	$n_{\Box}^{(Ni)} = (1+x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$
Li 3	2(a)	0	1/3	0	$n_{Li}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] + \eta^{(Li)}/3$	$n_{Li}^{(Ni)} = (1+x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$
Li 4	2(a)	0	2/3	0	$n_{Li}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] + \eta^{(Li)}/3$	$n_{Li}^{(Ni)} = (1+x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$
Li 5	2(b)	0	0	1/2	$n_{Li}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] + \eta^{(Li)}/3$	$n_{Li}^{(Ni)} = (1+x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$
Li 6	2(b)	0	2/3	1/2	$n_{Li}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] + \eta^{(Li)}/3$	$n_{Li}^{(Ni)} = (1+x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$
Ni 1	4(c)	0	1/6	1/4	—	$n_{Ni}^{(Ni)} = (1+x)/2 + \eta_9^{(M)}/2$
Ni 2	4(c)	0	1/2	1/4	—	$n_{Ni}^{(Ni)} = (1+x)/2 + \eta_9^{(M)}/2$
Ni 3	4(c)	0	5/6	1/4	—	$n_{Ni}^{(Ni)} = (1+x)/2 + \eta_9^{(M)}/2$
O 1	4(c)	1/4	1/6	1/8		
O 2	4(c)	1/4	1/2	1/8		
O 3	4(c)	1/4	5/6	1/8		
O 4	4(c)	1/4	0	3/8		
O 5	4(c)	1/4	1/3	3/8		
O 6	4(c)	1/4	2/3	3/8		

и зависит от четырех параметров дальнего порядка. Функция распределения (5.101) принимает пять различных значений (см., например, аналогичную функцию для сверхструктуры  $M_6X_5\Box$  [7]), которые при равенстве параметров порядка  $\eta_4^{(Li)} = \eta_3^{(Li)} = \eta_0^{(Li)} = \eta^{(Li)}$  вырождаются в два значения:  $n_{Li}^{(Li)} = (1 - x - z)/2 + (1 - x - z)\eta_9^{(M)}/[2(1 - x)] + \eta^{(Li)}/3$  на узлах литиевой подрешетки и  $n_{\Box}^{(Li)} = (1 - x - z)/2 + (1 - x - z)\eta_9^{(M)}/[2(1 - x)] - 2\eta^{(Li)}/3$  на узлах вакансионной подрешетки. Распределение атомов Ni по узлам металлической ГЦК подрешетки описывается функцией (5.92); значения этой функции на узлах моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктуры  $Li_2\Box Ni_3O_6$  приведены в табл. 5.25.

Зависимость максимального значения параметра дальнего порядка  $\eta^{(Li)}$  от состава  $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$  при образовании в нем моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) упорядоченной фазы  $Li_2\Box Ni_3O_6$  для значений  $x \geq 0$  и  $z \geq 0$  имеет вид

$$\eta^{(Li)} \max(x, z) = \begin{cases} 3(x + z), & \text{если } (x + z) \leq 1/3, \\ 3(1 - x - z)/2, & \text{если } (x + z) > 1/3. \end{cases} \quad (5.102)$$

Таким образом, симметричный анализ [62] показал, что в бездефектном никелите лития образуется ромбоэдрическая упорядоченная фаза  $LiNiO_2$ , а при увеличении содержания вакансий возникает семейство из трех моноклинных сверхструктур  $Li_3\Box Ni_4O_8$  (пр. гр.  $C2/m$ ) и  $Li_2\Box Ni_3O_6$  (пр. гр.  $C2/m$  и  $C2$ ). Для всех упорядоченных фаз в канале перехода беспорядок–порядок присутствует луч  $k_9^{(3)}$  лифшицевской звезды  $\{k_9\}$ , определяющий последовательное чередование в направлении  $[1\bar{1}1]_{B1}$  атомных плоскостей, заполненных только атомами Ni или только атомами Li и вакансиями. Дифракционные картины моноклинных сверхструктур должны различаться по положению и интенсивности сверхструктурных отражений, однако для точного определения структуры упорядоченных фаз нужно наряду с рентгеновской и электронной дифракцией использовать структурную нейтронографию.

## § 5.7. Род фазовых превращений беспорядок–порядок

Согласно феноменологической теории фазовых переходов Ландау [64], необходимым условием фазового перехода второго рода является тождественное равенство нулю коэффициента при кубическом члене разложения свободной энергии по параметру дальнего порядка. Это связано с тем, что не всякое изменение симметрии кристалла возможно при фазовых переходах второго рода. Методами теории представлений показано, что разложение термодинамического потенциала не содержит членов третьей степени в том и только в том случае, если симметричный куб неприводимого представления, ответственного за фазовое превращение, не содержит единичного представления пространственной группы симметрии неупорядоченного кристалла.

Если фазовое превращение второго рода происходит с изменением трансляционной симметрии, то теоретико-групповой критерий Ландау эквивалентен следующему необходимому условию реализации фазового превращения второго рода, сформулированному А. Г. Хачатуряном [6]: фазовое 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

$$\left. \begin{matrix} \mathbf{k}_s^{(j_1)} + \mathbf{k}_s^{(j_2)} + \mathbf{k}_s^{(j_3)} \\ 3\mathbf{k}_s^{(j)} \end{matrix} \right\} \neq 0 \text{ или } \mathbf{H}. \quad (5.103)$$

Условие (5.103) применимо, если пространственная группа упорядоченной фазы является подгруппой симметрии неупорядоченной фазы.

В этой книге в основном рассматривается упорядочение в высокосимметричных ГЦК (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) подрешетках: ими могут быть неметаллическая подрешетка сильно нестехиометрических соединений  $MX_y$  со структурой  $B1$ , или металлическая и неметаллическая подрешетки кубического монооксида титана  $Ti_xO_z$ , или металлическая подрешетка сложных оксидов типа никелита лития.

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 (5.103) 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  $M_2X$  является фазовым превращением первого рода, поскольку связано со звездой  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ , для которой условие (5.103) не выполняется.

Образование кубических сверхструктур  $M_4X_3$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) и  $M_8X_7$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) и тетрагональной сверхструктуры  $M_4X_3$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ) также связано только с лифшицевскими звездами: в первом случае в канал фазового перехода входят все лучи звезды  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ , во втором — все лучи звезд  $\{\mathbf{k}_{10}\}$  и  $\{\mathbf{k}_9\}$ , в третьем — один луч звезды  $\{\mathbf{k}_{10}\}$  и два луча звезды  $\{\mathbf{k}_8\}$ . Однако при наличии звезды  $\{\mathbf{k}_{10}\}$  условие (5.103) не выполняется, поэтому образование сверхструктур  $M_4X_3$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$  и  $I4/mmm$ ) и  $M_8X_7$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) может быть только фазовым превращением первого рода.

Образование сверхструктур типа  $M_3X_2$  связано с искажением симметрии по одной или двум нелифшицевским звездам  $\{\mathbf{k}_5\}$ ,  $\{\mathbf{k}_4\}$  или  $\{\mathbf{k}_3\}$ ; кроме того, для орторомбических (пр. гр.  $Immm$  и  $C222_1$ ) сверхструктур  $3\mathbf{k}_4^{(1)} = (220)$ , для моноклинной (пр. гр.  $P2$ ) и тригональной (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) сверхструктур  $3\mathbf{k}_4^{(5)} = (202)$  и  $3\mathbf{k}_5^{(6)} = (1\bar{1}1)$  соответственно. Из этого следует, что условие (5.103) не выполняется и формирование упорядоченных фаз типа  $M_3X_2$  является фазовым превращением первого рода.

Для кубической (пр. гр.  $P4_332$ ) сверхструктуры  $M_8X_7$  канал фазового перехода включает все лучи лифшицевских звезд  $\{\mathbf{k}_9\}$  и  $\{\mathbf{k}_8\}$  и нелифшицевской звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$ , причем сумма  $(\mathbf{k}_4^{(1)} + \mathbf{k}_4^{(5)} + \mathbf{k}_4^{(9)})$  равна структурному вектору  $(111)$  обратной решетки. Ясно, что образование этой сверхструктуры может быть только превращением первого рода.

Определение каналов фазовых переходов показало, что образование сверхструктур типа  $M_6X_5$  связано с несколькими звездами волновых векторов, каждой из которых соответствует параметр дальнего порядка. Для оценки рода фазового превращения необходимо рассматривать только критические параметры порядка, соответствующие нелифшицевским звездам. Для моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) и тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) сверхструктур  $M_6X_5$  критическими являются параметры порядка, соответствующие звездам  $\{\mathbf{k}_4\}$  и  $\{\mathbf{k}_3\}$ , для моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктуры  $M_6X_5$  — параметры порядка, соответствующие звездам  $\{\mathbf{k}_4\}$ ,  $\{\mathbf{k}_3\}$  и  $\{\mathbf{k}_0\}$ . Таким образом, для всех трех сверхструктур типа  $M_6X_5$  количество критических параметров порядка больше единицы. Одновременное искажение симметрии по нескольким неприводимым представлениям свидетельствует о том, что превращения беспорядок–порядок  $MX_y-M_6X_5$  являются превращениями первого рода.

Образование моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры  $Ti_5O_5$  также связано с тремя звездами волновых векторов, из них звезда  $\{\mathbf{k}_{10}\}$  лифшицевская. Для этой сверхструктуры критическими являются параметры дальнего порядка,



соответствующие нелифшицевским звездам  $\{\mathbf{k}_4\}$  и  $\{\mathbf{k}_1\}$ . Таким образом, количество критических параметров порядка (параметров порядка Ландау) больше единицы. Поэтому образование моноклинной сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  в монооксиде титана  $\text{TiO}_y$  является фазовым переходом первого рода.

Образование орторомбических (пр. гр.  $Immm$ ) фаз в монооксиде титана связано с искажением симметрии по нелифшицевской звезде  $\{\mathbf{k}_4\}$ , причем утроенный вектор  $3\mathbf{k}_4^{(1)}$  совпадает со структурным вектором  $(220)_{B1}$ . Отсюда следует, что в рассматриваемом случае критерий Ландау для фазовых переходов второго рода не выполняется и превращения беспорядок–порядок  $\text{TiO}_y$  ( $y < 1$ )  $\leftrightarrow$   $\text{Ti}_3\text{O}_2\Box$  и  $\text{TiO}_y$  ( $y > 1$ )  $\leftrightarrow$   $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$  являются переходами первого рода. Образование в монооксиде титана упорядоченной тетрагональной (пр. гр.  $I4/m$ ) фазы  $\text{Ti}_4\blacksquare\text{O}_5$  происходит по каналу перехода, включающему лучи нелифшицевской звезды  $\{\mathbf{k}_1\}$  и потому тоже является фазовым переходом первого рода.

Применительно к сверхструктурам типа  $\text{M}_3\text{X}_2$  (пр. гр.  $C222_1$ )  $\text{M}_6\text{X}_5$  и  $\text{M}_8\text{X}_7$  (пр. гр.  $P4_332$ ), которые экспериментально наблюдались в карбидах титана, ванадия, ниобия и тантала, вывод о первом роде фазовых превращений беспорядок–порядок подтверждается данными [10, 11, 14, 27, 36, 38, 65–68].

Из выполненного анализа следует, что только сверхструктуры типа  $\text{M}_2\text{X}$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $Fm\bar{3}m$ ,  $I4_1/amd$ ) могут сформироваться по механизму фазовых превращений второго рода. Образование сверхструктур  $\text{M}_2\text{X}$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ),  $\text{M}_3\text{X}_2$ ,  $\text{M}_4\text{X}_3$ ,  $\text{M}_6\text{X}_5$ ,  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  и  $\text{M}_8\text{X}_7$  в нестехиометрических соединениях  $\text{MX}_y$  со структурой  $B1$  (или сверхструктур замещения  $\text{A}_2\text{B}$ ,  $\text{A}_3\text{B}$ ,  $\text{A}_5\text{B}$  и  $\text{A}_7\text{B}$  в твердых растворах  $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$ ) может быть фазовым превращением только первого рода.

Образование ромбоэдрической (тригональной) упорядоченной фазы  $\text{LiNiO}_2$  связано с лифшицевской звездой  $\{\mathbf{k}_9\}$ , которая удовлетворяет критерию Ландау для переходов второго рода. Таким образом, упорядочение никелита  $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  с образованием ромбоэдрической (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) сверхструктуры типа  $\text{LiNiO}_2$  может происходить по механизму фазового перехода второго рода. Наличие лучей нелифшицевских звезд в каналах переходов беспорядок–порядок, связанных с формированием моноклинных сверхструктур никелита лития, означает, что они образуются по механизму фазового превращения первого рода, т. е. со скачкообразным изменением периода  $a_{B1}$  базисной кубической решетки.

## § 5.8. Области допустимых значений параметров дальнего порядка

В случае, когда параметры дальнего порядка, описывающие ту или иную сверхструктуру, равны, неметаллическая подрешетка неупорядоченного нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  в результате упорядочения разбивается на две неэквивалентные подрешетки — вакансионную подрешетку и подрешетку атомов внедрения. При равных значениях параметров дальнего порядка любая из функций распределения вырождается и принимает только два значения:  $n_1^{(d)} = y - (2t - 1)\eta/2t$  (вероятность обнаружения атома внедрения на узле вакансионной подрешетки) и  $n_2^{(d)} = y + \eta/2t$  (вероятность обнаружения атома внедрения на узле подрешетки атомов внедрения).

Анализ рассчитанных функций распределения, выполненный в приближении равенства параметров дальнего порядка, позволил найти зависимость максимального значения параметра дальнего порядка от состава нестехиометрического соединения

$\text{MX}_y$  при образовании в нем сверхструктуры типа  $\text{M}_{2t}\text{X}_{2t-1}$ :

$$\eta^{\max}(y) = \begin{cases} 2t(1-y), & \text{если } y \geq (2t-1)/2t, \\ 2ty/(2t-1), & \text{если } y < (2t-1)/2t. \end{cases} \quad (5.104)$$

Как уже отмечено, функция распределения  $n(\mathbf{r})$  по своему смыслу является вероятностью и в общем случае может принимать значения от нуля до единицы. Расчеты показали, что значение функции распределения зависит от состава упорядочивающегося соединения  $\text{MX}_y$  и от того, к какой подрешетке упорядоченной структуры относится узел  $\mathbf{r}$ . Детальный анализ значений, которые может принимать та или иная функция распределения, позволяет сделать важный вывод о наличии области допустимых значений параметров дальнего порядка [8, 12, 69].

В общем случае зависимость максимального значения любого параметра дальнего порядка от состава упорядочивающегося соединения  $\text{MX}_y$  определяется уравнением (5.104), а минимальное значение параметров порядка равно нулю, поэтому для любого параметра порядка, описывающего рассмотренные сверхструктуры, выполняется условие

$$0 \leq \eta_s \leq m^*, \quad (5.105)$$

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

Условие (5.105) определяет одномерные области допустимых значений параметров дальнего порядка для таких сверхструктур, которые описываются одним параметром  $\eta_s$ ; к ним относятся сверхструктуры типа  $\text{M}_2\text{X}$  ( $t=1$ ) с пространственными группами  $R\bar{3}m$ ,  $Fm\bar{3}m$ ,  $P4/mmm$  и  $I4_1/amd$ , сверхструктуры типа  $\text{M}_3\text{X}_2$  ( $t=1,5$ ; пр. гр.  $Immm$ ,  $P\bar{3}m1$  и  $P2$ ) и сверхструктура типа  $\text{M}_4\text{X}_3$  ( $t=2$ ; пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ).

Однако условие (5.105) не учитывает физических ограничений, накладываемых на значения функции распределения, описываемые несколькими параметрами дальнего порядка. Поэтому при определении допустимой области изменения того или иного параметра дальнего порядка нужно следить, чтобы значения функции распределения лежали между 0 и 1. С учетом значений, принимаемых такими функциями распределения, и накладываемых на них ограничений можно найти область допустимых значений параметров дальнего порядка для каждой упорядоченной структуры.

Орторомбическая (пр. гр.  $C222_1$ ) сверхструктура  $\text{M}_3\text{X}_2$  ( $t=1,5$ ) описывается двумя параметрами порядка  $\eta_4$  и  $\eta_3$ ; область допустимых значений  $\eta$  определяется условиями

$$-m^* \leq -\eta_4 + 3\eta_3 \leq 2m^*, \quad 0 \leq \eta_4 \leq m^*. \quad (5.106)$$

Область допустимых значений параметров  $\eta_4(y)$  и  $\eta_3(y)$  для сверхструктуры  $\text{M}_3\text{X}_2$  (пр. гр.  $C222_1$ ) показана на рис. 5.50 а.

Для тетрагональной (пр. гр.  $I4/mmm$ ) сверхструктуры  $\text{M}_4\text{X}_3$ , описываемой двумя параметрами  $\eta_{10}$  и  $\eta_8$ , область допустимых значений параметров дальнего порядка (рис. 5.50 б) определяется условиями

$$-m^* \leq -\eta_{10} + 2\eta_8 \leq m^*, \quad 0 \leq \eta_{10} \leq m^*. \quad (5.107)$$

Для кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) сверхструктуры  $\text{M}_8\text{X}_7$  ( $t=4$ ), которая описывается двумя параметрами  $\eta_{10}$  и  $\eta_9$ , область допустимых значений параметров дальнего порядка в зависимости от состава соединения  $\text{MX}_y$  определяется условиями

$$-3m^* \leq -3\eta_{10} + 4\eta_9 \leq m^*, \quad 0 \leq \eta_{10} \leq m^*. \quad (5.108)$$

Область допустимых значений, определяемая условиями (5.108), показана на рис. 5.50 в.

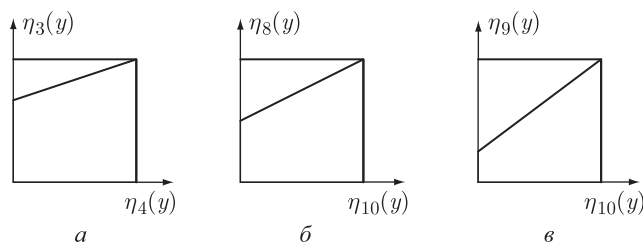


Рис. 5.50. Двумерные области допустимых значений параметров дальнего порядка для орторомбической (пр. гр.  $C22_1$ ) упорядоченной структуры  $M_3X_2$  (а), тетрагональной (пр. гр.  $I4/mmm$ ) упорядоченной структуры  $M_4X_3$  (б) и кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) упорядоченной структуры  $M_8X_7$  (в)

Кубическая (пр. гр.  $P4_332$ ) сверхструктура  $M_8X_7$  ( $t = 4$ ) описывается функцией распределения (5.78), которая зависит от трех параметров дальнего порядка  $\eta_9$ ,  $\eta_8$  и  $\eta_4$ . Для этой сверхструктуры область допустимых значений параметров порядка определяется следующими условиями:

$$\begin{aligned} -3m^* &\leq \eta_9 + 3\eta_8 - 3\eta_4 \leq m^*, \\ -m^* &\leq \eta_9 - \eta_8 + \eta_4 \leq m^*, \\ -m^* &\leq -\eta_9 + \eta_8 + \eta_4 \leq m^*. \end{aligned} \quad (5.109)$$

На рис. 5.51 а показан многогранник допустимых значений параметров порядка для кубической (пр. гр.  $P4_332$ ) сверхструктуры  $M_8X_7$ .

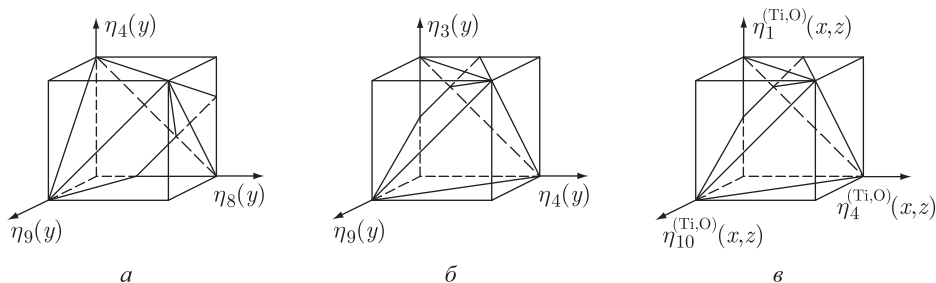


Рис. 5.51. Трехмерные области допустимых значений параметров дальнего порядка: для кубической (пр. гр.  $P4_332$ ) упорядоченной структуры  $M_8X_7$  (а); для моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) и тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) упорядоченных структур типа  $M_6X_5$  (б); для моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) упорядоченной структуры  $Ti_5O_5$  (в)

Для моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) и тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) сверхструктур  $M_6X_5$  ( $t = 3$ ), описываемых тремя параметрами дальнего порядка  $\eta_9$ ,  $\eta_4$  и  $\eta_3$ , область допустимых значений ограничена условиями

$$\begin{aligned} -2m^* &\leq \eta_9 - 2\eta_4 + 2\eta_3 \leq m^*, \\ -m^*/2 &\leq \eta_9 + \eta_4 - \eta_3 \leq m^*, \\ -m^* &\leq -\eta_9 + \eta_4 + \eta_3 \leq m^*. \end{aligned} \quad (5.110)$$

Области допустимых значений параметров порядка, которые определяются условиями (5.105) и (5.110), представляют собой построенный в координатах  $\eta_9(y)$ ,  $\eta_4(y)$  и  $\eta_3(y)$  многогранник (рис. 5.51 б).

Область допустимых значений параметров порядка в любой подрешетке моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры  $Ti_5O_5$  ( $Ti_{2t-1}\blacksquare_1O_{2t-1}\square_1$ , где  $t = 3$ ), которая образуется в монооксиде титана  $TiO_y \equiv Ti_xO_z$ , показана на рис. 5.51 в и определяется следующей системой неравенств:

$$\begin{aligned} -2m^{*(Ti, O)} &\leq \eta_{10}^{(Ti, O)} - 2\eta_4^{(Ti, O)} + 2\eta_1^{(Ti, O)} \leq m^{*(Ti, O)}, \\ -m^{*(Ti, O)}/2 &\leq \eta_{10}^{(Ti, O)} + \eta_4^{(Ti, O)} - \eta_1^{(Ti, O)} \leq m^{*(Ti, O)}, \\ -m^{*(Ti, O)} &\leq \eta_{10}^{(Ti, O)} + \eta_4^{(Ti, O)} + \eta_1^{(Ti, O)} \leq m^{*(Ti, O)}. \end{aligned} \quad (5.111)$$

В (5.111)  $m^{*(Ti)} = 2t(1 - x)$ , если  $x \geq (2t - 1)/2t$  и  $m^{*(Ti)} = 2tx/(2t - 1)$ , если  $x < (2t - 1)/2t$ , и  $m^{*(O)} = 2t(1 - z)$ , если  $z \geq (2t - 1)/2t$  и  $m^{*(O)} = 2tz/(2t - 1)$ , если  $z < (2t - 1)/2t$ ; величина  $t = 3$  для титановой и кислородной подрешеток. По форме область допустимых значений параметров порядка для моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры  $Ti_5O_5$  (рис. 5.51 в) совпадает с многогранником (рис. 5.51 б), найденным для моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) и тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) сверхструктур типа  $M_6X_5$ .

Для моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктуры  $M_6X_5$  ( $t = 3$ ) область допустимых значений параметров дальнего порядка ограничена следующими условиями:

$$\begin{aligned} -m^* &\leq 2\eta_9 - \eta_4 + \eta_3 \leq 2m^*, \\ -2m^* &\leq \eta_9 + \eta_4 - \eta_3 \leq m^*, \\ -m^* &\leq -\eta_9 + \eta_4 + \eta_3 \leq m^*, \\ -4m^* &\leq -2\eta_9 - \eta_4 - \eta_3 + 6\eta_0 \leq 2m^*. \end{aligned} \quad (5.112)$$

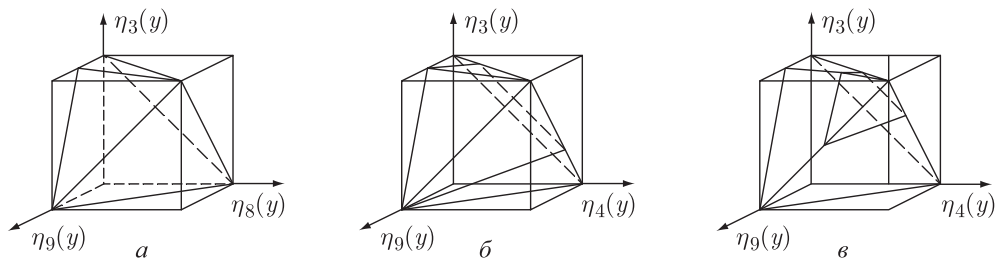


Рис. 5.52. Трехмерные сечения четырехмерной области допустимых значений параметров дальнего порядка для моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) упорядоченной структуры  $M_6X_5$ :  $0 \leq \eta_0 \leq (1/3)\eta_0^{\max}(y)$  (а);  $\eta_0 = (2/3)\eta_0^{\max}(y)$  (б);  $\eta_0 = (5/6)\eta_0^{\max}(y)$  (в).

На рис. 5.52 показаны трехмерные сечения четырехмерного многогранника допустимых значений параметров дальнего порядка, соответствующего моноклинной (пр. гр.  $C2$ ) сверхструктуре  $M_6X_5$ . При  $0 \leq \eta_0 \leq (1/3)\eta_0^{\max}(y)$  область допустимых значений не изменяется (рис. 5.52 а); при увеличении  $\eta_0$  от  $(1/3)\eta_0^{\max}(y)$  до  $\eta_0^{\max}(y)$  она сокращается (рис. 5.52 б, в) и при достижении  $\eta_0^{\max}(y)$  вырождается в точку  $\eta_9^{\max}(y) = \eta_4^{\max}(y) = \eta_3^{\max}(y) = \eta_0^{\max}(y)$ .

**Литература к главе 5**

1. *Bragg W. L., Williams E. J.* The effect of thermal agigation on atomic arrangement in alloys. // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1934. V. 145, № 855. P. 699–730; 1935. V. 151, № 874. P. 540–566.
2. *Williams E. J.* The effect of thermal agigation on atomic arrangement in alloys-III. // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1935. V. 152, № 877. P. 231–252.
3. *Кривоглаз М. А., Смирнов А. А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз, 1958. 388 с.
4. *Смирнов А. А.* Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
5. *Смирнов А. А.* Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 368 с.
6. *Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
7. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Superstructures of non-stoichiometric interstitial compounds and the distribution functions of interstitial atoms. // *Physica status solidi (a).* 1993. V. 135, № 1. P. 15–58.
8. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
9. *Гусев А. И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
10. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Упорядочение в подрешетке углерода нестехиометрического карбида ниобия. // *ФТТ.* 1984. Т. 26, № 12. С. 3622–3627.
11. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Order-disorder phase transition channel in niobium carbide. // *Physica status solidi (a).* 1986. V. 93, № 1. P. 71–80.
12. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Vacancy distribution in ordered  $\text{Me}_6\text{C}_5$ -type carbides. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1987. V. 20, № 31. P. 5011–5025.
13. *Найш В. Е., Сыромятников В. Н.* Изменение трансляционной симметрии при структурных фазовых переходах в кристаллах. // *Кристаллография.* 1976. Т. 21, № 6. С. 1085–1092.
14. *Липатников В. Н., Коттар А., Зуева Л. В., Гусев А. И.* Фазовые превращения беспорядок–порядок и электросопротивление нестехиометрического карбида титана. // *ФТТ.* 1998. Т. 40, № 7. С. 1332–1340.
15. *Goretzki H.* Neutron diffraction studies of titanium-carbon and zirconium-carbon alloys. // *Physica Status Solidi.* 1967. V. 20, № 2. P. K141–K143.
16. *Каримов И., Эм В. Т., Хидиров И., Латергаус И. С.* Нейтронографическое исследование упорядочения в карбидах титана и циркония. // *Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук.* 1979. № 4. С. 81–83.
17. *Арбузов М. П., Голуб С. Я., Хаенко Б. В.* Рентгенографическое исследование нитридов титана. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1977. Т. 13, № 10. С. 1779–1782.
18. *Christensen A. N., Alamo A., Landesman J. P.* Structure of vacancy-ordered titanium heminitride  $\delta'$ - $\text{Ti}_2\text{N}$  by powder neutron diffraction. // *Acta Crystallogr. C.* 1985. V. 41, № 7. P. 1009–1011.
19. *De Novion C. H., Beuneu B., Priem T., Lorenzelli N., Finel A.* Defect structures and order–disorder transformations in transition metal carbides and nitrides. // In: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* / Ed. R. Freer. Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 1990. P. 329–355.
20. *Ковба Л. М., Трунов В. К.* Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976. 232 с.

21. Ремпель А. А., Гусев А. И., Зубков В. Г., Швейкин Г. П. Структура упорядоченного карбида ниобия  $Nb_6C_5$ . // Доклады АН СССР. 1984. Т. 275, № 4. С. 883–887.
22. Ремпель А. А., Гусев А. И. Фазовый переход порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде ниобия. // Кристаллография. 1985. Т. 30, № 6. С. 1112–1115.
23. Хаенко Б. В., Сивак О. П. Смещения атомов ниобия в сверхструктуре  $\delta'$ - $Nb_6C_5$ . // Доклады АН УССР. Сер. А. 1989, № 1. С. 91–94.
24. Хаенко Б. В., Сивак О. П. Структура упорядочения монокарбида ниобия. // Кристаллография. 1990. Т. 35, № 5. С. 1110–1115.
25. Kesri R., Hamar-Thibault S. Structures ordonnees a longue distance dans les carbures MC dans les fontes. // Acta Met. 1988. V. 36, № 1. P. 149–166.
26. Venables J. D., Kahn D., Lye R. G. Structure of ordered compound  $V_6C_5$ . // Philosoph. Mag. 1968. V. 18, № 151. P. 177–192.
27. Landesman J. P., Christensen A. N., de Novion C. H., Lorenzelli C. H., Convert P. Order-disorder transition and structure of the ordered vacancy compound  $Nb_6C_5$ : powder neutron diffraction studies. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 18, № 4. P. 809–823.
28. Billingham J., Bell P. S., Lewis M. H. Superlattice with monoclinic symmetry based on compounds  $V_6C_5$ . // Philosoph. Mag. 1972. V. 25, № 3. P. 661–671.
29. Froidevaux C., Rossier D. NMR-investigation on the atomic and electronic structure of vanadium and niobium carbides. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28, № 7. P. 1197–1209.
30. Ремпель А. А., Гусев А. И. Спектры  $^{93}Nb$  в упорядоченном карбиде ниобия. // ФТТ. 1983. Т. 25, № 10. С. 3169–3171.
31. Ремпель А. А., Беляев М. Ю., Дубровская Л. Б., Швейкин Г. П. ЯМР-исследование нестехиометрического монокарбида ниобия. // ЖНХ. 1984. Т. 20, № 10. С. 2451–2455.
32. Rempel A. A., Gusev A. I., Belyaev M. Yu.  $^{93}Nb$  NMR study of an ordered and a disordered non-stoichiometric niobium carbide. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1987. V. 20, № 34. P. 5655–5666.
33. De Novion C. H., Lorenzelli N., Costa P. Superlattice structure in vanadium carbide  $VC_{1-x}$ . // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris B. 1966. V. 263, № 13. P. 775–778.
34. Алямовский С. И., Гельд П. В., Швейкин Г. П., Щетников Е. Н. Новая фаза в системе ванадий–углерод. // ЖНХ. 1968. Т. 13, № 3. С. 895–897.
35. Henfrey A. W., Fender B. E. F. A neutron diffraction investigation of  $V_8C_7$ . // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26, № 11. P. 1882–1883.
36. Athanassiadis T., Lorenzelli N., de Novion C. H. Diffraction studies of the order–disorder transformation in  $V_8C_7$ . // Ann. Chim. France. 1987. V. 12, № 2. P. 129–142.
37. Rafaja D., Lengauer W., Ettmayer P., Lipatnikov V. N. Rietveld analysis of the ordering in  $V_8C_7$ . // J. Alloys Comp. 1998. V. 269. P. 60–62.
38. Lipatnikov V. N., Gusev A. I., Ettmayer P., Lengauer W. Phase transformation in non-stoichiometric vanadium carbide. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11, № 1. P. 163–184.
39. Murray J., Wriedt H. A. The O–Ti (oxygen–titanium) system. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8, № 2. P. 148–165.
40. De Vries R. C. R., Roy R. Phase diagram for the system Ti– $TiO_2$  constructed from data in the literature. // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1954. V. 33, № 2. P. 370–372.



41. *Wahlbeck P. G., Gilles P. W.* Reinvestigation of the phase diagram for the system titanium-oxygen. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1966. V. 49, № 4. P. 180–183.
42. *Watanabe D., Castles J. R., Jostsons A., Malin A. S.* Ordered structure of titanium oxide. // *Nature.* 1966. V. 210, № 5039. P. 934–936.
43. *Watanabe D., Castles J. R., Jostsons A., Malin A. S.* The ordered structure of TiO. // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 23, № 2. P. 307–313.
44. *Hilti E.* Neue Phasen in System Titan–Sauerstoff. // *Naturwissenschaften.* 1968. Bd. 55, № 3. S. 130–131.
45. *Hilti E., Laves F.* Röntgenographische Untersuchung der Titanmonoxid–Tiefemperatur–Modifikation. // *Naturwissenschaften.* 1968. Bd. 55, № 3. S. 131–132.
46. *Watanabe D., Terasaki O., Jostsons A., Castles J. R.* Electron microscopy study on the structure of low temperature modification of titanium monoxide phase. // In: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids* / Eds. L. Eyring, M. O'Keefe. Amsterdam–London: North-Holland Publ., 1970. P. 238–257.
47. *Валеева А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И.* Двухподрешеточное упорядочение в монооксиде титана. // *Письма в ЖЭТФ.* 2000. Т. 71, № 11. С. 675–681.
48. *Валеева А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И.* Упорядочение кубического монооксида титана с образованием моноклинного  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ . // *Неорганические материалы.* 2001. Т. 37, № 6. С. 716–727.
49. *Гусев А. И.* Упорядоченные орторомбические фазы монооксида титана. // *Письма в ЖЭТФ.* 2001. Т. 74, № 2. С. 96–100.
50. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 580 с.
51. *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, 2001. 607 pp.
52. *Гусев А. И.* Превращения беспорядок–порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях. // *УФН.* 2000. Т. 170, № 1. С. 3–40.
53. *Anderson S.* The crystal structure of the so-called  $\alpha$ -titanium oxide and its structural relation to the  $\omega$ -phases of some binary alloy systems of titanium. // *Acta Chem. Scand.* 1959. V. 13, № 2. P. 415–419.
54. *Delmas C.* Intercalation in layered and three-dimensional oxides. // In: *Industrial Chemistry Library. 5. Lithium Batteries. New Materials, Developments and Perspectives* / Ed. G. Pistoia. Elsevier. Amsterdam–London, Elsevier, 1993. P. 457–478.
55. *Delmas C., Ménétrier M., Croguennec L., Levasseur S., Pérès J. P., Poullier C., Prado G., Fournès L., Weill F.* Lithium batteries: a new tool in solid state chemistry. Intern. // *J. Inorg. Mater.* 1999. V. 1, № 1. P. 11–19.
56. *Peres J. P., Weil F., Delmas C.* Lithium/vacancy ordering in the monoclinic  $\text{Li}_x\text{ANiO}_2$  ( $0.50 \leq x \leq 0.75$ ) solid solution. // *Solid State Ionics.* 1999. V. 116, № 1–2. P. 19–27.
57. *Arroyo y de Dompablo M. E., Ceder G.* First-principles calculations on  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ : phase stability and monoclinic distortion. // *J. Power Sources.* 2003. V. 119–121. P. 654–657.
58. *Arai H., Okada S., Ohtsuka H., Ichimura M., Yamaki J.* Characterization and cathode performance of  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  prepared with the excess lithium method. // *Solid State Ionics.* 1995. V. 80, № 3–4. P. 261–269.
59. *Li W., Reimers J. N., Dahn J. R.* Crystal structure of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  and a lattice-gas model for the order–disorder transition. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46, № 6. P. 3236–3246.



60. *Pickering I.J., Lewandowski J.T., Jacobson A.J., Goldstone J.A.* A neutron powder diffraction study of the ordering in  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . // *Solid State Ionics*. 1992. V. 53–56, part 1. P. 405–412.
61. *Reimers J.N., Li W., Dahn J.R.* Short-range cation ordering in  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ . // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47, № 14. P. 8486–8493.
62. *Гусев А.И.* Упорядоченные фазы никелита лития  $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ . // *Письма в ЖЭТФ*. 2004. Т. 79, № 4. С. 183–189.
63. *Peres J.P., Demourgues A., Delmas C.* Structural investigations on  $\text{Li}_{0.65-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  cathode material: XRD and EXAFS studies. // *Solid State Ionics*. 1998. V. 111. No 1–2. P. 135–144.
64. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1. 584 с.
65. *Гусев А.И., Ремпель А.А., Липатников В.Н.* Несоразмерная сверхструктура и сверхпроводимость в карбиде тантала. // *ФТТ*. 1991. Т. 33, № 8. С. 2298–2305.
66. *Gusev A.I., Rempel A.A., Lipatnikov V.N.* Incommensurate ordered phase in nonstoichiometric tantalum carbide. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1996. V. 8, № 43. P. 8277–8293.
67. *Липатников В.Н., Гусев А.И.* Зависимость электросопротивления нестехиометрического карбида титана  $\text{TiC}_y$  от концентрации и распределения углеродных вакансий. // *Письма в ЖЭТФ*. 1999. Т. 70, № 4. С. 284–289.
68. *Lipatnikov V.N., Gusev A.I.* High-temperature heat capacity and order–disorder phase transformations in nonstoichiometric titanium carbide. // *Physica status solidi (b)*. 1999. V. 212, № 1. P.R11–R12.
69. *Ремпель А.А., Липатников В.Н., Гусев А.И.* Функция распределения атомов углерода и параметры порядка в упорядоченных карбидах типа  $\text{Me}_6\text{C}_5$ . // *Кристаллография*. 1987. Т. 32, № 4. С. 1032–1033.

## Глава 6

# ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЬ БЛИЖНЕГО И ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА

Ближний порядок и дальний порядок характеризуют разные типы взаимного размещения атомов в кристаллических твердых телах. Дальний порядок возникает как результат интерференции волн возмущений, создаваемых взаимозамещаемыми элементами, и распространяется по всему объему кристалла. Ближний порядок характеризует взаимное распределение атомов разного сорта в зависимости от того, какой атом находится на выбранном узле решетки. Ближний порядок затухает с увеличением расстояния от выбранного атома и обычно распространяется не более чем на несколько периодов элементарной ячейки.

### § 6.1. Соотношение ближнего и дальнего порядка

Ближний порядок описывает лишь радиальное распределение атомов в решетке твердого раствора и определяет только условную вероятность обнаружения атома определенного сорта в данном узле. Дальний порядок включает в себя как радиальное, так и угловое распределение и позволяет определить действительную (фактическую, реальную) вероятность заполнения узла, относящегося к какой-либо подрешетке, атомом того или иного сорта. Однако, несмотря на принципиальные различия ближнего и дальнего порядка, между ними существует некоторая взаимосвязь. Если в твердом растворе имеется дальний порядок, то обязательно существует ближний порядок, причем параметры ближнего порядка  $\alpha_j$  для любой  $j$ -й координационной сферы есть величины постоянные, принимающие для конкретной полностью упорядоченной структуры строго фиксированные значения (для полностью упорядоченного твердого раствора  $\alpha_j = \alpha_j^{\text{ord}} - \text{const}$ ). Ближний порядок, обусловленный наличием дальнего порядка, называется сверхструктурным ближним порядком. Если дальний порядок отсутствует, то параметры ближнего порядка при увеличении радиуса координационной сферы стремятся к нулю. Эта часть ближнего порядка, не связанная с дальним порядком и обусловленная близкодействующими корреляциями в расположении атомов, называется корреляционным ближним порядком [1, 2]. Таким образом, если в твердом растворе имеется ближний порядок, то это не означает обязательного существования дальнего порядка.

Первоначально в теориях фазовых переходов порядок–беспорядок предполагалось, что упорядоченные металлические сплавы эквивалентны магнитным системам с ближайшим антиферромагнитным взаимодействием между спинами и могут быть описаны простой моделью Изинга. Основой этого предположения было такое распределение атомов в упорядоченных сплавах, при котором число пар одинаковых ближайших атомов было минимально. Однако уже из анализа теории Х. Бете [3, 4], в основе которой лежит учет близкодействующих взаимодействий, стало ясно, что свободная энергия сплава, определенная только через близкодействующие взаимодействия, не всегда позволяет описать дальний порядок. То же относится к методу вариации кластеров [6–9] — современному аналогу приближения Бете–Гуггенхейма

[3, 10]. В частности, авторы работы [11] обратили внимание на то, что при упорядочении сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  существует одномерное вырождение, т. е. без уменьшения числа разноименных атомов (при неизменном ближнем порядке в первой координационной сфере) может изменяться положение атомов Au в первой координационной сфере. В связи с этим возникает вопрос: будет ли следовать из предпосылок Х. Бете и Р. Кикучи существование порядка на дальних расстояниях в результате минимизации свободной энергии?

В альтернативных приближенных методах решения точной задачи Изинга (таких как теория Горского–Брегга–Вильямса [12, 13] и современный метод статических концентрационных волн [14] в теории среднего поля) дальний порядок в расположении атомов полагают заданным. Однако появляется другой недостаток, связанный с трудностью учета корреляций (особенно многочастичных) во взаимном расположении атомов. Таким образом, одним из самых трудных в проблеме упорядочения является вопрос о зависимости между ближним и дальним порядком.

Количественный анализ зависимости между ближним и дальним порядком можно выполнить с помощью кластерно-вариационного метода [15–17] определения числа ближайших координационных сфер, наличия в которых предельного ближнего порядка достаточно для образования дальнего порядка. Иначе говоря, в этом методе определяют, сколько параметров ближнего порядка необходимо и достаточно учесть для того, чтобы однозначно решить вопрос о наличии дальнего порядка. Основные идеи кластерно-вариационного метода предложил А. А. Ремпель. Рассмотрим результаты [15–17] более подробно.

В кластерно-вариационном методе соотношение между ближним и дальним порядком рассматривается со структурной точки зрения, вне зависимости от факторов, приводящих к появлению ближнего порядка, однако полагается, что такие факторы существуют и при определенных условиях могут привести к предельному ближнему порядку. В рассматриваемом методе используется представление о кластере как группе узлов кристаллической решетки твердого раствора. В зависимости от размера кластер может включать узлы, относящиеся к нескольким координационным сферам. Выбор кластера является довольно сложной задачей. Максимальный размер кластера ограничен элементарной ячейкой упорядоченной структуры. Однако обычно, во избежание непреодолимых вычислительных трудностей, используют кластер меньшего размера, но достаточный для учета необходимых парных и многочастичных корреляций.

Представим твердый раствор произвольного состава  $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$  как совокупность кластеров, узлы которых заняты атомами А или В. В этом случае существует несколько вариантов взаимного расположения атомов А и В по узлам кластера, т. е. несколько различных конфигураций  $i$ . Обозначим вероятность кластера с  $i$ -конфигурацией  $P_i$ . Конфигурации кластера, совпадающие друг с другом после применения к ним преобразований симметрии, эквивалентны; число эквивалентных конфигураций  $i$ -го кластера (мультиплетность конфигурации) обозначим  $\lambda_i$ . В общем случае мультиплетность  $\lambda_i$  равна индексу точечной группы симметрии  $G_i$  кластера с  $i$ -конфигурацией относительно точечной группы  $G_0$  кластера, все узлы которого заняты атомами одного сорта, т. е.  $\lambda_i = n(G_0)/n(G_i)$ , где  $n(G)$  — порядок группы  $G$ . С учетом определения мультиплетности условие нормировки вероятностей запишем в форме

$$\sum_i \lambda_i P_i = 1. \quad (6.1)$$

Для твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  можно записать также уравнение, связывающее вероятности кластеров  $P_i$  с составом твердого раствора:

$$\sum_i l_i \lambda_i P_i = y, \quad (6.2)$$

где  $l_i$  — доля узлов, занятых атомами сорта А, в кластере с  $i$ -конфигурацией.

Для твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  ближний порядок в  $j$ -й координационной сфере характеризуется параметром  $\alpha_j$ , который имеет вид [18]

$$\alpha_i = 1 - P_{BA}^{(j)} / P_{BA}^{\text{bin}}. \quad (6.3)$$

Здесь  $P_{BA}^{(j)}$  — действительная вероятность образования пар ВА в  $j$ -й координационной сфере;  $P_{BA}^{\text{bin}} = y(1-y)$  — биномиальная вероятность образования пар атомов ВА, соответствующая неупорядоченному состоянию твердого раствора и зависящая только от его состава. Действительные вероятности образования пар ВА в любой координационной сфере запишем через вероятности и мультиплетности кластеров:

$$\lambda_{BA} P_{BA}^{(j)} = \sum_i n_i^{(j)} \lambda_i P_i, \quad (6.4)$$

где  $n_i^{(j)}$  — относительная доля пар А–В в  $j$ -й координационной сфере кластера с  $i$ -й конфигурацией. Из уравнений (6.3), (6.4) ясно, что существует функциональная зависимость между вероятностями  $P_i$  и параметрами ближнего порядка  $\alpha_i$  для тех координационных сфер, которые могут быть учтены с помощью выбранного кластера. Для полностью упорядоченного твердого раствора параметры ближнего порядка для любой координационной сферы есть постоянные величины  $\alpha_j^{\text{ord}}$ , поэтому с учетом уравнений (6.3) и (6.4) на вероятности  $P_i$  накладывается следующее ограничение:

$$\sum_i n_i^{(j)} \lambda_i P_i = 2y(1-y)(1 - \alpha_j^{\text{ord}}). \quad (6.5)$$

Значения  $\alpha_j^{\text{ord}}$  вычисляются непосредственно из известной структуры упорядоченного твердого раствора.

Совместное решение уравнений (6.1), (6.2) и (6.5) для первой координационной сферы при известных значениях коэффициентов  $\lambda_i$ ,  $l_i$ ,  $n_i^{(j)}$  и величин  $y$  и  $\alpha_1^{\text{ord}}$  позволяет определить значения вероятностей  $P_i$ , а затем с помощью уравнений (6.3), (6.4) представить параметры ближнего порядка для более удаленных координационных сфер через найденные значения  $P_i$ . Сравнение рассчитанных значений  $\alpha_2 \dots \alpha_j$  с известными параметрами ближнего порядка полностью упорядоченного твердого раствора  $\alpha_2^{\text{ord}} \dots \alpha_j^{\text{ord}}$  дает возможность выяснить, достаточно ли существования предельного ближнего порядка  $\alpha_1^{\text{ord}}$  в первой координационной сфере для образования дальнего порядка. Если предельного ближнего порядка в первой координационной сфере для образования дальнего порядка недостаточно, так как при этом  $\alpha_2 \neq \alpha_2^{\text{ord}}$ , то систему уравнений (6.1), (6.2), (6.5) следует расширить, последовательно включая в нее уравнение (6.5), записанное для второй и последующих координационных сфер. Такие уравнения необходимо добавлять до тех пор, пока решение полученной системы не будет свидетельствовать о наличии в твердом растворе дальнего порядка; при наличии дальнего порядка вычисленные по уравнению (6.3) параметры ближнего порядка будут совпадать с этими же параметрами для полностью упорядоченного твердого раствора, т. е.  $\alpha_2 = \alpha_2^{\text{ord}} \dots \alpha_j = \alpha_j^{\text{ord}}$ . Таким способом для заданной упорядоченной структуры можно установить, какое минимальное количество параметров

ближнего порядка необходимо и достаточно учесть для однозначного решения вопроса об образовании дальнего порядка.

Рассмотрим применение данного метода на примере бинарных сплавов типа  $\beta$ -латуни,  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и  $\text{CuAu}$ . Эти сплавы являются представителями упорядочения в простых и часто встречающихся ОЦК и ГЦК базисных структурах.

Упорядоченные структуры с решеткой типа  $\beta$ -латуни наблюдаются в сплавах  $\text{CuBe}$ ,  $\text{AgMn}$ ,  $\text{FeAl}$  и других. Их образование связано с непрерывным изменением степени дальнего порядка в зависимости от температуры и происходит по механизму фазового перехода второго рода.

Неупорядоченный твердый раствор или сплав с ОЦК решеткой можно представить как совокупность кластеров в виде правильной четырехгранной пирамиды с различным количеством и взаимным расположением атомов сорта А и В (рис. 6.1). Кластер  $P_0$  имеет точечную группу симметрии  $4(C_4)$ , включающую четыре операции

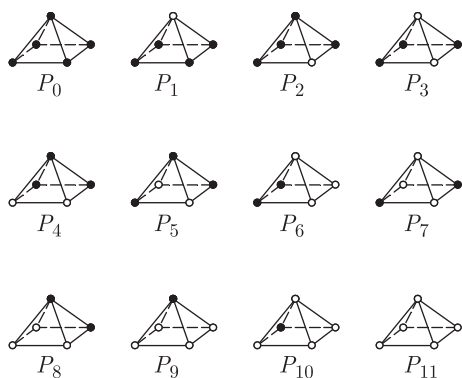


Рис. 6.1. Совокупность кластеров для описания бинарных твердых растворов  $A_yB_{1-y}$  с базисной ОЦК решеткой: (●) А, (○) В

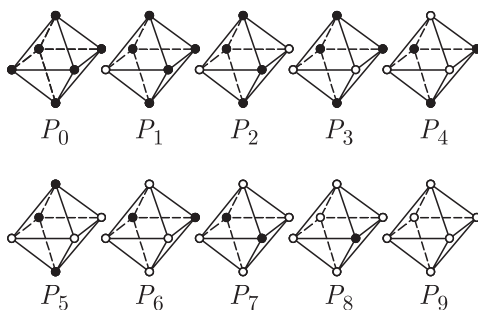


Рис. 6.2. Совокупность октаэдрических кластеров для описания бинарных твердых растворов  $A_yB_{1-y}$  с базисной ГЦК решеткой: (●) А, (○) В

симметрии  $h_1$ ,  $h_4$ ,  $h_{14}$  и  $h_{15}$  (см. табл. 2.3). Такие кластеры содержат атомы из трех координационных сфер: относительно атома, расположенного в вершине кластера, в первую координационную сферу входят четыре атома, лежащие в основании кластера; относительно любого атома, лежащего в основании кластера, в первую координационную сферу входит атом, расположенный в вершине кластера, во вторую координационную сферу — два ближайших атома основания, в третью — атом, расположенный по диагонали основания кластера. Это позволяет в соответствии с (6.3), (6.4) записать параметры ближнего порядка  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  через вероятности кластеров  $P_i$ . Для упорядочивающегося сплава эквиатомного состава АВ ( $y = 0,5$ ,  $P_{\text{BA}}^{\text{bin}} = 0,25$ ;  $\lambda_{\text{BA}} = 2$ ) эти параметры равны

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= 1 - 2P_1 - 2P_2 - 6P_3 - 4P_4 - 2P_5 - 4P_6 - 2P_7 - 6P_8 - 2P_9 - 2P_{10}, \\ \alpha_2 &= 1 - 4P_2 - 4P_3 - 4P_4 - 4P_5 - 4P_6 - 4P_7 - 4P_8 - 4P_{10}, \\ \alpha_3 &= 1 - 4P_2 - 4P_3 - 8P_4 - 8P_6 - 4P_8 - 4P_{10}.\end{aligned}\quad (6.6)$$

Для сплава типа  $\beta$ -латуни с максимальной степенью дальнего порядка параметры ближнего порядка для первой, второй и третьей координационных сфер равны

$\alpha_1^{\text{ord}} = -1$ ,  $\alpha_2^{\text{ord}} = 1$  и  $\alpha_3^{\text{ord}} = 1$ . С учетом  $\alpha_1^{\text{ord}} = -1$  систему уравнений (6.1), (6.2), (6.5) запишем в виде

$$\sum_{i=0}^{11} \lambda_i P_i = 1; \quad \sum_{i=0}^{11} l_i \lambda_i P_i = 0,5; \quad \sum_{i=0}^{11} n_i^{(j)} \lambda_i P_i = 1. \quad (6.7)$$

Значения коэффициентов  $\lambda_i$ ,  $l_i$  и  $n_i^{(j)}$  для твердых растворов с ОЦК структурой, описываемых кластерами в виде правильной четырехгранной пирамиды (рис. 6.1), приведены в табл. 6.1. Учитывая неотрицательность вероятностей кластеров, можно

Таблица 6.1. Значения коэффициентов  $\lambda_i$ ,  $l_i$ ,  $n_i^{(1)}$ ,  $n_i^{(2)}$  и  $n_i^{(3)}$ , соответствующих кластерам  $P_i$ , используемым для описания твердых растворов с ОЦК базисной структурой

Кластер $P_i$	$P_0$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$	$P_6$	$P_7$	$P_8$	$P_9$	$P_{10}$	$P_{11}$
$\lambda_i$	1	1	4	4	4	2	4	2	4	1	4	1
$l_i$	1	4/5	4/5	3/5	3/5	3/5	2/5	2/5	2/5	1/5	1/5	0
$n_i^{(1)}$	0	1	1/4	3/4	1/2	1/2	1/2	1/2	3/4	1	1/4	0
$n_i^{(2)}$	0	0	1/2	1/2	1/2	1	1/2	1	1/2	0	1/2	0
$n_i^{(3)}$	0	0	1/2	1/2	1	0	1	0	1/2	0	1/2	0

показать, что система уравнений (6.7) имеет единственное решение:  $P_1 = 1/2$ ,  $P_9 = 1/2$ ,  $P_0 = P_2 = P_3 = P_4 = P_5 = P_6 = P_7 = P_8 = P_{10} = P_{11} = 0$ . Следовательно, при предельной степени ближнего порядка в первой координационной сфере параметры  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  для второй и третьей координационных сфер в соответствии с (6.6) являются фиксированными числами и совпадают со значениями  $\alpha^{\text{ord}}$ :  $\alpha_2 = \alpha_2^{\text{ord}} = 1$  и  $\alpha_3 = \alpha_3^{\text{ord}} = 1$ . Хотя расчет позволяет определить параметры ближнего порядка только для трех координационных сфер, можно утверждать, что предельная степень ближнего порядка в первой координационной сфере приводит к полному дальнему порядку, причем упорядоченная структура может быть только структурой типа  $\beta$ -латуни. Этот вывод следует из того, что кластеры  $P_1$  и  $P_9$  с вероятностями, равными  $1/2$ , могут быть размещены на ОЦК решетке только единственным способом, при котором в расположении атомов А и В обязательно будет наблюдаться дальний порядок.

Таким образом, для твердых растворов и сплавов, упорядочивающихся по типу  $\beta$ -латуни, имеется принципиальная возможность описать фазовое превращение порядок–беспорядок, учитывая лишь взаимодействия атомов А и В с ближайшими соседями, т. е. взаимодействия в первой координационной сфере.

Рассмотрим твердый раствор с ГЦК решеткой как совокупность кластеров в виде октаэдров (рис. 6.2), имеющих десять неэквивалентных конфигураций с различным количеством и взаимным расположением атомов А и В. Кластер  $P_0$  имеет точечную группу симметрии  $m\bar{3}m$  ( $O_h$ ) с элементами симметрии  $h_1$ – $h_{48}$ . В октаэдрические кластеры входят атомы, расположенные друг относительно друга в первой и второй координационных сферах: в первую координационную сферу относительно произвольно выбранного узла октаэдра входят четыре ближайших узла, во вторую — один узел, расположенный по диагонали октаэдра относительно выбранного узла. С учетом этого, для твердого раствора  $A_y B_{1-y}$ , в соответствии с (6.3) запишем параметры ближнего порядка для первой и второй координационных сфер:

$$\alpha_1 = 1 - (P_1 + P_2 + 3P_3 + 2P_4 + 4P_5 + 3P_6 + P_7 + P_8)/[y(1 - y)],$$

$$\alpha_2 = 1 - (P_1 + 4P_3 + 4P_4 + 2P_5 + 4P_6 + P_8)/[y(1 - y)]. \quad (6.8)$$

Рассмотрим, как изменяется максимальная вероятность  $P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}}$  образования пар ВА в первой координационной сфере при изменении состава твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) с базисной ГЦК структурой. В общем случае при  $y < 0,5$  для любой координационной сферы максимальная вероятность  $P_{\text{BA}}^{\text{max}} = P_{\text{B}}^{\text{max}} P_{\text{A}}$ , где  $P_{\text{A}} = y$ . При малом содержании атомов А, когда  $y \rightarrow 0$ , вероятность  $P_{\text{B}}^{\text{max}} = 1$ , поэтому

$$P_{\text{BA}}^{\text{max}} = y. \quad (6.9)$$

Вероятность  $P_{\text{BA}}^{\text{max}}$  в области малых значений  $y$  можно также определить как  $P_{\text{BA}}^{\text{max}} = y \cdot \left. \frac{dP_{\text{BA}}^{\text{bin}}}{dy} \right|_{y=0} = y$ , что совпадает с условием (6.9). Найдем, в каком интервале значений  $y$  условие (6.9) выполняется для первой координационной сферы раствора  $A_yB_{1-y}$ .

Максимальная допустимая степень ближнего порядка достигается в идеальных полностью упорядоченных сверхструктурах. В ГЦК твердом растворе  $A_yB_{1-y}$  образуются сверхструктуры типа  $AB_3$ ,  $AB$  и  $A_3B$  (например,  $\text{CuAu}_3$ ,  $\text{CuAu}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ). Известно также, что в нестехиометрических соединениях  $\text{MX}_y$  ( $\text{MX}_y\Box_{1-y}$ ) с базисной структурой В1, в ГЦК неметаллической подрешетке которых упорядочиваются атомы внедрения Х и структурные вакансии  $\Box$ , образуются сверхструктуры  $\text{M}_3\text{X}_7$ ,  $\text{M}_6\text{X}_5$ ,  $\text{M}_4\text{X}_3$ ,  $\text{M}_3\text{X}_2$  и  $\text{M}_2\text{X}$  (см. главу 5). Этим сверхструктурам эквивалентны упорядоченные твердые растворы замещения  $\text{A}_7\text{B}$ ,  $\text{A}_5\text{B}$ ,  $\text{A}_3\text{B}$ ,  $\text{A}_2\text{B}$ ,  $\text{AB}$ . Поскольку структура инвариантна относительно замены атомов А на атомы В, то нужно добавить еще упорядоченные твердые растворы  $\text{AB}_7$  ( $\text{A}_{1/8}\text{B}_{7/8}$  или  $y = 1/8$ ),  $\text{AB}_5$  ( $y = 1/6$ ),  $\text{AB}_3$  ( $y = 1/4$ ) и  $\text{AB}_2$  ( $y = 1/3$ ). С учетом всех сверхструктур, которые могут возникнуть в ГЦК твердом растворе  $A_yB_{1-y}$ , нужно определить соответствующие им  $P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}}$ . Это можно сделать, используя известные распределения атомов по узлам кристаллической решетки каждой сверхструктуры (см. главу 5) и совокупность октаэдрических кластеров (рис. 6.2), с помощью которых можно описать ГЦК решетку.

Наибольшие значения вероятности  $\lambda_{\text{BA}} P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}}$ , равные  $1/4$ ,  $1/3$ ,  $1/2$ ,  $5/9$  и  $2/3$  достигаются для сверхструктур  $\text{AB}_7$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $P4_332$ ),  $\text{AB}_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ,  $P3_1$ ,  $C2$ ),  $\text{AB}_3$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $I4_1/mmm$ ),  $\text{AB}_2$  (пр. гр.  $Immm$ ,  $P2$ ) и  $\text{AB}$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ,  $I4_1/amd$ ), соответственно. Для сверхструктур  $\text{AB}_2$  (пр. гр.  $C222_1$  и  $P\bar{3}m1$ ) вероятности  $\lambda_{\text{BA}} P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}}$  равны  $1/2$  и  $1/3$ , т.е. меньше, чем  $\lambda_{\text{BA}} P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}} = 5/9$  для сверхструктур  $\text{AB}_2$  (пр. гр.  $Immm$ ,  $P2$ ). Аналогично, вероятность  $\lambda_{\text{BA}} P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}}$  равна  $1/2$  для сверхструктур  $\text{AB}$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $Fd\bar{3}m$ ), т.е. меньше, чем  $\lambda_{\text{BA}} P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}} = 2/3$  для сверхструктур  $\text{AB}$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ,  $I4_1/amd$ ). Значения  $P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}}$  можно найти из перечисленных значений  $\lambda_{\text{BA}} P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}}$  с учетом того, что  $\lambda_{\text{BA}} = 2$ .

Из найденных значений  $P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}}$  видно, что зависимость  $P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}} = y$  выполняется для сверхструктур  $\text{AB}_7$  ( $y = 1/8$ ),  $\text{AB}_5$  ( $y = 1/6$ ) и  $\text{AB}_3$  ( $y = 1/4$ ), поэтому она справедлива для интервала  $0 \leq y \leq 1/4$ . Если полагать, что при  $y \geq 1/4$  вероятность  $P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}}$  является линейной функцией от  $y$ , то с учетом значений  $P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}} = 1/4$  при  $y = 1/4$  и  $P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}} = 1/3$  при  $y = 1/2$  для интервала  $1/4 \leq y \leq 1/2$  получим  $P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}} = (1 + 2y)/6$ . Действительно, эта зависимость справедлива для сверхструктур  $\text{AB}_3$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $I4_1/mmm$ ),  $\text{AB}_2$  (пр. гр.  $Immm$ ,  $P2$ ) и  $\text{AB}$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ,  $I4_1/amd$ ) с  $y = 1/4$ ,  $1/3$  и  $1/2$ .

Поскольку структура инвариантна относительно замены атомов сорта А на атомы сорта В и наоборот, получим еще две области значений  $P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}}$ , заменяя в найденных функциях  $P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}}(y)$  величину  $y$  на  $(1 - y)$ . Таким образом, вероятность  $P_{\text{BA}}^{(1)\text{max}}$



для ГЦК твердых растворов  $A_yB_{1-y}$  и, в соответствии с (6.3), предельное значение параметра ближнего порядка  $\alpha_1(y)$  в первой координационной сфере имеют вид

$$P_{BA}^{(1)\max} = y, \quad \alpha_{1(\text{lim})}(y) = -y/(1-y), \quad \text{если } 0 \leq y \leq 1/4, \quad (6.10)$$

$$P_{BA}^{(1)\max} = (1+2y)/6, \quad \alpha_{1(\text{lim})}(y) = 1 - (1+2y)/[6y(1-y)], \\ \text{если } 1/4 \leq y \leq 1/2; \quad (6.11)$$

$$P_{BA}^{(1)\max} = ((3-2y)/6, \quad \alpha_{1(\text{lim})}(y) = 1 - (3-2y)/[6y(1-y)], \\ \text{если } 1/2 \leq y \leq 3/4; \quad (6.12)$$

$$P_{BA}^{(1)\max} = (1-y), \quad \alpha_{1(\text{lim})}(y) = -(1-y)/y, \quad \text{если } 3/4 \leq y \leq 1. \quad (6.13)$$

Эти же зависимости  $P_{BA}^{(1)\max}$  и  $\alpha_{1(\text{lim})}$  от  $y$  можно найти, если использовать для описания ГЦК решетки набор кластеров в виде тетраэдров из четырех ближайших узлов решетки или кластеры, включающие все 14 узлов элементарной ячейки ГЦК решетки. Таким образом, вид зависимостей  $P_{BA}^{(1)\max}(y)$  не зависит от формы кластера, выбранного для описания ГЦК решетки. Наибольшее возможное положительное значение параметра ближнего порядка в любой координационной сфере твердого раствора с любой решеткой соответствует случаю ближнего расслоения, когда вероятность  $P_{BA}^{(j)} = 0$  и  $\alpha_j = 1$ .

Рассмотрим область составов  $3/4 \leq y \leq 1,0$ , для которой при максимальной вероятности  $P_{BA}^{(1)\max}$  параметр ближнего порядка  $\alpha_1 = 1 - (1/y)$ . С учетом этого значения  $\alpha_1$  система уравнений (6.1), (6.2), (6.5) имеет вид

$$\sum_{i=0}^9 \lambda_i P_i = 1; \quad \sum_{i=0}^9 l_i \lambda_i P_i = y; \quad \sum_{i=0}^9 n_i^{(j)} \lambda_i P_i = 2(1-y). \quad (6.14)$$

Значения коэффициентов  $\lambda_i$ ,  $l_i$  и  $n_i^{(j)}$  для твердых растворов с ГЦК структурой, описываемых кластерами в виде октаэдра (рис. 6.2), приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2. Значения коэффициентов  $\lambda_i$ ,  $l_i$ ,  $n_i^{(1)}$  и  $n_i^{(2)}$ , соответствующих октаэдрическим кластерам  $P_i$ , используемым для описания твердых растворов с ГЦК базисной структурой

Кластер $P_i$	$P_0$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$	$P_6$	$P_7$	$P_8$	$P_9$
$\lambda_i$	1	6	3	12	8	12	12	3	6	1
$l_i$	1	5/6	2/3	2/3	1/2	1/2	1/3	1/3	1/6	0
$n_i^{(1)}$	0	1/3	2/3	1/2	1/2	2/3	1/2	2/3	1/3	0
$n_i^{(2)}$	0	1/3	0	2/3	1	1/3	2/3	0	1/3	0

В отличие от (6.7) уравнения (6.14) имеют бесконечное множество решений типа  $P_0 = (\lambda_2 P_2 + 6y - 5)$ ,  $P_1 = 1 - y - P_2$  и  $P_3 = P_4 = P_5 = P_6 = P_7 = P_8 = P_9 = 0$ . Отсюда следует, что в случае предельной степени дальнего порядка в первой координационной сфере параметр ближнего порядка во второй координационной сфере в соответствии с (6.8) будет переменной величиной:  $\alpha_2 = 1 - P/[y(1-y)]$ . Следовательно, существует неоднозначность в распределении атомов по решетке, которая совместно с энтропийным фактором должна препятствовать их упорядоченному расположению. Фактически это означает, что для ГЦК решетки ближний порядок

в первой координационной сфере не является достаточным условием для образования дальнего порядка. Это утверждение относится также к упорядочивающемуся на основе ГЦК решетке сплаву  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , для которого  $y = 3/4$ . Для упорядоченного сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  с максимальной степенью дальнего порядка вероятности кластеров  $P_0 = 1/4$  и  $P_2 = 3/(4\lambda_2)$  отличны от нуля, что обеспечивает предельную степень ближнего порядка в первой координационной сфере. Вместе с тем из полученного решения ясно, что существует множество других значений  $P_0$ ,  $P_1$  и  $P_2$ , приводящих к предельной степени ближнего порядка в первой координационной сфере. Таким образом, предельная степень ближнего порядка в первой координационной сфере — необходимое, но не достаточное условие наличия только кластеров  $P_0$  и  $P_2$ , обеспечивающих образование дальнего порядка типа  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

Аналогично можно рассмотреть область составов  $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$  при  $1/2 \leq y \leq 3/4$ , которой принадлежит упорядочивающийся сплав  $\text{CuAu}$ . Для сплава  $\text{CuAu}$  параметр  $\alpha_1^{\text{ord}}$  совпадает с предельной степенью ближнего порядка в первой координационной сфере, при этом в полностью упорядоченном сплаве имеются только кластеры  $P_2$  и  $P_7$  с вероятностями  $P_2 = 1/(2\lambda_2)$  и  $P_7 = 1/(2\lambda_7)$ . Вместе с тем значение  $\alpha_1$ , равное  $\alpha_1^{\text{ord}}$ , может быть для сплава с другими вероятностями кластеров, например,  $P_5 = 1/\lambda_5$  (остальные вероятности равны нулю). В области составов  $1/2 \leq y \leq 3/4$  предельное значение  $\alpha_1$  также не является достаточным условием образования дальнего порядка, так как уже для второй координационной сферы  $\alpha_2 = f(P_1)$ , т. е.  $\alpha_2$  — переменная величина, а не строго фиксированная и постоянная для заданных состава и структуры.

Аналогичное рассмотрение всей области составов твердых растворов  $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$  с базисной ГЦК структурой показывает, что в ГЦК твердых растворах (в отличие от ОЦК твердых растворов) предельный ближний порядок в первой координационной сфере не является достаточным условием образования дальнего порядка.

Таким образом, анализ соотношения ближнего и дальнего порядка [15–18] показывает, что могут существовать два типа твердых растворов. К первому типу относятся твердые растворы, в которых дальний порядок не возникает при наличии предельной степени ближнего порядка в первой координационной сфере; ко второму типу относятся твердые растворы, в которых ближний порядок определяет образование дальнего порядка.

В связи с отмеченными особенностями ОЦК и ГЦК твердых растворов становится ясно, почему теории [3, 10–13], учитывающие только ближайшие взаимодействия, хорошо работают при описании упорядочения в ОЦК решетках и плохо — для твердых растворов с ГЦК кристаллической решеткой.

Предложенный [15–17] метод позволяет определить количество параметров ближнего порядка, достаточное для описания упорядочения в твердых растворах с ГЦК структурой. Для этого нужно рассмотреть кластеры, включающие атомы из более удаленных координационных сфер, чем вторая.

Как известно, ближний порядок характеризует двухчастичную корреляцию в расположении атомов. Однако в твердых растворах взаимодействия более сложные. Предлагаемый подход можно применить к анализу не только парных, но и многочастичных корреляций, так как он позволяет в каждом конкретном случае определить, достаточно ли тех или иных корреляций для образования дальнего порядка. Заметим, что учет каждой корреляции приведет к появлению новых уравнений, связывающих вероятности кластеров с вероятностями образования групп из трех, четырех и большего числа атомов (вероятности таких групп в изучаемой упорядоченной структуре должны быть предварительно определены).

Из анализа соотношения ближнего и дальнего порядка, в качестве дополнительного важного результата, вытекает интересное следствие о роде фазовых переходов

типа упорядочения в твердых растворах с ОЦК и ГЦК базисными структурами. Образование дальнего порядка в зависимости от обуславливающих его причин может происходить как фазовый переход первого или второго рода. Если структура упорядоченного твердого раствора такова, что наличие ближнего порядка приводит к образованию дальнего порядка, то фазовое превращение порядок–беспорядок может произойти в результате монотонного увеличения степени ближнего порядка в первой координационной сфере и будет, вероятнее всего, фазовым переходом второго рода. Авторами работ [15, 16] показано, что в твердых растворах с ОЦК базисной структурой достаточно предельной степени ближнего порядка в первой координационной сфере для образования дальнего порядка, поэтому упорядочение в них может быть фазовым переходом второго рода. Это подтверждается результатами многочисленных исследований сплавов с ОЦК базисной структурой, упорядочение в которых, как правило, происходит по механизму фазового перехода второго рода [19]. В данной работе показано также, что для упорядочения в ГЦК решетке недостаточно тенденции к образованию ближнего порядка в первой координационной сфере. Фактически это означает отсутствие жесткой функциональной связи между ближним и дальним порядком, т. е. при некоторых условиях степень дальнего порядка может измениться скачком и произойдет фазовый переход первого рода. Действительно, анализ данных по упорядочению в твердых растворах с ГЦК базисной структурой показывает, что подавляющее большинство фазовых превращений порядок–беспорядок в них являются переходами первого рода.

Следовательно, можно установить качественную корреляцию между зависимостью ближнего и дальнего порядка в твердом растворе и родом фазового перехода. Если для данного твердого раствора возможно состояние кристаллической структуры с предельным ближним порядком и отсутствием дальнего, то превращение порядок–беспорядок происходит, скорее всего, как фазовый переход первого рода. Если же достижение предельной или меньшей степени ближнего порядка в первой координационной сфере автоматически приводит к образованию дальнего порядка, то превращение типа порядок–беспорядок будет переходом второго рода. Следует отметить, что установленная корреляция хорошо согласуется с известным критерием Ландау [20] для фазовых переходов второго рода.

Таким образом, в работах [16–17] предложен достаточно простой аналитический метод, позволяющий из структурных соображений установить количество ближайших координационных сфер, ближний порядок в которых является достаточным основанием для образования дальнего порядка. Предложенный метод применим к любым структурам, в работе [15, 16] он рассмотрен на примере упорядочения в твердых растворах с ОЦК и ГЦК базисными структурами. Из анализа соотношения ближнего и дальнего порядка следует принципиальная возможность описания упорядочения в твердых растворах с ОЦК базисной структурой с учетом ближнего порядка только в первой координационной сфере. Напротив, для описания упорядочения в твердых растворах с ГЦК кристаллической решеткой нужно учитывать параметры ближнего порядка более чем в двух ближайших координационных сферах.

## § 6.2. Ближний порядок в сверхструктурах

Ближний порядок в сверхструктурах может быть следствием близкодействующих (ковалентных, ионных и др.) или дальнедействующих (обусловленных электронами проводимости, фононами, упругими искажениями решетки) взаимодействий. В связи с этим при расчете фазовых равновесий в сплавах и нестехиометрических соединениях ближний порядок нужно учитывать не только в неупорядоченной, но

и в упорядоченных фазах. Однако даже наиболее известные статистические теории позволяют учитывать только один тип порядка. Например, в методе среднего поля [12, 13] учитывается только дальний порядок, который полагается заданным, а ближний порядок во внимание не принимается. Общей основой различных кластерных методов (теория Х. Бете [3], метод вариации кластеров [5–9]) является точное описание взаимодействия между частицами, входящими в кластер, и в самом лучшем случае весьма приближенное описание других взаимодействий. Из этого ясно, что в кластерных методах учитывается только ближний порядок.

С физической точки зрения, учет только одного типа порядка не оправдан, однако именно одновременный учет ближнего и дальнего порядка обуславливает основные трудности статистических расчетов систем, в которых возможно упорядочение. Предложенный А. А. Ремпелем и А. И. Гусевым [1, 2] анализ ближнего и дальнего порядка в известных упорядоченных сплавах и нестехиометрических соединениях позволяет продвинуться в решении указанной проблемы. Это достигается благодаря установлению функциональной связи ближнего и дальнего порядка, определению области изменения параметров ближнего порядка  $\alpha$  вследствие образования дальнего порядка. Установленные авторами [1, 2] области допустимых значений  $\alpha$  в различных координационных сферах распространенных сверхструктур полезны при определении ближнего порядка из экспериментов по диффузному рассеянию, при интерпретации спектров ЯМР, ЯГР и т. д.

Обсудим результаты [1, 2] более подробно. Рассмотрим твердый раствор замещения  $A_yB_{1-y}$ , при упорядочении которого образуется некоторая сверхструктура. Для определения универсальной зависимости параметра ближнего порядка  $\alpha$  от параметра дальнего порядка  $\eta$  воспользуемся функцией распределения атомов  $n(\mathbf{r})$  [14]. Как уже отмечалось (см. п. 5.2), функция распределения  $n(\mathbf{r})$  является вероятностью обнаружения атома данного сорта (например, сорта А) в узле  $\mathbf{r}$  и может быть представлена через концентрацию  $y$  атомов этого сорта и суперпозицию статических плоских волн (формулы (5.19) и (5.20)).

Поскольку узлы решетки с некоторой вероятностью могут быть заняты как атомами сорта А, так и атомами сорта В, то в соответствии с условием нормировки вероятностей  $n(\mathbf{r}) + n_B(\mathbf{r}) = 1$ , где  $n_B(\mathbf{r})$  — функция распределения атомов сорта В.

Вероятность заполнения любого узла  $\mathbf{r}$ , описываемая функцией распределения (5.19), не зависит от того, какими атомами заполнены остальные, в том числе соседние, узлы. По этой причине вероятность заполнения узла  $\mathbf{r}'$  атомом А, если узел  $\mathbf{r}$  занят атомом этого же сорта, т. е. условная вероятность, равна произведению значений функции распределения на этих узлах. Это означает, что функция распределения не описывает близкодействующих корреляций в расположении атомов. Из этого ясно, что выводимая далее формула связи ближнего и дальнего порядка определяет лишь ту часть ближнего порядка, которая непосредственно обусловлена наличием дальнего порядка. Такой ближний порядок называется сверхструктурным в противоположность корреляционному ближнему порядку, который обусловлен только близкодействующими корреляциями в расположении атомов.

Параметр ближнего порядка  $\alpha_j$  для  $j$ -й координационной сферы можно определить по формуле (6.3), в которой величину  $P_{BA}^{(j)}$  будем рассматривать как вероятность образования в твердом растворе пар ВА с расстоянием между атомами А и В, равным радиусу  $j$ -й координационной сферы.

Пусть при упорядочении твердого раствора образуется сверхструктура, элементарная ячейка которой имеет  $M$  типов неэквивалентных позиций с кратностями  $g_f$  ( $\sum_{f=1}^M g_f = \Phi$  — число узлов в элементарной ячейке сверхструктуры).

Рассмотрим  $j$ -е координационные сферы, центрами которых являются находящиеся в неэквивалентных позициях узлы элементарной ячейки. При одинаковом координационном числе  $z_j$  каждой неэквивалентной позиции  $f$  соответствует индивидуальный тип окружения, отличающийся соотношением количества атомов разного сорта и их взаимным расположением в  $j$ -й координационной сфере. В этом случае вероятность  $P_{fBA}^{(j)}$  образования пары ВА для  $j$ -й координационной сферы, центром которой является расположенный в узле  $\mathbf{r}_f$  атом сорта В, занимающий позицию типа  $f$ , равна

$$P_{fBA}^{(j)} = (1/z_j) \sum_{i=1}^{z_j} n_B(\mathbf{r}_f) n(\mathbf{r}_{if}^{(j)}) = [n_B(\mathbf{r}_f)/z_j] \sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)}), \quad (6.15)$$

где  $n(\mathbf{r}_{if}^{(j)})$  — значение функции распределения атомов сорта А на узлах  $\mathbf{r}_{if}^{(j)}$ , принадлежащих  $j$ -й координационной сфере. В свою очередь, вероятность  $P_{BA}^{(j)}$  можно найти как результат последовательного суммирования и усреднения по всем узлам  $\mathbf{r}$ , входящим в элементарную ячейку упорядоченной фазы, с учетом кратности занимаемых ими позиций, т. е.

$$P_{BA}^{(j)} = \frac{\sum_{f=1}^M g_f n_B(\mathbf{r}_f) \sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)})}{z_j \sum_{f=1}^M g_f} = \frac{\sum_{f=1}^M g_f [1 - n(\mathbf{r}_f)] \sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)})}{z_j \sum_{f=1}^M g_f}. \quad (6.16)$$

С учетом (6.3) и (6.16) параметр сверхструктурного ближнего порядка  $\alpha_j\{\eta\}$  равен

$$\alpha_j\{\eta\} = 1 - \frac{\sum_{f=1}^M g_f [1 - n(\mathbf{r}_f)] \sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)})}{y(1-y) z_j \sum_{f=1}^M g_f}. \quad (6.17)$$

Формула (6.17) позволяет легко найти параметры ближнего порядка  $\alpha_j\{\eta\}$  в твердом растворе произвольного состава для сколь угодно удаленных координационных сфер при изменении параметров дальнего порядка от нуля до максимального значения  $\eta_{\max}$ , если известна функция распределения  $n(\mathbf{r})$ . Фактически определение параметра  $\alpha_j\{\eta\}$  по формуле (6.17) сводится к вычислению среднего по кристаллу числа атомов того или иного сорта в  $j$ -й координационной сфере атома другого сорта, и в этом смысле соотношение (6.17) идентично известной формуле Каули [21].

В качестве примера вычислим параметры сверхструктурного ближнего порядка в полностью упорядоченных сплавах типа CuZn (базисная ОЦК структура), CuAu и Cu<sub>3</sub>Au (базисная ГЦК структура), а также в упорядоченных фазах M<sub>2</sub>X, M<sub>3</sub>X<sub>2</sub>, M<sub>4</sub>X<sub>3</sub>, M<sub>6</sub>X<sub>5</sub>, M<sub>8</sub>X<sub>7</sub> сильно нестехиометрических соединений MX<sub>y</sub> с базисной структурой B1. В нестехиометрических соединениях раствор замещения в неметаллической ГЦК подрешетке образуют атомы внедрения X и структурные вакансии □, т. е. незаполненные узлы неметаллической полрешетки. Рассматриваемые полностью упорядоченные сплавы и нестехиометрические соединения имеют общие формулы A<sub>2t-1</sub>B и M<sub>2t</sub>X<sub>2t-1</sub>□, где  $t = 1, 1.5, 2, 3$  и 4. Основные структурные характеристики обсуждаемых упорядоченных сплавов, в том числе сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок–порядок, приведены в табл. 6.3. Аналогичные характеристики сверхструктур M<sub>2t</sub>X<sub>2t-1</sub>□, образующихся в нестехиометрических соединениях MX<sub>y</sub> с базисной структурой B1, приведены в п. 5.4. Наличие данных

Таблица 6.3. Сверхструктуры типа  $A_{2t-1}B$  ( $t = 1$  и  $2$ ) некоторых сплавов

Формула	Сверхструктура		Неупорядоченная базисная фаза			
	Канал перехода беспорядок-порядок (векторы в единицах $2\pi/a^*$ )	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	Упорядоченные сплавы	Симметрия решетки	Тип структуры
AB	$\mathbf{k}_{12}^{(1)} = \{0, 0, 1\}$	Кубическая, тип $B2$ (CsCl) ( $\beta$ -латунь CuZn)	$Pm\bar{3}m(O_h)$	CuZn, AgZn, AuZn, CuBe, CuPd	ОЦК	A2 (W)
AB	$\mathbf{k}_{10}^{(1)} = \{0, 0, 1\}$	Тетрагональная, тип $L1_0$ (CuAu)	$P4/mmm(D_{4h})$	CuAu, LiBi, AlTi, ZnPd, FePd, NiPt	ГЦК	A1 (Cu)
$A_3B$	$\mathbf{k}_{10}^{(1)} = \{0, 0, 1\}$ , $\mathbf{k}_{10}^{(2)} = \{0, 1, 0\}$ , $\mathbf{k}_{10}^{(3)} = \{1, 0, 0\}$	Кубическая, тип $L1_2$ (Cu <sub>3</sub> Au)	$Pm\bar{3}m(O_h)$	Cu <sub>3</sub> Au, Cr <sub>3</sub> Pt, Sn <sub>3</sub> U, Zr <sub>3</sub> Al	ГЦК	A1 (Cu)

\* $a$  — период решетки неупорядоченной базисной фазы

о каналах переходов беспорядок–порядок позволяет по формулам (5.19), (5.20) рассчитать соответствующие функции распределения.

Упорядочение типа АВ (CuZn) в ОЦК решетке описывается функцией распределения

$$n(\mathbf{r}) = y - (\eta_{12}/2) \cos 2\pi z_1. \quad (6.18)$$

Упорядочения типа АВ (CuAu) и  $A_3B$  ( $Cu_3Au$ ) в ГЦК решетке описываются функциями распределения (5.54) и (5.68), соответственно.

Функции распределения для сверхструктур  $M_{2t}X_{2t-1}$  нестехиометрических соединений  $MX_y$  приведены в п. 5.4. Во всех функциях распределения  $x_1, y_1, z_1$  — координаты узлов  $\mathbf{r}$  ОЦК или ГЦК решетки, в которой происходит упорядочение.

С учетом функций распределения  $n(\mathbf{r})$  и координат узлов  $\mathbf{r}$ , образующих ту или иную координационную сферу, по формуле (6.17) рассчитаны параметры сверхструктурного ближнего порядка более чем для 100 координационных сфер обсуждаемых полностью упорядоченных сверхструктур стехиометрического состава, т.е. при равенстве всех параметров дальнего порядка единице и при условии  $y = y_{st} = (2t - 1)/2t$ . Результаты расчета  $\alpha_j(y_{st}, \eta_{max})$  для первых семнадцати координационных сфер приведены в табл. 6.4–6.6.

Расчет показал совпадение параметров ближнего порядка  $\alpha_j(y_{st}, \eta_{max})$  для сверхструктур типа АВ (пр. гр.  $P4/mmm$ ) и  $A_3B$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) (см. табл. 6.5). Одинаковый характер ближнего порядка в полностью упорядоченных твердых растворах замещения АВ (CuAu) и  $A_3B$  ( $Cu_3Au$ ) является следствием независимости величины парных взаимодействий от состава этих сплавов; то же самое относится к сверхструктурам  $M_2X$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ) и  $M_4X_3$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ), упорядочение в неметаллической подрешетке которых идентично упорядочению сплавов CuAu и  $Cu_3Au$ , соответственно.

Одинаковый характер ближнего порядка наблюдается также в полностью упорядоченных тригональной и кубической структурах типа  $M_2X$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$  и  $Fd\bar{3}m$ ), в ромбической и моноклинной структурах типа  $M_3X_2$  (пр. гр.  $Immm$  и  $P2$ ) (см. табл. 6.5 и 6.6).

Очень интересно совпадение параметров ближнего порядка  $\alpha_j(y_{st}, \eta_{max})$  для трех сверхструктур типа  $M_6X_5$ , имеющих разные кристаллические решетки (табл. 6.6). Эти сверхструктуры образуются в нестехиометрических соединениях по различным каналам перехода, имеют различающиеся функции распределения (5.72)–(5.74), их элементарные ячейки принадлежат пространственным группам  $C2/m$ ,  $P\bar{3}_1$  и  $C2$ . Совпадение ближнего порядка для сверхструктур с разной симметрией указывает на то, что в нестехиометрических соединениях  $MX_y$  наряду с сильными центральными межатомными взаимодействиями важную роль играют действующие нецентральные силы, которые приводят к разной симметрии упорядоченных фаз типа  $M_6X_5$ . Таким образом, даже предельного ближнего порядка недостаточно для формирования таких упорядоченных структур; это полностью согласуется с выводами [15, 16].

При проведении термодинамических расчетов фазовых диаграмм важно знать, в каких пределах может изменяться величина  $\alpha_j(y, \eta)$  в произвольной координационной сфере в зависимости от состава твердого раствора. Для определения верхней (sup) и нижней (inf) границ изменения параметра  $\alpha_j(y, \eta)$  воспользуемся очевидным условием нормировки значений, принимаемых функцией распределения на узлах  $j$ -й координационной сферы, на состав твердого раствора  $A_yB_{1-y}$ :

$$\left[ \sum_{f=1}^M g_f \sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)}) \right] / \left( z_j \sum_{f=1}^M g_f \right) = y. \quad (6.19)$$



Таблица 6.4. Параметры ближнего порядка  $\alpha_j(y_{st}, \eta_{\max})$  для сверхструктуры АВ ( $t = 1$ ) с ОЦК базисной решеткой и сверхструктур  $M_8X_7$  и  $A_7B$  ( $t = 4$ ) с ГЦК базисной решеткой

ОЦК базисная решетка				ГЦК базисная решетка				
<sup>1)</sup> Координационная сфера			$\alpha_j$ для сверхструктуры АВ	<sup>1)</sup> Координационная сфера			$\alpha_j$ для сверхструктур $M_8X_7$ и $A_7B$	
$j$	$hkl$	<sup>2)</sup> $z_j$	(пр. гр. $Pm\bar{3}m$ )	$j$	$hkl$	<sup>2)</sup> $z_j$	(пр. гр. $Fm\bar{3}m$ )	
1	111	8	−1	1	110	12	−1/7	− 1/7
2	200	6	1	2	200	6	−1/7	− 1/7
3	220	12	1	3	211	24	−1/7	1/7
4	311	24	−1	4	220	12	1	− 1/7
5	222	8	1	5	310	24	−1/7	− 1/7
6	400	6	1	6	222	8	−1/7	− 1/7
7	331	24	−1	7	321	48	−1/7	1/7
8	420	24	1	8	400	6	1	1
9	422	24	1	9	330, 411	36	−1/7	−1/7
10	333, 511	32	−1	10	420	24	−1/7	−1/7
11	440	12	1	11	332	24	−1/7	1/7
12	531	48	−1	12	422	24	1	− 1/7
13	442, 600	30	1	13	431, 510	72	−1/7	−1/7
14	620	24	1	14	521	48	−1/7	− 1/7
15	533	24	−1	15	440	12	1	1
16	622	24	1	16	433, 530	48	−1/7	−1/7
17	444	8	1	17	442, 600	30	−1/7	−1/7

<sup>1)</sup> Центром координационных сфер в сверхструктурах  $M_{2t}X_{2t-1}$  нестехиометрических соединений внедрения является вакансия  $\square$ , в сверхструктурах  $A_{2t-1}B$  твердых растворов (сплавов) — атом сорта В. Радиус  $j$ -й координационной сферы равен  $R_j = (a/2)\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ , где  $a$  — период базисной решетки.

<sup>2)</sup>  $z_j$  — координационное число.

Функция распределения  $n(\mathbf{r})$  может зависеть от нескольких параметров дальнего порядка. При равных параметрах дальнего порядка,  $\eta_1 = \eta_2 = \dots = \eta$ , функция распределения  $n(\mathbf{r})$  на всем множестве узлов решетки, в которой происходит упорядочение, принимает только два значения:  $n_1 = y - y_{st}\eta$  и  $n_2 = y + (1 - y_{st})\eta$  с кратностями  $g_1$  и  $g_2$  ( $y_{st} = g_2/(g_1 + g_2)$  — стехиометрический состав упорядоченной фазы). Для рассматриваемых сверхструктур  $A_{2t-1}B$  и  $M_{2t}X_{2t-1}$  кратности позиций равны  $g_1 = 1$  и  $g_2 = 2t - 1$ , а  $y_{st} = (2t - 1)/2t$ . С учетом отмеченного при равных параметрах дальнего порядка величину  $(1/z_j) \sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)})$  в формуле (6.17) можно представить как сумму двух слагаемых:

$$(1/z_j) \sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)}) = m_{1f}^{(j)} n_1 + m_{2f}^{(j)} n_2 = y + (m_{2f}^{(j)} - y_{st})\eta, \quad (6.20)$$

где  $m_{1f}^{(j)}$ ,  $m_{2f}^{(j)}$  — относительное число позиций типа 1 и 2 в  $j$ -й координационной сфере, центром которой является узел типа  $f$ .

Таблица 6.5. Параметры ближнего порядка  $\alpha_j(y_{st}, \eta_{max})$  для сверхструктур  $M_2X$  и  $AB$  ( $t = 1$ ),  $M_4X_3$  и  $A_3B$  ( $t = 2$ ) с ГЦК базисной решеткой

<sup>1)</sup> Координационная сфера			$M_2X$ и $AB$			$M_4X_3$ и $A_3B$	
$j$	$hkl$	<sup>2)</sup> $z_j$	пр. гр. $R\bar{3}m, Fd\bar{3}m$	пр. гр. $I4_1/amd$	пр. гр. $P4/mmm$	пр. гр. $Pm\bar{3}m$	пр. гр. $I4/mmm$
1	110	12	0	-1/3	-1/3	-1/3	-1/3
2	200	6	-1	1/3	1	1	5/9
3	211	24	0	1/3	-1/3	-1/3	1/9
4	220	12	1	-1/3	1	1	1/9
5	310	24	0	-1/3	-1/3	-1/3	-1/3
6	222	8	-1	-1	1	1	-1/3
7	321	48	0	1/3	-1/3	-1/3	1/9
8	400	6	1	1	1	1	1
9	330, 411	36	0	-1/3	-1/3	-1/3	-1/3
10	420	24	-1	1/3	1	1	5/9
11	332	24	0	1/3	-1/3	-1/3	1/9
12	422	24	1	-1/3	1	1	1/9
13	431, 510	72	0	-1/3	-1/3	-1/3	-1/3
14	521	48	0	1/3	-1/3	-1/3	1/9
15	440	12	1	1	1	1	1
16	433, 530	48	0	-1/3	-1/3	-1/3	5/9
17	442, 600	30	-1	1/3	1	1	5/9

<sup>1)</sup> Центром координационных сфер в сверхструктурах  $M_{2t}X_{2t-1}$  нестехиометрических соединений внедрения является вакансия  $\square$ , в сверхструктурах  $A_{2t-1}B$  твердых растворов (сплавов) — атом сорта В. Радиус  $j$ -й координационной сферы равен  $R_j = (a/2)\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ , где  $a$  — период базисной решетки.

<sup>2)</sup>  $z_j$  — координационное число.

При равных параметрах  $\eta$  сумма по неэквивалентным позициям  $f$  в формуле (6.20) сводится к сумме лишь по двум позициям с кратностями  $g_1$  и  $g_2$ . С учетом этого, а также условия нормировки (6.19), уравнения (6.20) и значений  $n_1$  и  $n_2$  формула (6.17) преобразуется к виду

$$\alpha_j(y, \eta) = -\eta^2(1 - y_{st})(m_{21}^{(j)} - y_{st})/[y(1 - y)], \quad (6.21)$$

где  $m_{21}^{(j)}$  есть относительная доля узлов, занимающих позиции типа 2 в  $j$ -й координационной сфере, центром которой является узел, находящийся в позиции 1. Для сверхструктуры типа  $A_{2t-1}B$  величина  $y_{st} = (2t - 1)/2t$ . С учетом этого выражение (6.21) для  $\alpha_j(y, \eta)$  можно записать в другой форме:

$$\alpha_j(y, \eta) = -(\eta^2/4t^2)(2tm_{21}^{(j)} + 1 - 2t)/[y(1 - y)]. \quad (6.22)$$

Выражения (6.21) и (6.22) устанавливают связь между параметром дальнего порядка  $\eta$  и параметрами сверхструктурного ближнего порядка  $\alpha_j$  для любых координационных сфер упорядоченных твердых растворов произвольного состава и с различными типами упорядочения в отсутствие корреляций.

Таблица 6.6. Параметры ближнего порядка  $\alpha_j(y_{st}, \eta_{max})$  для сверхструктур  $M_3X_2$  и  $A_2B$  ( $t = 1,5$ ),  $M_6X_5$  и  $A_5B$  ( $t = 3$ ) и  $Ti_5\blacksquare_1O_5\Box_1$  ( $t = 3$ ) с базисной ГЦК решеткой

1) Координационная сфера			$\alpha_j(y_{st}, \eta_{max})$				
			$M_3X_2$ и $A_2B$			$M_6X_5$ и $A_5B$	$Ti_5\blacksquare_1O_5\Box_1$
$j$	$hkl$	2) $z_j$	пр. гр. $P2, Immm$	пр. гр. $P\bar{3}m1$	пр. гр. $C222_1$	пр. гр. $C2/m, P3_1, C2$	пр. гр. $C2/m$
1	110	12	-1/4	1/4	-1/8	-1/5	-1/5
2	200	6	0	-1/2	-1/2	-1/5	1/5
3	211	24	1/4	-1/8	1/8	1/5	0
4	220	12	-1/4	1/4	1/4	0	0
5	310	24	0	-1/2	1/8	0	0
6	222	8	1/4	-1/8	-1/8	-1/5	2/5
7	321	48	-1/4	1/4	-3/16	-1/10	- 1/10
8	400	6	0	-1/2	0	1/5	1/5
9	330, 411	36	1/4	1/4	0	2/15	1/15
10	420	24	-1/4	1/4	0	-1/5	0
11	332	24	0	-1/2	1/4	0	-1/5
12	422	24	1/4	-1/8	0	2/5	2/5
13	431, 510	72	-1/4	1/4	0	-1/15	- 2/15
14	521	48	1/4	-1/8	1/8	0	0
15	440	12	-1/4	1/4	-1/4	0	0
16	433, 530	48	0	-1/2	-1/16	0	- 1/10
17	442, 600	30	2/5	1/10	1/15	-1/5	13/25

1) Центром координационных сфер в сверхструктурах  $M_{2t}X_{2t-1}$  нестехиометрических соединений внедрения является вакансия  $\Box$ , в сверхструктурах  $A_{2t-1}B$  твердых растворов (сплавов) — атом сорта В. Радиус  $j$ -й координационной сферы равен  $R_j = (a/2)\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ , где  $a$  — период базисной решетки.

2)  $z_j$  — координационное число.

Из выражений (6.21) и (6.22) следует, что параметр сверхструктурного ближнего порядка является квадратичной функцией от параметра дальнего порядка и равен нулю при  $\eta = 0$  для любой координационной сферы и для любого состава. При  $\eta \neq 0$  параметр ближнего порядка может быть отрицателен (если  $m_{21}^{(j)} > y_{st}$ ), равен нулю (если  $m_{21}^{(j)} = y_{st}$ ) или положителен (если  $m_{21}^{(j)} < y_{st}$ ); значения  $m_{21}^{(j)}$  для обсуждаемых сверхструктур приведены в табл. 6.7.

Из (6.21) следует также, что предельные значения  $\alpha_j(y, \eta)$  реализуются, когда достигается максимальная степень дальнего порядка. Максимальное значение параметра дальнего порядка  $\eta_{max}$ , возможное для твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  заданного состава, в котором образуется сверхструктура  $A_{2t-1}B$ , определяется зависимостью (5.85), которую запишем в несколько ином виде:

$$\eta_{max}(y) = \begin{cases} (1-y)/(1-y_{st}) = 2t(1-y), & \text{если } y_{st} \leq y \leq 1, \\ y/y_{st} = 2ty/(2t-1), & \text{если } 0 \leq y \leq y_{st}. \end{cases} \quad (6.23)$$

С учетом (6.21) и (6.23) и того, что  $\alpha_j(y, \eta_{\max}) = -(m_{21}^{(j)} - y_{\text{st}})/y_{\text{st}}$ , предельные значения  $\alpha_j(y_{\text{st}}, \eta_{\max})$  равны

$$-\frac{(1-y)(m_{21}^{(j)} - y_{\text{st}})}{y(1-y_{\text{st}})} = \alpha_j(y_{\text{st}}, \eta_{\max}) \frac{y_{\text{st}}(1-y)}{y(1-y_{\text{st}})} \quad \text{при } y_{\text{st}} \leq y \leq 1,$$

$$-\frac{y(1-y_{\text{st}})(m_{21}^{(j)} - y_{\text{st}})}{y_{\text{st}}^2(1-y)} = \alpha_j(y_{\text{st}}, \eta_{\max}) \frac{y(1-y_{\text{st}})}{y_{\text{st}}(1-y)} \quad \text{при } 0 \leq y \leq y_{\text{st}}. \quad (6.24)$$

Значения  $\alpha_j(y_{\text{st}}, \eta_{\max})$  для обсуждаемых сверхструктур приведены в табл. 6.4–6.6. Используя их, по формулам (6.24) можно легко найти предельные значения  $\alpha_j(y, \eta_{\max})$  для любого состава упорядоченного сплава или нестехиометрического соединения. На рис. 6.3 в качестве примера показаны зависимости предельных значений параметров сверхструктурного ближнего порядка  $\alpha_j(y, \eta_{\max})$  для первых двенадцати координационных сфер от состава нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$ , упорядоченного по типу  $\text{M}_6\text{X}_5$ .

Для исследования ближнего порядка в кристаллах часто используется метод диффузного рассеяния рентгеновского излучения или нейтронов. Формула (6.24) полезна для анализа экспериментальных данных по ближнему порядку в упорядоченных фазах, так как определяет физические пределы варьирования параметров

Таблица 6.7. Коэффициенты  $m_{21}^{(j)}$  для сверхструктуры АВ с ОЦК базисной решеткой и сверхструктур  $\text{M}_2\text{X}$  и АВ,  $\text{M}_3\text{X}_2$  и  $\text{A}_2\text{B}$ ,  $\text{M}_4\text{X}_3$  и  $\text{A}_3\text{B}$ ,  $\text{M}_6\text{X}_5$  и  $\text{A}_5\text{B}$ ,  $\text{Ti}_5\blacksquare_1\text{O}_5\blacksquare_1$  ( $t = 3$ ),  $\text{M}_8\text{X}_7$  и  $\text{A}_7\text{B}$  с ГЦК базисной решеткой

$1)j$	ОЦК базисная решетка	ГЦК базисная решетка					
	АВ	$\text{M}_2\text{X}$ и АВ			$\text{M}_3\text{X}_2$ и $\text{A}_2\text{B}$		
	пр. гр. $Pm\bar{3}m$	пр. гр. $R\bar{3}m, Fd\bar{3}m$	пр. гр. $I4_1/amd$	пр. гр. $P4/mmm$	пр. гр. $P2_1, Immm$	пр. гр. $P\bar{3}m1$	пр. гр. $C222_1$
1	1	1/2	2/3	2/3	5/6	1/2	3/4
2	0	1	1/3	0	2/3	1	1
3	0	1/2	1/3	2/3	1/2	3/4	7/12
4	1	0	2/3	0	5/6	1/2	1/2
5	0	1/2	2/3	2/3	2/3	1	7/12
6	0	1	1	0	1/2	3/4	3/4
7	1	1/2	1/3	2/3	5/6	1/2	19/24
8	0	0	0	0	2/3	1	2/3
9	0	1/2	2/3	2/3	1/2	1/2	2/3
10	1	1	1/3	0	5/6	1/2	2/3
11	0	1/2	1/3	2/3	2/3	1	1/2
12	1	0	2/3	0	1/2	3/4	2/3
13	0	1/2	2/3	2/3	5/6	1/2	2/3
14	0	1/2	1/3	2/3	1/2	3/4	7/12
15	1	0	0	0	5/6	1/2	5/6
16	0	1/2	2/3	2/3	2/3	1	17/24
17	0	1	1/3	0	2/5	3/5	8/15

Таблица 6.7 (продолжение)

ГЦК базисная решетка						
<sup>1)</sup> <i>j</i>	M <sub>4</sub> X <sub>3</sub> и A <sub>3</sub> B		M <sub>6</sub> X <sub>5</sub> и A <sub>5</sub> B	Ti <sub>5</sub> ■ <sub>1</sub> O <sub>5</sub> □ <sub>1</sub>	M <sub>8</sub> X <sub>7</sub> и A <sub>7</sub> B	
	пр. гр. <i>Pm</i> $\bar{3}m$	пр. гр. <i>I4/mmm</i>	пр. гр. <i>C2/m, P3<sub>1</sub>, C2</i>	пр. гр. <i>C2/m</i>	пр. гр. <i>Fm</i> $\bar{3}m$	пр. гр. <i>P4<sub>3</sub>32</i>
1	1	1	1	1	1	1
2	0	1/3	1	2/3	1	1
3	1	2/3	2/3	5/6	1	3/4
4	0	2/3	5/6	5/6	0	1
5	1	1	5/6	5/6	1	1
6	0	1	1	1/2	1	1
7	1	2/3	11/12	11/12	1	3/4
8	0	0	2/3	2/3	0	0
9	1	1	3/18	7/9	1	1
10	0	1/3	1	5/6	1	1
11	1	2/3	5/6	1	1	3/4
12	0	2/3	1/2	1/2	0	1
13	1	1	8/9	17/18	1	1
14	1	2/3	5/6	5/6	1	1
15	0	0	5/6	5/6	0	0
16	1	1	5/6	11/12	1	1
17	0	1/3	1	2/5	1	1

<sup>1)</sup>*j* — номер координационной сферы. Центром координационных сфер в сверхструктурах M<sub>2t</sub>X<sub>2t-1</sub> нестехиометрических соединений внедрения является вакансия □, в сверхструктурах A<sub>2t-1</sub>B твердых растворов (сплавов) — атом сорта B.

функции, аппроксимирующей интенсивность диффузного рассеяния. В связи с этим упомянем работу [22], в которой методом диффузного рассеяния нейтронов изучен упорядоченный по типу M<sub>6</sub>X<sub>5</sub> карбид NbC<sub>0,80</sub>. В результате формальной аппроксимации экспериментальных данных для упорядоченного карбида NbC<sub>0,80</sub> получены следующие параметры ближнего порядка, выходящие за физически допустимые пределы: α<sub>5</sub> = -0,194, α<sub>6</sub> = 0,228, α<sub>8</sub> = 0,254. Действительно, при упорядочении типа M<sub>6</sub>X<sub>5</sub> и любых значениях *y* параметр α<sub>5</sub>(η) ≡ 0, так как m<sub>21</sub><sup>(5)</sup> = y<sub>st</sub>; в 6-й и 8-й координационных сферах упорядоченного по типу M<sub>6</sub>X<sub>5</sub> карбида NbC<sub>0,80</sub> параметры ближнего порядка могут изменяться лишь в пределах -0,16 ≤ α<sub>6</sub>(η) < 0 и 0 < α<sub>8</sub>(η) ≤ 0,16. Для неупорядоченного карбида NbC<sub>0,80</sub> авторы работы [22] также получили ряд физически недопустимых значений (например, α<sub>2</sub> = -0,507!).

Величина m<sub>21</sub><sup>(j)</sup> (относительная доля узлов, занимающих позиции типа 2 в *j*-й координационной сфере, центром которой является узел, находящийся в позиции 1) для разных *j* может принимать лишь те значения, которые разрешены условием нормировки (6.19). После замены суммы  $\sum_{i=1}^{z_j} n(\mathbf{r}_{if}^{(j)})$  в (6.19) на выражение (6.20) и последующих преобразований получим непосредственное условие нормировки величин m<sub>2f</sub><sup>(j)</sup>:

$$(1 - y_{st})m_{21}^{(j)} + y_{st}m_{22}^{(j)} = y_{st}. \quad (6.25)$$

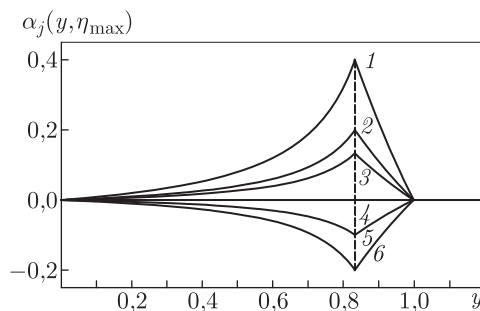


Рис. 6.3. Зависимость параметра сверхструктурного ближнего порядка  $\alpha_j(y, \eta_{\max})$  в первых двенадцати координационных сферах от состава нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$ , в котором образуется сверхструктура типа  $\text{M}_6\text{X}_5$ : 1 — двенадцатая координационная сфера, 2 — третья и восьмая координационные сферы, 3 — девятая координационная сфера, 4 — четвертая, пятая и одиннадцатая координационные сферы, 5 — седьмая координационная сфера, 6 — первая, вторая, шестая и десятая координационные сферы

Анализ условия (6.25) показывает, что для  $y_{\text{st}} \geq 1/2$  относительная доля  $m_{21}^{(j)}$  может изменяться от нуля до единицы, а для  $y_{\text{st}} \leq 1/2$  она меняется от нуля до  $y_{\text{st}}(1 - y_{\text{st}})$ . С учетом этих предельных значений  $m_{21}^{(j)}$  после их подстановки в (6.24) получим нижнюю и верхнюю границы параметра ближнего порядка для любой координационной сферы в зависимости от состава твердого раствора и типа упорядочения. Формулы, определяющие  $\inf(\alpha)$  и  $\sup(\alpha)$ , приведены в табл. 6.8. На рис. 6.4 показаны области допустимых значений  $\alpha_j(y, \eta)$  для рассматриваемых сверхструктур с  $y_{\text{st}} = 1/2, 2/3, 3/4, 5/6$  и  $7/8$  ( $t = 1, 1.5, 2, 3$  и  $4$ , соответственно). Границы областей вычислены с помощью выражений для  $\inf(\alpha)$  и  $\sup(\alpha)$ , приведенных в табл. 6.8. Заметим, что изображенные на рис. 6.4 области  $\alpha_j(y, \eta)$  являются наибольшими из всех возможных, т.е. включают в себя области допустимых значений  $\alpha_j(y, \eta)$  для любых базисных структур.

Формулы  $\inf(\alpha)$  и  $\sup(\alpha)$ , определяющие предельные области допустимых значений параметров сверхструктурного ближнего порядка, выведены без учета конкретной базисной структуры, которая может накладывать более жесткие ограничения на величину  $\alpha_j(y, \eta)$ . Иначе говоря, для конкретных базисных структур, на основе которых происходит упорядочение, их области  $\alpha_j(y, \eta)$  могут оказаться более узкими, чем предельные.

Таблица 6.8. Нижняя ( $\inf$ ) и верхняя ( $\sup$ ) границы параметра сверхструктурного ближнего порядка

Сверхструктура	$0 \leq y \leq y_{\text{st}}$		$y_{\text{st}} \leq y \leq 1$	
	$\inf(\alpha)$	$\sup(\alpha)$	$\inf(\alpha)$	$\sup(\alpha)$
$y_{\text{st}} \geq 1/2$	$-\frac{y(1 - y_{\text{st}})^2}{y_{\text{st}}^2(1 - y)}$	$\frac{y(1 - y_{\text{st}})}{y_{\text{st}}(1 - y)}$	$-\frac{1 - y}{y}$	$\frac{(1 - y)y_{\text{st}}}{(1 - y_{\text{st}})y}$
$y_{\text{st}} \leq 1/2$	$-\frac{y}{1 - y}$	$\frac{y(1 - y_{\text{st}})}{y_{\text{st}}(1 - y)}$	$-\frac{(1 - y)y_{\text{st}}^2}{(1 - y_{\text{st}})^2y}$	$\frac{(1 - y)y_{\text{st}}}{(1 - y_{\text{st}})y}$

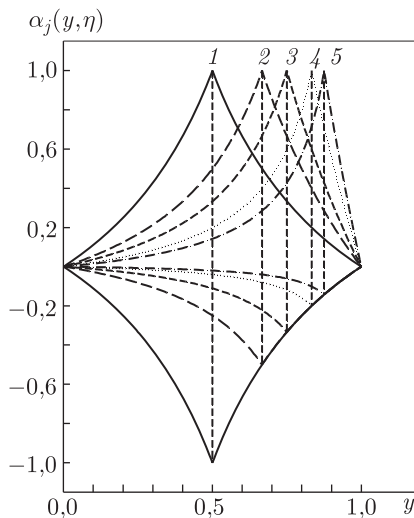


Рис. 6.4. Области допустимых значений  $\alpha_j(y, \eta)$  для различных сверхструктур: 1 — АВ или  $M_2X$  ( $y_{st} = 1/2$ ); 2 —  $A_2B$  или  $M_3X_2$  ( $y_{st} = 2/3$ ); 3 —  $A_3B$  или  $M_4X_3$  ( $y_{st} = 3/4$ ); 4 —  $A_5B$  или  $M_6X_5$  ( $y_{st} = 5/6$ ); 5 —  $A_7B$  или  $M_8X_7$  ( $y_{st} = 7/8$ )

Рассмотрим в качестве примера ближний порядок в первой координационной сфере базисных ОЦК и ГЦК структур. В параграфе 6.1 показано, что область отрицательных значений параметров ближнего порядка в первой координационной сфере ОЦК структуры совпадает с  $\inf(\alpha)$  (см. табл. 6.8). Таким образом, базисная ОЦК структура не вносит дополнительных ограничений на область допустимых значений параметра ближнего порядка. Напротив, для базисной ГЦК структуры область допустимых значений оказывается меньше предельной. Это связано с тем, что в ГЦК решетке на поверхности первой координационной сферы расположены атомы, которые находятся друг от друга на расстоянии, равном радиусу этой сферы. Иначе говоря, в ГЦК структуре первые координационные сферы различных узлов перекрываются по узлам кристаллической решетки; в ОЦК структуре такое перекрывание координационных сфер по узлам решетки отсутствует.

На рис. 6.5 а для базисной ГЦК структуры показана область, включающая все возможные значения  $\alpha_1$ , в том числе реализующиеся благодаря близкодействующим корреляциям. Как видно, в соответствии с (6.10), минимальное допустимое значение  $\alpha_1 = -1/3$  достигается при  $y = 1/4, 1/2$  и  $3/4$ . На рис. 6.5 б, в, г показано, как сверхструктурные области допустимых значений  $\alpha_1(y, \eta_{\max})$ , рассчитанные по формуле (6.24) для упорядоченных фаз с  $y_{st} = 1/4, 1/2$  и  $3/4$ , накладываются на общую область допустимых значений  $\alpha_1$ . Заметим, что область, показанная на рис. 6.5 в, соответствует только сверхструктурам АВ или  $M_2X$  с пространственными группами  $P4/mmm$  и  $I4_1/amd$ ; для сверхструктур АВ или  $M_2X$  с пространственными группами  $R\bar{3}m$  и  $Fd\bar{3}m$  параметр  $\alpha_1(y, \eta_{\max}) \equiv 0$ . Заштрихованные участки области допустимых значений  $\alpha_1$  в перечисленных сверхструктурах не могут реализоваться за счет дальнего порядка и обусловлены исключительно близкодействующими корреляциями. Иначе говоря, эти участки образуют область значений  $\alpha_1$ , являющуюся дополнительной к области сверхструктурного ближнего порядка. На рис. 6.5 д показана объединенная для трех сверхструктур (с  $y_{st} = 1/4, 1/2$  и  $3/4$ ) область допустимых значений  $\alpha_1(y, \eta_{\max})$ . Даже такая объединенная область не перекрывает полностью



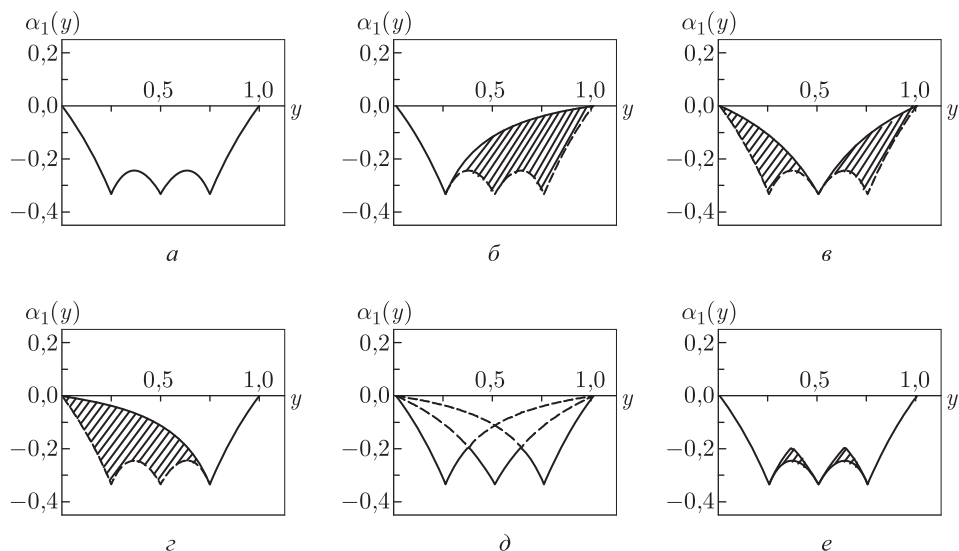


Рис. 6.5. Области допустимых значений сверхструктурного и корреляционного ближнего порядка в первой координационной сфере базисной ГЦК структуры (дополнительные области, обусловленные только близкодействующими корреляциями, заштрихованы): *a* — общая область  $\alpha_1$  для базисной ГЦК структуры; *б–г* — области сверхструктурного  $\alpha_1(y, \eta_{\max})$  и дополнительного корреляционного ближнего порядка для сверхструктур  $AB_3$  и  $M_4X$ ,  $AB$  и  $M_2X$  (пр. гр.  $P4/mmm$  и  $I4_1/amd$ ) и  $A_3B$  ( $M_4X_3$ ) соответственно; *д* — объединенная область  $\alpha_1(y, \eta_{\max})$  для сверхструктур  $AB_3$  ( $M_4X$ ),  $AB$  ( $M_2X$ ) (пр. гр.  $P4/mmm$  и  $I4_1/amd$ ) и  $A_3B$  ( $M_4X_3$ ); *е* — объединенная область  $\alpha_j(y, \eta_{\max})$  для трех сверхструктур и дополнительная к ней область корреляционного ближнего порядка

общей области допустимых значений  $\alpha_1$ , которые могут быть реализованы только благодаря наличию корреляционного ближнего порядка.

На рис. 6.6 показаны область допустимых значений  $\alpha_1(y, \eta_{\max})$  для сверхструктуры типа  $M_6X_5$  и дополнительная область параметра  $\alpha_1$ . Дополнительная область в такой сверхструктуре обусловлена исключительно близкодействующими

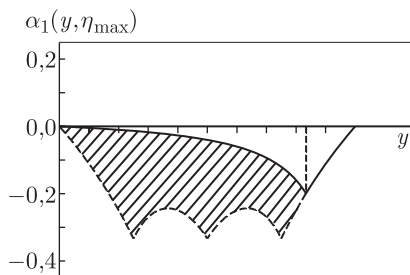


Рис. 6.6. Области допустимых значений сверхструктурного  $\alpha_1(y, \eta_{\max})$  и дополнительного корреляционного ближнего порядка в первой координационной сфере сверхструктур типа  $M_6X_5$ , образующихся в решетке с базисной ГЦК структурой (дополнительная область, обусловленная близкодействующими корреляциями, заштрихована)

корреляциями, а не наличием ближнего порядка. Из рис. 6.6 видно, что сверхструктурная область перекрывает только малую часть общей области ближнего порядка, поэтому образование упорядоченных фаз типа  $M_bX_5$  нельзя объяснить взаимодействиями только в первой координационной сфере. Аналогичные рассуждения можно провести для более удаленных, чем первая, координационных сфер.

Выполненный анализ показывает, что наряду с областями сверхструктурного ближнего порядка имеются области корреляционного ближнего порядка. Учет обеих областей ближнего порядка является условием правильности термодинамических расчетов упорядочения в твердых растворах.

Дальнейшее развитие теории атомного упорядочения невозможно без одновременного учета ближнего и дальнего порядка при определении конфигурационной свободной энергии кристалла, в котором происходит упорядочение. Результаты работ [1, 2], изложенные в п. 6.2, являются промежуточным этапом решения этой проблемы. В разделе 6.2 описан самый общий подход к расчету той части ближнего порядка, которая обусловлена наличием в сверхструктурах статических концентрационных волн. Используя формулы, выведенные для расчета сверхструктурного ближнего порядка, можно найти вероятности различных двухчастичных фигур и с их помощью записать конфигурационную энергию и энтропию кристалла. Эта запись свободной энергии аналогична используемой в методе функционала параметров порядка [18, 23–26] и позволяет правильно учесть симметрию упорядоченного кристалла и приближенно описать близкодействующие взаимодействия. Следующим шагом в развитии теории должен быть учет дополнительного корреляционного ближнего порядка, который может существовать в упорядоченной фазе. Корреляционный и сверхструктурный ближние порядки в совокупности дадут точное значение вероятностей различных кластеров (групп атомов) и поэтому позволят наряду с симметрией упорядоченной фазы точно учесть близкодействующие взаимодействия. Параметры корреляционного и сверхструктурного ближнего порядка не зависят друг от друга, т.е. между ними отсутствует непосредственная функциональная связь. Однако на значения параметров корреляционного ближнего порядка накладываются существенные ограничения, которые зависят от значений параметров сверхструктурного ближнего порядка, поскольку их сумма не должна выходить за пределы общей области допустимых значений параметров ближнего порядка.

## Литература к главе 6

1. Ремпель А. А., Гусев А. И. Ближний порядок в упорядоченных сплавах и фазах внедрения. // ФТТ. 1990. Т. 32, № 1. С. 16–24.
2. Rempel A. A., Gusev A. I. Short-range order in superstructures. // *Physica status solidi (b)*. 1990. V. 160, № 2. P. 389–402.
3. Bethe H. A. Statistical theory of superlattices. // *Proc. Roy. Soc. London A*. 1935. V. 150, № 871. P. 552–575.
4. Нукс Ф. Ч., Шокли В. Процессы упорядочения в сплавах. // УФН. 1938. Т. 20, № 3. С. 344–409; № 4. С. 536–586.
5. Kikuchi R. Theory of cooperative phenomena. // *Phys. Rev.* 1951. V. 81, № 6. P. 988–1003.
6. Kurata M., Kikuchi R., Watari T. Theory of cooperative phenomena. Detailed discussions of the cluster variation method. // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21, № 3. P. 434–448.
7. Hijmans J., de Boer J. Approximation method for order–disorder problem. // *Physica*. 1955. V. 21, № 6. P. 471–516.

8. *Kikuchi R., Brush S. G.* Improvement of the cluster-variation method. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47, № 1. P. 195–203.
9. *Kikuchi R.* The cluster variation method. // J. Physique Colloq. 1977. V. 38, № 7. P. C7-307–C7-313.
10. *Guggenheim E. A.* Statistical mechanics of regular solutions. // Proc. Roy. Soc. London A. 1935. V. 148, № 865. P. 304–312.
11. *Kikuchi R., Sato H.* Characteristics of superlattice formation in alloys of face centred cubic structure. // Acta Met. 1974. V. 22, № 9. P. 1099–1112.
12. *Gorsky W.* Röntgenographische Untersuchung von Umwandlungen in der Legierung CuAu. // Ztschr. Physik. 1928. Bd. 50, № 1. S. 64–81.
13. *Bragg W. L., Williams E. J.* The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. // Proc. Roy. Soc. London A. 1934. V. 145, № 855. P. 699–730.
14. *Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
15. *Rempel A. A., Gusev A. I.* Relation between short-range and long-range order in solid solutions with b.c.c. and f.c.c. structures. // Physica status solidi (b). 1985. V. 130. No 2. P. 413–420.
16. *Ремпель А. А., Гусев А. И.* Соотношение ближнего и дальнего порядка в упорядочивающихся сплавах. // ФММ. 1985. Т. 60, № 5. С. 847–854.
17. *Ремпель А. А., Гусев А. И.* Кластерно-вариационный метод анализа ближнего и дальнего порядка в упорядочивающихся кристаллах. // В сб.: Химия твердого тела. Свердловск: Уральский политехнический институт, 1986. Вып. 9. С. 117–124.
18. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
19. *Парсонидж Н., Стейвли Л.* Беспорядок в кристаллах. В 2-х т. М.: Мир, 1982. Т. 1, 434 с.
20. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1. 584 с.
21. *Cowley J. M.* An approximation theory of order in alloys. // Phys. Rev. 1950. V. 77, № 5. P. 669–675.
22. *Хватинская Д. Я., Каримов И., Пресман В. С.* Ближний порядок в расположении атомов углерода в карбиде ниобия. // Доклады АН Узб.ССР. 1988, № 1. С. 23–25.
23. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Order parameter functional method in the theory of atomic ordering. // Physica status solidi (b). 1985. V. 131, № 1. P. 43–51.
24. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Calculating the energy parameters for CV and OPF methods. // Physica status solidi (b). 1987. V. 140, № 2. P. 335–346.
25. *Gusev A. I.* Atomic ordering and the order parameter functional method. // Philosoph. Mag. B. 1989. V. 60, № 3. P. 307–324.
26. *Гусев А. И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.

## Глава 7

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ИСПАРЕНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ НИТРИДОВ И КАРБИДОВ

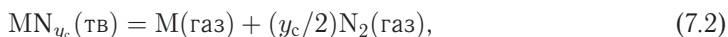
Термодинамические свойства сильно нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  существенно меняются в зависимости от содержания неметаллических атомов внедрения, так как наличие областей гомогенности обуславливает концентрационные зависимости интегральных и парциальных термодинамических функций. Однако при высокой (более 1500 К) температуре состав нестехиометрических соединений, в особенности нитридов  $\text{MN}_y$ , может изменяться в результате инконгруэнтного испарения. Как правило, в результате испарения содержание азота в нитриде уменьшается, поскольку равновесное парциальное давление азота значительно выше парциального давления металла при той же температуре. Изменение содержания азота или углерода, т.е. инконгруэнтное испарение нитрида  $\text{MN}_y$  или карбида  $\text{MC}_y$  происходит до тех пор, пока не достигаются такие по составу нитрид  $\text{MN}_{y_c}$  или карбид  $\text{MC}_{y_c}$ , которые при данной температуре  $T$  испаряются конгруэнтно (без изменения состава). Состав конгруэнтно испаряющегося нитрида (карбида) зависит как от температуры, так и от давления азота (углерода). В условиях равновесия между составом нестехиометрического соединения, парциальным давлением неметаллического элемента (N, C) и температурой существует сложная функциональная взаимосвязь. Изучению этой взаимосвязи и определению парциального давления азота в зависимости от температуры и состава нитридов и карбонитридов посвящены многие экспериментальные работы. Влияние состава на высокотемпературное испарение карбидов  $\text{MC}_y$  изучено меньше. Теоретические методы оценки парциального давления азота над нестехиометрическими нитридами появились только в последнее десятилетие XX века.

### § 7.1. Испарение нестехиометрических нитридов

Исследованию испарения (сублимации, возгонки) таких нестехиометрических соединений как карбиды и нитриды переходных металлов посвящено большое число оригинальных работ, результаты которых обобщены в монографиях и справочниках [1–6].

Испарение соединений, обладающих широкими областями гомогенности, отличается особой сложностью. Испарение становится заметным при температуре больше 1200 К, когда термодинамически равновесно неупорядоченное состояние, поэтому все дальнейшее обсуждение относится именно к неупорядоченным нестехиометрическим нитридам.

В общем случае испарение неупорядоченного нестехиометрического нитрида  $\text{MN}_y$  (или  $\text{MN}_y \square_{1-y}$ , где  $\square$  — структурная вакансия) при температуре  $T$  можно представить следующими реакциями:



или

$$MN_{y_c}(\text{тв}) = M(\text{тв}) + (y_c/2)N_2(\text{газ}), \quad (7.2a)$$

где  $y_c$  — относительное содержание азота в нитриде, конгруэнтно испаряющемся при температуре  $T$ .

Равновесие в гетерогенной системе «твердое тело–газ» описывается правилом фаз Гиббса:

$$f = k + 2 - \Phi, \quad (7.3)$$

где  $f$  — число степеней свободы (независимых внешних термодинамических параметров);  $k$  — число компонентов системы (здесь понятие «компонент» рассматривается с точки зрения термодинамической теории фазовых равновесий);  $\Phi$  — число фаз системы.

Реакция (7.1) описывает инконгруэнтное испарение, приводящее к достижению нитрида  $MN_{y_c}$ , который далее испаряется без изменения состава. Действительно, система, описываемая реакцией (7.1), в соответствии с правилом фаз Гиббса имеет две степени свободы, поэтому в процессе испарения при температуре  $T$  одновременно меняются состав твердой фазы и давление азота  $p_{N_2}$ , т.е. испарение по реакции (7.1) происходит инконгруэнтно. Система, описываемая реакцией (7.2), содержит один компонент  $MN_{y_c}$  и две фазы (твердую и газообразную), т.е.  $k = 1$  и  $\Phi = 2$ , поэтому в соответствии с правилом (7.3) реакция (7.2) моновариантна и описывает конгруэнтное испарение, при котором каждой температуре в равновесных условиях соответствует вполне определенное давление пара при неизменном составе твердой фазы. Неизменность состава твердой фазы означает, что скорости испарения компонентов нитрида пропорциональны их концентрациям в нитриде и относительное содержание атомов металла  $n_M$  и азота  $n_N$  в твердой и газообразной фазах одинаково, т.е.  $(n_M/n_N)_{\text{газ}} = (n_M/n_N)_{\text{тв}} = 1/y_c$ . Таким образом, в реакции (7.2) выполняются кинетические условия конгруэнтного испарения. Реакция (7.2a) также является моновариантной и описывают испарение, происходящее без изменения состава исходной твердой фазы.

А.И. Гусевым [7–9] было показано, что при данной температуре  $T$  конгруэнтно испаряется нестехиометрическое соединение  $MX_y$  такого состава, которому при этой температуре соответствует минимум концентрационной зависимости свободной энергии  $F(y)$ . Для конденсированных систем при постоянном давлении  $p$  (обычно предполагается, что  $p = 0$ ) энтальпия кристалла  $H = E + pV$  совпадает с внутренней энергией решетки  $E$ , а изобарный потенциал (свободная энергия Гиббса)  $G = E - TS + pV$  совпадает со свободной энергией  $F = E - TS$ . Однако при описании равновесия в системе, содержащей газовую фазу, нужно учитывать давление последней и использовать для этого свободную энергию Гиббса. С учетом отмеченного из [7–9] следует, что при температуре  $T$  конгруэнтно испаряется нитрид  $MN_y$  такого состава, которому при этой температуре соответствует минимум концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса  $G(y)$ . Если состав соединения  $MN_y$  не соответствует минимуму зависимости  $G(y)$ , то в результате испарения его состав будет изменяться так, чтобы свободная энергия Гиббса  $G(y)$  достигла минимальной величины. Иначе говоря, состав нестехиометрического соединения  $MN_y$  при испарении меняется до тех пор, пока не достигнут состав  $MN_{y_c}$ , который далее испаряется конгруэнтно. Следовательно, в реакции (7.1) условия равновесия достигаются для вполне определенного значения  $y_c(T)$ , которое зависит от природы соединения и температуры.

Если принять, что активности твердых компонентов реакции (7.1) равны единице, то константа равновесия этой реакции имеет вид

$$K = (p_{N_2})^{(y-y_c)/2}. \quad (7.4)$$

Константа равновесия реакции (7.1) связана с изменением свободной энергии Гиббса  $\Delta G(T)$  в этой реакции известным соотношением

$$RT \ln K = -\Delta G(T) = \Delta G_f^{\text{init}}(n, T) - \Delta G_f^{\text{fin}}(n, T), \quad (7.5)$$

где  $\Delta G_f^{\text{init}}(n, T)$  и  $\Delta G_f^{\text{fin}}(n, T)$  — свободные энергии образования исходного (initial) соединения, испаряющегося инконгруэнтно, и полученного соединения, которое конгруэнтно испаряется при рассматриваемой температуре  $T$ ;  $n = (1 - y)$  — относительное содержание структурных вакансий в неметаллической подрешетке соединения  $\text{MX}_y$ . Как показано в работах [9–12], свободную энергию образования  $\Delta G_f(n, T)$  нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y \square_{1-y}$  или нитрида  $\text{MN}_y \square_{1-y}$ , содержащего структурные вакансии  $\square$ , можно представить через свободную энергию образования бездефектного соединения  $\Delta G_f(0, T)$  и энергию образования структурной вакансии  $\Delta G_{\square}(0, T)$ :

$$\Delta G_f(n, T) = \Delta G_f(0, T) + \int_0^n \Delta G_{\square}(n, T) dn - T \Delta S(n) \equiv \Delta G_f^*(n, T) - T \Delta S(n), \quad (7.6)$$

где  $\Delta S(n) = -R[n \ln n + (1 - n) \ln(1 - n)] \equiv -R[y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y)]$  — конфигурационная энтропия неупорядоченного нитрида  $\text{MN}_y$ . Согласно работам [10–13], энергия образования структурных вакансий в карбидах и нитридах  $\text{MX}_y$  является линейной функцией концентрации вакансий  $n$ , т.е.  $\Delta G_{\square}(n, T) = a(T) + nb(T)$ . С учетом этого, после подстановки уравнений (7.4) и (7.6) в (7.5) и выполнения необходимых преобразований получим формулу для определения давления азота  $p_{\text{N}_2}$  над нестехиометрическим нитридом  $\text{MN}_y$  (при  $y > y_c$ ), который испаряется по реакции (7.1):

$$p_{\text{N}_2}(y, T) = \frac{y_c^2}{(1 - y_c)^2} \left[ \frac{(1 - y)}{(1 - y_c)} \right]^{2(1-y)/(y-y_c)} \left( \frac{y}{y_c} \right)^{2y/(y-y_c)} \times \\ \times \exp \left[ -\frac{2\Delta G_{\square}(n_c = 1 - y_c, T)}{RT} \right] \exp \left[ \frac{(y - y_c)b(T)}{RT} \right]. \quad (7.7)$$

В пределе  $y \rightarrow y_c$  мы получим из формулы (7.7) величину  $p_{\text{N}_2}(y_c, T)$  как условную единицу измерения равновесного давления азота. Действительно, из (7.6) следует, что при  $y = y_c$

$$p_{\text{N}_2}(y_c, T) = \frac{y_c^2}{(1 - y_c)^2} \exp \left[ -\frac{2\Delta G_{\square}(n_c = 1 - y_c, T)}{RT} \right]. \quad (7.8)$$

С учетом (7.8) формулу (7.7) можно записать несколько в ином виде:

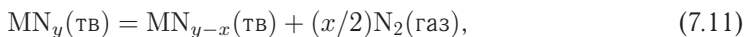
$$p_{\text{N}_2}(y, T) = p_{\text{N}_2}(y_c, T) \left[ \frac{(1 - y)}{(1 - y_c)} \right]^{2(1-y)/(y-y_c)} \left( \frac{y}{y_c} \right)^{2y/(y-y_c)} \exp \left[ \frac{(y - y_c)b(T)}{RT} \right], \quad (7.9)$$

где  $y_c < y \neq 1$ .

Давление азота над нитридом  $\text{MN}_{1,00}$  ( $y = 1$ ) стехиометрического состава описывается формулой

$$p_{\text{N}_2}(1, T) = p_{\text{N}_2}(y_c, T) y_c^{2/(1-y_c)} \exp \left[ \frac{(1 - y_c)b(T)}{RT} \right], \quad \text{при } y = 1. \quad (7.10)$$

Для того, чтобы определить давление азота над нитридом  $MN_y$  ( $y \leq y_c$ ), содержание азота в котором меньше или равно содержанию азота в нитриде  $MN_{y_c}$ , испаряющемся конгруэнтно, нужно рассмотреть реакцию



где  $x \rightarrow 0$ . Легко показать, что в этом случае

$$p_{N_2}(y, T) = \frac{y^2}{(1-y)^2} \exp \left[ -\frac{2G^\circ(n=1-y, T)}{RT} \right] \quad \text{при } y \leq y_c. \quad (7.12)$$

Разделим уравнение (7.12) на уравнение (7.8) и после простых преобразований получим формулу

$$p_{N_2}(y, T) = p_{N_2}(y_c, T) \left[ \frac{y(1-y_c)}{y_c(1-y)} \right]^2 \exp \left[ \frac{(y_c-y)b(T)}{RT} \right] \quad \text{при } y \leq y_c. \quad (7.13)$$

Формулы (7.9), (7.10) и (7.13) позволяют рассчитать давление азота  $p_{N_2}(y, T)$  над нитридом  $MN_y$ , если известна условная единица измерения равновесного давления азота,  $p_{N_2}(y_c, T)$ , т.е. давление азота над нитридом  $MN_{y_c}$ , который при температуре  $T$  испаряется конгруэнтно (без изменения состава).

Для определения парциального давления азота  $p_{N_2}(y_c, T)$  конгруэнтно испаряющегося нитрида рассмотрим реакцию (7.2). Если соединение испаряется конгруэнтно по реакции (7.2), то твердая и газовая фазы содержат атомы металла и азота в одинаковой пропорции, т.е.  $(n_M/n_N)_{\text{газ}} = (n_M/n_N)_{\text{тв}} = 1/y_c$ . Но в газовой фазе азот находится в молекулярном состоянии и  $n_{N_2} = 0,5n_N$ , поэтому  $(n_M/n_{N_2})_{\text{газ}} = 2(n_M/n_N)_{\text{газ}} = 2/y_c$ . Парциальное давление атомов данного сорта пропорционально их содержанию в газовой фазе, т.е.  $p_M/p_{N_2} = (n_M/n_{N_2})_{\text{газ}} = 2/y_c$ , откуда следует, что при конгруэнтном испарении по реакции (7.2)

$$p_M = (2/y_c)p_{N_2}. \quad (7.14)$$

Константа равновесия реакции (7.2) равна

$$K = p_M(p_{N_2})^{y_c/2}, \quad (7.15)$$

или с учетом (7.14)

$$K = (2/y_c)(p_{N_2})^{(2+y_c)/2}. \quad (7.16)$$

Для реакции (7.2a) константа равновесия имеет вид

$$K = a_M(p_{N_2})^{y_c/2}, \quad (7.17)$$

где  $a_M = p_M/p_M^\circ$  — активность;  $p_M$  — давление пара металла при испарении нитрида по реакции (7.2a);  $p_M^\circ$  — равновесное давление пара металла над металлом М.

Константу равновесия реакции (7.2) можно представить через свободную энергию Гиббса  $\Delta G(T)$  этой реакции в виде

$$RT \ln K = -\Delta G^\circ(T) \equiv \Delta G_f(y_c, T) - \Delta G_f(n_c = 1 - y_c, T), \quad (7.18)$$

где величина  $\Delta G_f(n_c = 1 - y_c, T)$  определяется уравнением (7.6). После подстановки (7.16) в (7.18) и некоторых преобразований получим формулу для расчета давления азота над конгруэнтно испаряющимся нитридом:

$$p_{N_2}(y_c, T) = \frac{y_c^2}{(1-y_c)^2} \left[ \frac{(1-y_c)^3}{2y_c} \right]^{2/(2+y_c)} \exp \left[ \frac{2\Delta G_f^*(y_c, T)}{(2+y_c)RT} \right] (\text{атм}), \quad (7.19)$$

где величина



$$\Delta G_f^*(y_c, T) \equiv \Delta G_f^*(n_c = 1 - y_c, T) = \Delta G_f(0, T) + \int_0^{n_c} \Delta G_{\square}(n, T) dn$$

— есть свободная энергия образования (без учета вклада конфигурационной энтропии). Если нитрид  $MN_{y_c}$  испаряется по реакции (7.2a), то парциальное давление азота  $p_{N_2}(y_c, T)$  над этим нитридом определяется формулой

$$p_{N_2}(y_c, T) = \frac{y_c^2}{(1 - y_c)^2} \left[ \frac{p_M^{\circ}(1 - y_c)}{p_M} \right]^{2/y_c} \exp \left[ \frac{2\Delta G_f^*(y_c, T)}{y_c RT} \right] \text{ (атм)}. \quad (7.20)$$

При известной энергии образования вакансий  $\Delta G_{\square}(n, T)$  величину  $y_c$ , входящую в формулы (7.9), (7.10), (7.13), (7.19) и (7.20), можно найти самосогласованным решением уравнения

$$\ln[y_c/(1 - y_c)] = \Delta G_{\square}(n_c = 1 - y_c, T)/RT. \quad (7.21)$$

Формулы (7.9), (7.13) и (7.19) позволяют найти давление азота  $p_{N_2}(y, T)$  над нитридом  $MN_y$ , испарение которого происходит по реакциям (7.1) и (7.2). Если нитрид испаряется по реакциям (7.1) и (7.2a), то давление азота рассчитывается по формулам (7.9), (7.13) и (7.20).

Неупорядоченный карбонитрид  $MC_xN_y$  ( $x \leq 1$ ,  $y \leq 1$ ,  $x + y \leq 1$ ) является твердым раствором карбида и нитрида одного и того же металла. Кубические карбонитриды титана, циркония, гафния, ванадия и ниобия по взаимной растворимости карбида и нитрида близки к идеальным твердым растворам со статистическим распределением атомов углерода и азота в неметаллической подрешетке. В карбонитриде  $MC_xN_y$  доля узлов неметаллической подрешетки, занятых атомами углерода и азота, равна  $x + y$ . Если рассматривать только занятые узлы, то относительная доля узлов, заполненных атомами углерода, равна  $x/(x + y)$ ; доля узлов, заполненных атомами азота, равна  $y/(x + y)$ . Таким образом, относительные доли узлов, заполненных атомами углерода и азота, совпадают с относительными содержанием карбида и нитрида в карбонитриде. С учетом этого состав карбонитрида  $MC_xN_y$  можно записать в виде  $(MC_{x+y})_{x/(x+y)}(MN_{x+y})_{y/(x+y)}$ . Парциальное давление азота,  $p_{N_2}(x, y, T)$ , над карбонитридным твердым раствором, близким к идеальному, пропорционально доле нитрида  $MN_{x+y}$  в твердом растворе и давлению азота  $p_{N_2}(y', T)$  над этим нитридом и равно

$$p_{N_2}(x, y, T) = \frac{y}{(x + y)} p_{N_2}(y', T), \quad (7.22)$$

где  $y' = x + y$ ; давление  $p_{N_2}(y', T)$  определяется по формулам (7.9) или (7.13). Учитывая это, парциальное давление азота  $p_{N_2}(x, y, T)$  над карбонитридом  $MC_xN_y$  равно

$$p_{N_2}(x, y, T) = p_{N_2}(y_c, T) \frac{y}{(x + y)} \left[ \frac{(1 - x - y)}{(1 - y_c)} \right]^{2(1-x-y)/(x+y-y_c)} \times \\ \times \left( \frac{x + y}{y_c} \right)^{2(x+y)/(x+y-y_c)} \exp \left[ \frac{(x + y - y_c)b(T)}{RT} \right], \quad \text{при } x + y \geq y_c, \quad (7.23)$$

или

$$p_{N_2}(x, y, T) = p_{N_2}(y_c, T) \frac{y(x + y)(1 - y_c)^2}{(1 - x - y)^2 y_c^2} \exp \left[ -\frac{2(y_c - x - y)b(T)}{RT} \right], \\ \text{при } x + y \leq y_c. \quad (7.24)$$

В частном случае, если  $x + y = 1$ , то равновесное давление азота карбонитрида  $\text{MC}_x\text{N}_y$  есть

$$p_{\text{N}_2}(x + y, T) = y p_{\text{N}_2}(y_c, T) y_c^{-2/(1-y_c)} \exp \left[ \frac{(1 - y_c)b(T)}{RT} \right], \quad \text{при } x + y = 1. \quad (7.25)$$

Таким образом, если известно давление азота над нитридом, который испаряется конгруэнтно при данной температуре  $T$ , то можно легко найти парциальное давление азота над карбонитридом  $\text{MC}_x\text{N}_y$  или нитридом  $\text{MN}_y$  любого состава.

## § 7.2. Нитриды и карбонитриды титана

Кубический нитрид титана  $\text{TiN}_y$  и карбонитрид титана  $\text{TiC}_x\text{N}_y$  широко применяются для нанесения защитных и износостойких покрытий. Состав покрытий можно регулировать, меняя температуру и давление азота в газовой фазе. Несмотря на большое прикладное значение нитрида и карбонитрида титана, экспериментальные сведения о парциальном давлении азота над этими соединениями крайне ограничены.

Испарение кубического нитрида титана  $\text{TiN}_{0,794}$  в вакууме в интервале температур 2000–2250 К изучали авторы работы [14]. Согласно этим данным, нитрид титана при испарении диссоциирует на титан и азот, которые переходят в газовую фазу. Это дает основания предполагать, что испарение  $\text{TiN}_y$  происходит по реакции (7.2). Состав нитрида титана после испарения не определялся.

Протяженность области гомогенности кубического нитрида титана  $\text{TiN}_y$  и парциальное давление и коэффициенты активности азота при температуре 1273 и 1673 К как функцию состава нитрида определил П. Гривесон [15]. Найденные парциальные давления азота во много раз превосходят величины  $p_{\text{N}_2}$ , определенные авторами [14]. Например, по данным [14] нитрид  $\text{TiN}_{0,794}$  имеет парциальное давление  $p_{\text{N}_2} = 6,5 \cdot 10^{-7}$  атм при температуре 1987 К, а согласно результатам [15] нитрид такого же состава  $\text{TiN}_{0,792}$  уже при температуре 1273 К имеет парциальное давление  $p_{\text{N}_2} = 8,2 \cdot 10^{-6}$  атм, т. е. в 13 раз больше.

П. С. Кислый и М. А. Кузенкова [16] исследовали испарение нитрида титана в интервале температур от 2000 до 2500 К в вакууме 0,013 Па ( $10^{-4}$  мм рт. ст.). Исходные образцы нитрида титана имели состав  $\text{TiN}_{0,95}$ , наибольшее время нагрева составляло 4 часа. Быстрое уменьшение содержания азота до величины, соответствующей конгруэнтно испаряющемуся нитриду, происходило в течение полутора-двух часов и при последующем нагреве в вакууме при той же температуре содержание азота в нитриде оставалось постоянным в пределах ошибки измерений (рис. 7.1). Они установили,

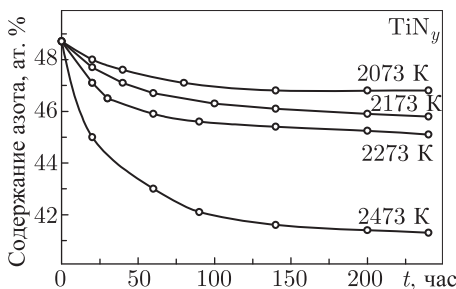


Рис. 7.1. Изменение содержания азота в кубическом нитриде титана  $\text{TiN}_y$  в зависимости от продолжительности испарения  $t$  в вакууме при разных температурах [16]

что в равновесных условиях каждой температуре соответствует вполне определенное содержание азота и структурных вакансий в конгруэнтно испаряющемся нитриде, т.е. существует функциональная зависимость между величиной  $y_c$  и температурой  $T$ :

$T(K)$	2023	2073	2123	2173	2223	2273	2473
$y_c$	0,902	0,884	0,866	0,846	0,825	0,803	0,710.

Результаты работы [16] показывают, что испарение нитрида титана  $TiN_y$  с  $y > y_c$  происходит по реакции (7.1), а затем (при  $y = y_c$ ) — по реакции (7.2). В работе [17] по методике [16] было изучено вакуумное испарение кубического нитрида циркония  $ZrN_y$  и сделаны аналогичные выводы о зависимости состава конгруэнтно испаряющегося нитрида  $ZrN_y$  от температуры.

Испарение нитрида титана  $TiN_y$  в вакууме в области температур от 1993 до 2243 К изучали авторы работы [18]. Они установили, что независимо от состава исходного образца после нагрева в вакууме в течение 1,0–1,5 ч нитрид титана приобретает постоянный состав, зависящий только от температуры испарения. Результаты [18] подтверждают, что испарение нитрида  $TiN_y$  с содержанием азота  $y > y_c$  происходит по реакции (7.1), т.е. в результате испарения содержание азота в нитриде титана уменьшается от  $y$  до  $y_c$ , после чего нитрид титана испаряется конгруэнтно по реакции (7.2). Согласно работе [18], в интервале  $1993 \leq T \leq 2243$  К зависимость относительного содержания азота  $y_c$  в конгруэнтно испаряющемся нитриде  $TiN_{y_c}$  от температуры имеет вид  $y_c = 1,46 - 2,8 \cdot 10^{-4}T$ .

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные показывают, что испарение нитрида титана  $TiN_y$  в зависимости от его состава происходит по реакциям (7.1) или (7.2). Такой же вывод сделан в работах [19, 20] по теоретическому анализу испарения нестехиометрических нитридов. Следовательно, для расчета давления азота над нитридом титана нужно использовать формулы (7.9), (7.13) и (7.19). С учетом этого рассмотрим зависимости парциального давления азота от температуры и состава нитрида  $TiN_y$  ( $y \leq 1$ ).

Для расчета давления  $p_{N_2}(y, T)$  в первую очередь необходимо найти величину  $y_c$  в конгруэнтно испаряющемся нитриде титана  $TiN_{y_c}$ . Энергия образования структурных вакансий  $\Delta G_{\square}(n, T)$  в подрешетке азота нитрида  $TiN_y$  была определена в работе [21] с использованием экспериментальных данных [16]. Согласно работе [21], энергия образования структурных вакансий в нитриде  $TiN_y$  ( $n = 1 - y$ ) имеет вид

$$\Delta G_{\square}(n, T) = 298000 - 136,6T + (33800 + 69,8T)n \quad (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}). \quad (7.26)$$

Значения  $y_c(T)$ , вычисленные для  $TiN_y$  по уравнению (7.21) с использованием энергии  $\Delta G_{\square}(n, T)$  (7.26), приведены в табл. 7.1.

Зависимость свободной энергии образования,  $\Delta G_f(y = 1, T) \equiv \Delta G_f(n = 0, T)$ , стехиометрического нитрида  $TiN_{1,0}$  от температуры можно найти в справочниках, однако аналогичные зависимости  $\Delta G_f(y < 1, T)$  для нестехиометрических нитридов титана  $TiN_y$  ( $y < 1,0$ ) отсутствуют. Рассмотрим величину  $\Delta G_f^*(y, T)$  — свободную энергию образования нитрида без учета вклада конфигурационной энтропии. В первом приближении будем полагать, что величина  $\Delta G_f^*(y, T)$  изменяется в области гомогенности нитрида титана так же, как энтальпия образования, равная

$$\Delta H_{f298}(y) = 3750 - 417900y + 92910y^2 \quad (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}). \quad (7.27)$$

Эта зависимость была получена ранее [22] с использованием экспериментальных данных [23]. Поскольку изменение энтальпии образования с температурой довольно

Таблица 7.1. Относительное содержание азота  $y_c$ , свободная энергия образования  $\Delta G_f^*(y_c, T)$  и парциальное давление азота  $p_{N_2}(y_c, T)$  для нитрида титана  $TiN_{y_c}$ , конгруэнтно испаряющегося при данной температуре  $T$

$T$ (K)	$TiN_y$		
	$y_c$	$\Delta G_f^*(y_c, T)$ (кДж · моль <sup>-1</sup> )	$p_{N_2}(y_c, T)$ (атм)
1400	0,9999	-189,14	0,000012
1500	0,9994	-179,67	0,000042
1600	0,9975	-169,92	0,000124
1700	0,9914	-159,23	0,000324
1800	0,9766	-146,51	0,000797
1900	0,9505	-131,05	0,001009
2000	0,9151	-112,44	0,004570
2100	0,8742	-92,55	0,010805
2200	0,8310	-71,45	0,024696
2300	0,7877	-50,01	0,054166
2400	0,7453	-28,48	0,113910

слабое (менее 1% при увеличении температуры от 300 до 1900 K) и им можно пренебречь, то

$$\Delta G_f^*(y, T) = \Delta G_f(y = 1, T) + [\Delta H_{f298}(y) - \Delta H_{f298}(y = 1)] + \Delta, \quad (7.28)$$

где  $\Delta = \Delta H_{f298}(y = 1) - \Delta H_{f298}^*(y = 1)$  есть поправка, равная разности между энтальпией образования стехиометрического нитрида  $TiN_{1,0}$ , найденной по зависимости (7.27), и справочным значением  $\Delta H_{f298}^*(y = 1)$  энтальпии образования нитрида  $TiN_{1,0}$ . Подставляя в (7.28) поправку  $\Delta$  в явном виде, величину  $\Delta G_f^*(y, T)$  можно представить как

$$\Delta G_f^*(y, T) = \Delta G_f(y = 1, T) + [\Delta H_{f298}(y) - \Delta H_{f298}^*(y = 1)]. \quad (7.29)$$

Согласно работе [24],  $\Delta H_{f298}^*(y = 1) = -337860$  Дж моль<sup>-1</sup>. С учетом этого и зависимости (7.27) получим свободную энергию образования  $\Delta G_f^*(y, T)$  нитрида  $TiN_y$  как функцию от  $y$  и  $T$ :

$$\Delta G_f^*(y, T) = \Delta G_f(y = 1, T) + 341610 - 417900y + 92910y^2 (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}). \quad (7.30)$$

В табл. 7.1 приведены величины свободной энергии образования  $\Delta G_f^*(y, T)$  нитрида титана  $TiN_{y_c}$  для значений  $y_c$ , вычисленных по формуле (7.26) и соответствующих различным температурам в интервале от 1400 до 2400 K. Используя найденные значения  $y_c$  и  $\Delta G_f^*(y_c, T)$ , по формуле (7.19) было рассчитано давление азота  $p_{N_2}(y_c, T)$  над конгруэнтно испаряющимся нитридом титана  $TiN_{y_c}$  (табл. 7.1).

Равновесное парциальное давление азота над нитридом титана  $TiN_y$  в интервале составов от  $TiN_{0,45}$  до  $TiN_{1,00}$  в зависимости от содержания азота в нитриде и температуры было рассчитано по уравнениям (7.9), (7.10) и (7.13). В расчете были использованы найденные значения  $y_c$  и  $p_{N_2}(y_c, T)$ . Рассчитанные в работе [21] изотермы  $p_{N_2} - y$  кубического нитрида титана при температуре от 1273 до 2400 K показаны на рис. 7.2. Положение нижней границы области гомогенности кубического нитрида титана  $TiN_y$  дано в соответствии с [22, 25, 26].

Расчет показал, что давление азота над нитридом титана  $TiN_y$  быстро падает с увеличением концентрации вакансий. Например, в интервале  $0,95 \leq y \leq 0,98$  уменьшение  $y$  на 0,01 приводит к уменьшению давления  $p_{N_2}$  в полтора-два раза; при

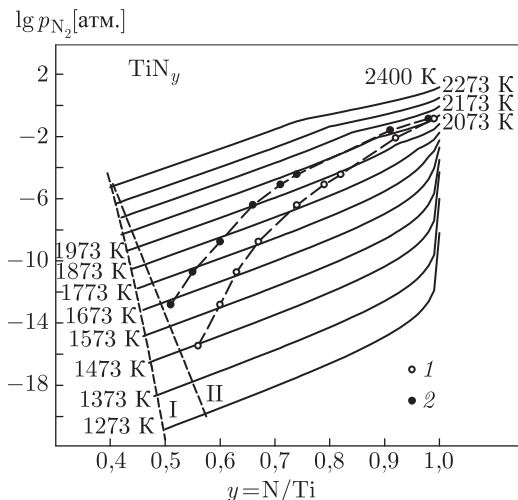


Рис. 7.2. Парциальное давление азота  $p_{N_2}$  в равновесии с нитридом титана  $TiN_y$  при температуре от 1273 до 2400 К [21]: сплошные линии — рассчитанные изотермы  $p_{N_2}-y$ ; 1 и 2 — экспериментальные данные [15] для температур 1273 и 1673 К, соответственно; I и II — положение нижней границы области гомогенности кубического нитрида титана  $TiN_y$  по данным [22, 25] и [26], соответственно

температуре 2000 К давление азота над стехиометрическим нитридом  $TiN_{1,0}$  в 8 раз больше, чем над нитридом  $TiN_{0,95}$ , а при температуре 1800 К — больше в 95 раз (табл. 7.2).

В литературе отсутствуют систематические экспериментальные исследования давления азота над нитридом титана в зависимости от состава и температуры, поэтому сравнение результатов расчета с литературными данными весьма ограничено. Согласно работе [14], парциальное давление азота нитрида  $TiN_{0,794}$  при 1987, 2017 и 2058 К составляет  $6,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $8,5 \cdot 10^{-7}$  и  $14,7 \cdot 10^{-7}$  атм, соответственно. Это примерно в 30–120 раз меньше, чем следует из результатов выполненного расчета. Заниженные (по сравнению с расчетом) значения равновесного давления  $p_{N_2}$  обусловлены, по-видимому, тем, что М. Хоч и соавторы [14] использовали эффузионные ячейки с большими отверстиями истечения. Данные [15] по равновесному давлению азота нитрида  $TiN_y$  при температуре 1273 и 1673 К явно завышены (рис. 7.2). Кроме того, сомнителен необычно быстрый рост давления  $p_{N_2}$  с увеличением содержания азота в нитриде  $TiN_y$ . Например, согласно [15], при температуре 1273 К давление азота  $p_{N_2}$  увеличивается в  $4 \cdot 10^{14}$  раз при изменении состава нитрида титана  $TiN_y$  от  $TiN_{0,56}$  до  $TiN_{0,99}$ . Как видно, разброс литературных данных по давлению азота над нитридом титана весьма велик. Рассчитанное в данной работе давление азота  $p_{N_2}(y, T)$  над нитридом  $TiN_y$  является промежуточным по значению в сравнении с результатами [14, 15].

Равновесное давление азота над карбонитридами титана  $TiC_{0,25}N_y$  ( $0,21 \leq y \leq 0,75$ ),  $TiC_{0,50}N_y$  ( $0 < y \leq 0,50$ ) и  $TiC_{0,75}N_y$  ( $0 < y \leq 0,25$ ) в зависимости от их состава и температуры рассчитано по формулам (7.23), (7.24) и (7.25). Согласно результатам расчета (табл. 7.3), при увеличении температуры давление азота нестехиометрических карбонитридов  $TiC_{0,50}N_y$  ( $y < 0,50$ ) и  $TiC_{0,75}N_y$  ( $y < 0,25$ ) возрастает быстрее, чем для стехиометрических карбонитридов  $TiC_{0,50}N_{0,50}$  и  $TiC_{0,75}N_{0,25}$ . Так,

Таблица 7.2. Парциальное давление азота  $p_{N_2}(y, T)$  (атм) над кубическим нитридом титана  $TiN_y$  при температуре 1600, 1800 и 2000 К

$y$	$TiN_y$		
	1600 К	1800 К	2000 К
0,43	—	—	$9,04 \cdot 10^{-10}$
0,45	—	$4,10 \cdot 10^{-12}$	$1,61 \cdot 10^{-9}$
0,46	$4,42 \cdot 10^{-15}$	$5,51 \cdot 10^{-12}$	$2,15 \cdot 10^{-9}$
0,50	$1,46 \cdot 10^{-14}$	$1,78 \cdot 10^{-11}$	$6,84 \cdot 10^{-9}$
0,53	$3,58 \cdot 10^{-14}$	$4,29 \cdot 10^{-11}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$
0,55	$6,51 \cdot 10^{-14}$	$7,71 \cdot 10^{-11}$	$2,90 \cdot 10^{-8}$
0,58	$1,60 \cdot 10^{-13}$	$1,87 \cdot 10^{-10}$	$6,92 \cdot 10^{-8}$
0,60	$2,93 \cdot 10^{-13}$	$3,37 \cdot 10^{-10}$	$1,24 \cdot 10^{-7}$
0,65	$1,34 \cdot 10^{-12}$	$1,50 \cdot 10^{-9}$	0,000001
0,69	$4,61 \cdot 10^{-12}$	$5,05 \cdot 10^{-9}$	0,000002
0,70	$6,31 \cdot 10^{-12}$	$6,87 \cdot 10^{-9}$	0,000003
0,72	$1,19 \cdot 10^{-11}$	$1,28 \cdot 10^{-8}$	0,000004
0,75	$3,11 \cdot 10^{-11}$	$3,30 \cdot 10^{-8}$	0,000011
0,80	$1,65 \cdot 10^{-10}$	$1,70 \cdot 10^{-7}$	0,000057
0,85	$9,90 \cdot 10^{-10}$	0,000001	0,000325
0,90	$7,45 \cdot 10^{-9}$	0,000007	0,00233
0,95	$9,92 \cdot 10^{-8}$	0,000094	0,0111
0,96	$1,97 \cdot 10^{-7}$	0,000185	0,0148
0,97	$4,45 \cdot 10^{-7}$	0,000416	0,0204
0,98	0,000001	0,000967	0,0292
0,99	0,000006	0,00194	0,0451
1,00	0,000941	0,00774	0,0896

при увеличении температуры на 200 К (в интервале от 1600 до 2000 К) парциальное давление азота над стехиометрическими карбонитридами увеличивается в восемь-двенадцать раз, тогда как давление азота над нестехиометрическими карбонитридами  $TiC_xN_y$  (при  $x + y = 0,90$ ) увеличивается в 350–1000 раз.

На рис. 7.3 в логарифмической шкале показано равновесное парциальное давление азота  $p_{N_2}(y, 1800 \text{ К})$  в зависимости от содержания азота в нитриде  $TiN_y$  ( $0,50 \leq y \leq 1,0$ ) и карбонитридах  $TiC_{0,25}N_y$  ( $0,21 \leq y \leq 0,75$ ),  $TiC_{0,50}N_y$  ( $0 < y \leq 0,50$ ) и  $TiC_{0,75}N_y$  ( $0 < y \leq 0,25$ ) при температуре 1800 К. Зависимость давления  $p_{N_2}(y)$  от состава карбонитрида  $TiC_xN_y$  (при  $x = \text{const}$ ) представляет собой экспоненциально-гиперболическую функцию.

На рис. 7.4 в логарифмической шкале показаны зависимости  $p_{N_2}(y, 1800 \text{ К})$  для стехиометрического карбонитрида  $TiC_{1-y}N_y$  и нестехиометрических карбонитридов  $TiC_{0,9-y}N_y$  и  $TiC_{0,8-y}N_y$ . Качественно изменение давления  $p_{N_2}$  над этими карбонитридами одинаково, но по величине давление азота над нестехиометрическими карбонитридами меньше. Таким образом, дефектность неметаллической подрешетки карбонитрида заметно сказывается на парциальном давлении азота. Интересно отметить следующее: давление азота карбонитридов с одинаковым содержанием азота  $y$ ,

Таблица 7.3. Парциальное давление азота  $p_{N_2}$  (атм) над кубическими карбонитридами титана  $TiC_xN_y$  ( $x = 0,50$  и  $0,75$ ) при температуре 1600, 1800 и 2000 К

$y$	$TiC_{0,50}N_y$			$TiC_{0,75}N_y$		
	1600 К	1800 К	2000 К	1600 К	1800 К	2000 К
0	0	0	0	0	0	0
0,05	$5,92 \cdot 10^{-15}$	$7,01 \cdot 10^{-12}$	$2,63 \cdot 10^{-9}$	$1,03 \cdot 10^{-11}$	$1,06 \cdot 10^{-8}$	0,000004
0,10	$4,88 \cdot 10^{-14}$	$5,62 \cdot 10^{-11}$	$2,06 \cdot 10^{-8}$	$1,16 \cdot 10^{-10}$	$1,17 \cdot 10^{-7}$	0,000038
0,15	$3,09 \cdot 10^{-13}$	$3,46 \cdot 10^{-10}$	$1,24 \cdot 10^{-7}$	$1,24 \cdot 10^{-9}$	0,000001	0,000388
0,20	$1,80 \cdot 10^{-12}$	$1,96 \cdot 10^{-9}$	$6,89 \cdot 10^{-7}$	$2,09 \cdot 10^{-8}$	0,000020	0,00233
0,22	$3,63 \cdot 10^{-12}$	$3,90 \cdot 10^{-9}$	0,000001	$1,01 \cdot 10^{-7}$	0,000094	0,00462
0,24	$7,30 \cdot 10^{-12}$	$7,77 \cdot 10^{-9}$	0,000003	0,000002	0,000470	0,0109
0,25	$1,04 \cdot 10^{-11}$	$1,10 \cdot 10^{-8}$	0,000004	0,000235	0,00194	0,0224
0,26	$1,48 \cdot 10^{-11}$	$1,55 \cdot 10^{-8}$	0,000005	—	—	—
0,28	$3,01 \cdot 10^{-11}$	$3,13 \cdot 10^{-8}$	0,000011	—	—	—
0,30	$6,19 \cdot 10^{-11}$	$6,38 \cdot 10^{-8}$	0,000021	—	—	—
0,32	$1,30 \cdot 10^{-10}$	$1,32 \cdot 10^{-7}$	0,000044	—	—	—
0,34	$2,76 \cdot 10^{-10}$	$2,78 \cdot 10^{-7}$	0,000092	—	—	—
0,35	$4,08 \cdot 10^{-10}$	$4,08 \cdot 10^{-7}$	0,000134	—	—	—
0,36	$6,06 \cdot 10^{-10}$	$6,03 \cdot 10^{-7}$	0,000197	—	—	—
0,38	$1,38 \cdot 10^{-9}$	0,000001	0,000439	—	—	—
0,40	$3,31 \cdot 10^{-9}$	0,000003	0,00103	—	—	—
0,42	$8,60 \cdot 10^{-9}$	0,000008	0,00234	—	—	—
0,44	$2,54 \cdot 10^{-8}$	0,000024	0,00395	—	—	—
0,45	$4,70 \cdot 10^{-8}$	0,000044	0,00524	—	—	—
0,46	$9,43 \cdot 10^{-8}$	0,000089	0,00709	—	—	—
0,48	$6,23 \cdot 10^{-7}$	0,000473	0,0143	—	—	—
0,50	0,000470	0,00387	0,0448	—	—	—

но с разной дефектностью неметаллической подрешетки является различным. Действительно, при данной температуре  $T$  для карбонитридов  $MC_{x_1}N_y$  и  $MC_{x_2}N_y$  (при  $x_1 > x_2$  и одинаковых значениях  $y$ )  $p_{N_2}(x_1, y, T) > p_{N_2}(x_2, y, T)$ , т.е. более высокое парциальное давление азота будет над карбонитридом с меньшим отклонением от стехиометрического состава. Например, при температуре 2000 К значения давления  $p_{N_2}$  над карбонитридами  $TiC_{0,75}N_{0,20}$  ( $x + y = 0,95$ ) и  $TiC_{0,50}N_{0,20}$  ( $x + y = 0,70$ ) составляют  $2,3 \cdot 10^{-3}$  и  $6,9 \cdot 10^{-7}$  атм, соответственно.

Аналогичные расчеты парциального давления азота  $p_{N_2}$  как функции состава и температуры выполнены для стехиометрических и нестехиометрических нитридов и карбонитридов ванадия и ниобия.

### § 7.3. Нитриды и карбонитриды ванадия

При температуре выше 1000 К мононитрид ванадия  $VN_y$  ( $\delta$ -VN) является неупорядоченным, имеет кристаллическую структуру типа B1 и обладает широкой



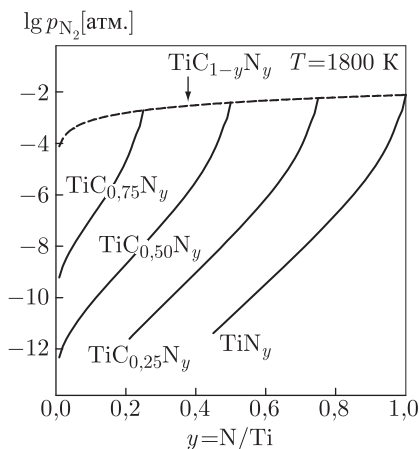


Рис. 7.3. Равновесное давление азота  $p_{N_2}$  кубических нитрида титана  $TiN_y$  и карбонитридов титана  $TiC_{0.25}N_y$ ,  $TiC_{0.50}N_y$  и  $TiC_{0.75}N_y$  при температуре 1800 К [19–21]. Пунктиром показана предельная величина парциального давления азота стехиометрического карбонитрида  $TiC_{1-y}N_y$

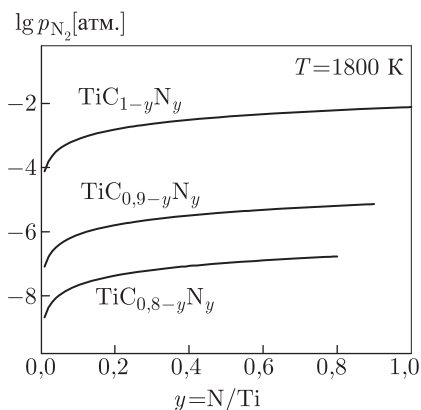


Рис. 7.4. Зависимость парциального давления азота  $p_{N_2}$  от состава стехиометрического  $TiC_{1-y}N_y$  и нестехиометрических  $TiC_{0.9-y}N_y$  и  $TiC_{0.8-y}N_y$  кубических карбонитридов титана [21]

областью гомогенности  $VN_{0.69}-VN_{1.00}$ . Когда температура увеличивается, нижняя граница области гомогенности неупорядоченного кубического нитрида  $VN_y$  смещается до  $VN_{0.53}$  при 2000 К [27]. При высокой температуре содержание азота в нитриде  $VN_y$  существенно меняется в зависимости от давления азота и температуры.

Зависимость энтальпии образования,  $\Delta H_{f298}(y)$ , от содержания азота в нитриде  $VN_y$  была рассчитана в работе [21] с использованием экспериментальных данных [28] и имеет вид

$$\Delta H_{f298}(y) = -6120 - 309960y + 114800y^2 \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}. \quad (7.31)$$

В первом приближении, энтропия образования нитрида ванадия  $VN_y$  равна

$$\Delta S_{f298}(y) = -20,01 - 66,86y \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}. \quad (7.32)$$

Из уравнений (7.31) и (7.32) следует, что  $\Delta H_{\square}(n) = \partial(\Delta H_{f298}(n))/\partial n = 80360 + 229600n \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$  и  $\Delta S_{\square}(n) = \partial(\Delta S_{f298}(n))/\partial n = 66,86 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{K}^{-1}$ , поэтому энергия образования структурных вакансий,  $\Delta G_{\square}(n, T)$ , в азотной подрешетке нитрида ванадия  $VN_y$  равна

$$\Delta G_{\square}(n, T) = 80360 - 66,86y + 229600n \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}. \quad (7.33)$$

Значения  $y_c$ , рассчитанные для нитрида ванадия  $VN_y$  по формуле (7.21) с учетом энергии образования вакансий (7.33), приведены в табл. 7.4.

Зависимость свободной энергии образования нитрида ванадия от температуры и состава  $VN_y$  определена в работе [21] так же, как для нитрида титана  $TiN_y$ . С учетом уравнений (7.31) и (7.33) и справочной величины  $\Delta H_{f298}^*(y = 1) =$

Таблица 7.4. Относительное содержание азота  $y_c$ , свободная энергия образования  $\Delta G_f^*(y_c, T)$  и парциальное давление азота  $p_{N_2}(y_c, T)$  для нитрида ванадия  $VN_{y_c}$ , конгруэнтно испаряющегося при данной температуре  $T$

$T$ (К)	$VN_{y_c}$		
	$y_c$	$\Delta G_f^*(y_c, T)$ (кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ )	$p_{N_2}(y_c, T)$ (атм)
1000	0,9512	–111,30	0,000061
1100	0,9279	–100,92	0,000264
1200	0,9034	–90,35	0,000908
1300	0,8784	–79,64	0,002609
1400	0,8531	–68,80	0,006518
1500	0,8279	–57,87	0,014547
1600	0,8028	–46,83	0,029668
1700	0,7778	–35,70	0,056137
1800	0,7531	–24,48	0,099871
1900	0,7287	–13,19	0,168560
2000	0,7046	–1,81	0,272320
2100	0,6903	+9,70	0,424140

$= -217150$  Дж  $\cdot$  моль $^{-1}$  [24] свободная энергия образования нитрида  $VN_{y_c}$  равна

$$\Delta G_f^*(y, T) = \Delta G_f(y = 1, T) + 211030 - 309960y + 114800y^2 \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}. \quad (7.34)$$

Значения свободной энергии образования  $\Delta G_f^*(y, T)$  нитрида ванадия  $VN_{y_c}$  для значений  $y_c$ , вычисленных по формуле (7.21) и соответствующих различным температурам в интервале от 1000 до 2100 К, приведены в табл. 7.4. Используя найденные значения  $y_c$  и  $\Delta G_f^*(y_c, T)$ , по формуле (7.19) было рассчитано давление азота  $p_{N_2}(y_c, T)$  над конгруэнтно испаряющимся нитридом титана  $VN_{y_c}$  (табл. 7.4).

Нестехиометрию нитрида ванадия  $VN_{y_c}$  и соотношения «парциальное давление азота–состав–температура»,  $p_{N_2}-y-T$ , изучали исследователи [28–37]. Е. Туркдоган и Е. Фенн [29] нашли изобару для кубического нитрида  $VN_{y_c}$  при давлении азота 1 атм и температуре от 1173 до 1773 К. Авторы работы [30] измерили давление диссоциации азота для нитрида  $VN_{0,72}$  при температуре между 1573 и 1873 К. В. А. Кожеуров и соавторы [31, 32] исследовали зависимость давления диссоциации от температуры и состава нитрида  $VN_{y_c}$ ; измерения были выполнены при температуре от 1573 до 1923 К и в интервале давления азота от  $6,5 \cdot 10^{-4}$  до 1 атм. Согласно работам [31, 32], стехиометрический нитрид ванадия  $VN_{1,0}$  нельзя получить при давлении азота, равном 1 атм, даже продолжительным (в течение нескольких дней) отжигом при низкой температуре 1273 К. Зависимость между составом нитрида  $VN_{y_c}$  и давлением азота от  $6,5 \cdot 10^{-4}$  до 1,0 атм при температуре 1573 К установил Т. Онозука [33]. Р. Помпе [34] измерил парциальное давление азота в равновесии с  $VN_{y_c}$  при температуре от 1273 до 1773 К. Исследования зависимостей «парциальное давление азота–состав–температура»  $p_{N_2}-y-T$  нитрида ванадия  $VN_{y_c}$  при температуре от 1380 до 1783 К и давлении азота от 0,01 до 1,0 атм провели авторы работ [28, 35]. Как видно из этого краткого обзора, верхний предел равновесного давления азота, сообщаемый в литературе [28–35], ограничен 1 атм. Зависимость состава нитрида ванадия  $VN_{y_c}$  от давления азота в интервале от 0,1 до 40 атм при температуре от 1353 до 1923 К изучили В. Ленгауер и П. Этмайер [36, 37].

В целом, между сообщаемыми в литературе значениями парциального давления азота  $p_{N_2}$  нитрида ванадия  $VN_y$  имеется большой разброс.

На рис. 7.5 показано равновесное парциальное давление азота  $p_{N_2}$  нитрида

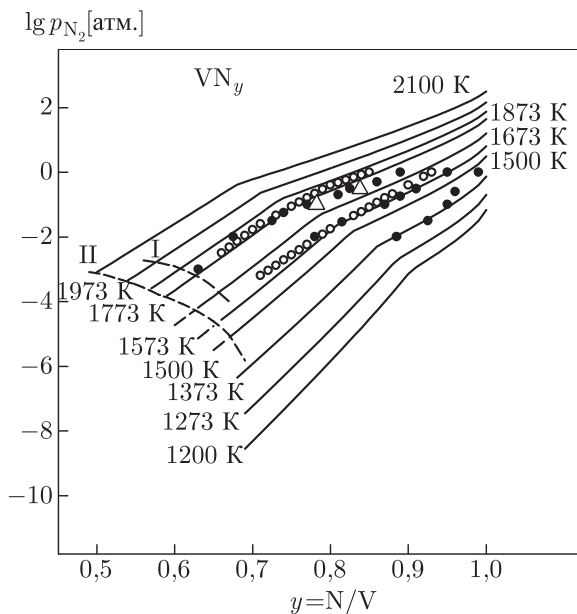


Рис. 7.5. Изотермы  $p_{N_2}-y$  кубического нитрида ванадия  $VN_y$  при температуре от 1200 до 2100 К [21]: рассчитанные изотермы показаны сплошными линиями; (●) данные [28,35] для температур 1380, 1577 и 1783 К; (○) данные [31, 32] для температур 1573 и 1773 К; (△) данные [36, 37] для температуры 1723 К; I и II — положение нижней границы области гомогенности кубического нитрида ванадия  $VN_y$  по данным [28] и [31, 32], соответственно

$VN_y$  ( $0,55 \leq y \leq 1,0$ ) как функция температуры и содержания азота в нитриде; зависимости  $p_{N_2}(y, T)$  рассчитаны по формулам (7.9), (7.10) и (7.13) с использованием найденных значений  $y_c$  и  $p_{N_2}(y_c, T)$  (см. табл. 7.4). При  $y = y_c$ , т.е. для конгруэнтно испаряющегося нитрида  $VN_{y_c}$ , изотермы  $p_{N_2}(y_c, T)$  испытывают излом (рис. 7.5). Если содержание азота  $y$  в нитриде  $VN_y$  больше или меньше, чем  $y_c$ , то нитриды  $VN_y$  испаряются по реакциям (7.1) или (7.11) и давление азота как функция состава и температуры описывается разными формулами (7.9) или (7.13). Следствием этого являются также наблюдаемый разный наклон изотерм  $p_{N_2}(y_c, T)$  при  $y < y_c$  и  $y > y_c$  и излом при  $y = y_c$ .

Как видно из рис. 7.5, результаты выполненного расчета неплохо согласуются с экспериментальными данными по парциальному давлению азота при температуре 1380, 1577 и 1783 К [28, 35], при температуре 1573 и 1773 К [31, 32] и при температуре 1723 К [36, 37]. Давление азота, сообщаемое авторами [31, 32], несколько выше, чем результаты расчета. Заметим, что парциальное давление азота над близким к стехиометрии нитридом  $VN_y$  и стехиометрическим нитридом  $VN_{1,0}$  при температуре  $T > 1400$  К заметно больше 1 атм. Например, при температуре 1800 К парциальное давление азота  $p_{N_2}$  нитридов  $VN_{0,90}$ ,  $VN_{0,98}$  и  $VN_{1,00}$  равно 2,47, 8,56 и 43,86 атм, соответственно (табл. 7.5). Это очень хорошо согласуется с результатами и выводами работы [36], в которой отмечено, что нитрид ванадия  $VN_y$ , по составу

Таблица 7.5. Парциальное давление азота  $p_{N_2}(y, T)$  (атм) над кубическим нитридом ванадия  $VN_y$  при температуре 1600, 1800 и 2000 К

$y$	$VN_y$		
	1600 К	1800 К	2000 К
0,53	—	—	0,00049
0,55	—	—	0,00100
0,58	—	0,000101	0,00292
0,60	—	0,000220	0,00599
0,65	0,000032	0,00157	0,0365
0,69	0,000181	0,00767	0,158
0,70	0,000280	0,0115	0,230
0,72	0,000679	0,0257	0,363
0,75	0,00260	0,0878	0,639
0,80	0,0260	0,267	1,67
0,85	0,0922	0,789	4,49
0,90	0,326	2,47	12,7
0,95	1,30	8,56	39,6
0,96	1,76	11,2	50,6
0,97	2,43	14,9	65,6
0,98	3,42	20,3	86,4
0,99	5,01	28,4	117,0
1,00	8,28	43,9	172,2

близкий к стехиометрическому, нельзя получить без приложения высокого ( $\geq 40$  атм) давления азота.

Как видно из рис. 7.6, на котором показаны изобары (при  $p_{N_2} = 1$  атм) для кубического нитрида ванадия  $VN_y$ , результаты расчета и экспериментальные данные согласуются не полностью. Данные работы [29] лежат значительно ниже остальных данных. Рассчитанная изобара расположена почти посередине между результатами работ [28, 35], с одной стороны, и [34], с другой стороны. Из рис. 7.6 следует, что при давлении азота 1 атм стехиометрический нитрид  $VN_{1,0}$  можно получить только при температуре ниже 1200 К.

Парциальное давление азота кубических карбонитридов ванадия  $VC_{0,4}N_y$  ( $0,2 \leq y \leq 0,6$ ),  $VC_{0,6}N_y$  ( $0 < y \leq 0,4$ ),  $VC_{0,8}N_y$  ( $0 < y \leq 0,2$ ),  $VC_{1-y}N_y$  ( $0 < y \leq 1,0$ ),  $VC_{0,8-y}N_y$  ( $0 < y \leq 0,8$ ) и  $VC_{0,6-y}N_y$  ( $0 < y \leq 0,6$ ) как функция их состава и температуры рассчитаны по формулам (7.23) и (7.24). Результаты расчета представлены в табл. 7.6 и показаны на рис. 7.7 и 7.8. Изменение давления азота  $p_{N_2}$  в зависимости от состава карбонитридов ванадия (рис. 7.7 и 7.8) такое же, как изменение  $p_{N_2}$  в зависимости от состава карбонитридов титана (рис. 7.3 и 7.4). Однако при одной и той же температуре давление  $p_{N_2}$  нитридов и карбонитридов ванадия  $VN_y$  и  $VC_xN_y$  значительно выше, чем нитридов и карбонитридов титана  $TiN_y$  и  $TiC_xN_y$  с тем же содержанием азота и углерода. Действительно, стехиометрические составы нитрида и карбонитридов титана можно получить в широком температурном интервале вплоть до 2100 К при давлении  $p_{N_2} < 1$  атм. Что касается стехиометрических нитрида и карбонитридов ванадия, то для их получения даже при низкой температуре ( $T < 1400$  К) необходимо давление азота больше 1 атм.

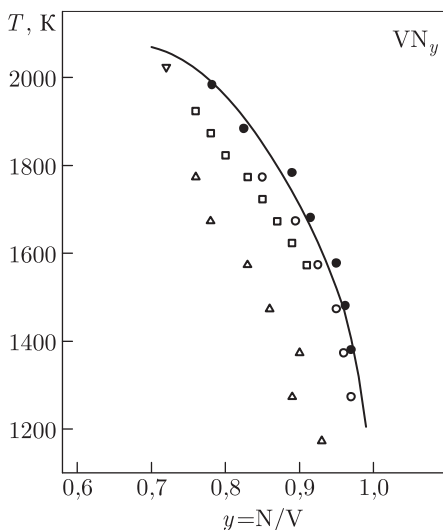


Рис. 7.6. Рассчитанная и экспериментальные изобары «содержание азота–температура» нитрида ванадия  $VN_y$  при давлении диссоциации 1 атм [21]: непрерывная линия — рассчитанная изобара при давлении  $p_{N_2} = 1$  атм; (●), (○), (□), (Δ) и (▽) — экспериментальные данные [28], [34], [31, 32], [29] и [30], соответственно

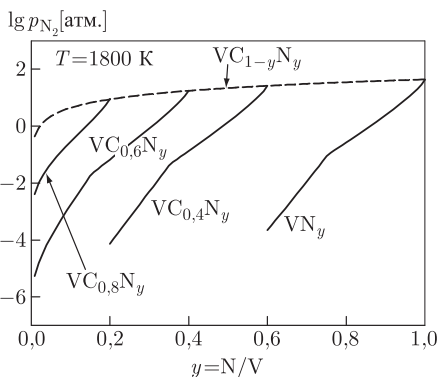


Рис. 7.7. Парциальное давление азота  $p_{N_2}$  кубического нитрида ванадия  $VN_y$  и карбонитридов  $VC_{0.4}N_y$ ,  $VC_{0.6}N_y$  и  $VC_{0.8}N_y$  при температуре 1800 К [21]. Пунктиром показана предельная величина парциального давления азота над стехиометрическим карбонитридом  $VC_{1-y}N_y$

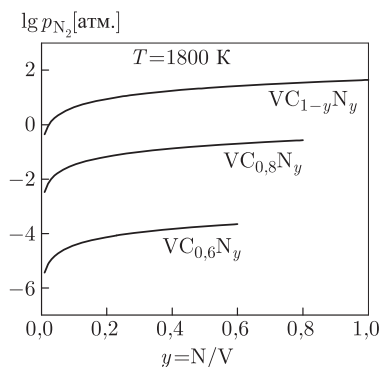


Рис. 7.8. Парциальное давление азота  $p_{N_2}$  в равновесии со стехиометрическим  $VC_{1-y}N_y$  и нестехиометрическими  $VC_{0.8-y}N_y$  и  $VC_{0.6-y}N_y$  кубическими карбонитридами ванадия [21]

## § 7.4. Нитриды и карбонитриды ниобия

При температуре  $T > 1200$  К и давлении азота 1 атм моонитрид ниобия  $NbN_y$  ( $\delta$ -NbN) является неупорядоченным, имеет кубическую структуру B1 и обладает

Таблица 7.6. Парциальное давление азота  $p_{N_2}$  (атм) над кубическими карбонитридами ванадия  $VC_xN_y$  ( $x = 0,40$  и  $0,60$ ) при температуре 1600, 1800 и 2000 К

$y$	$VC_{0,40}N_y$			$VC_{0,60}N_y$		
	1600 К	1800 К	2000 К	1600 К	1800 К	2000 К
0	—	—	—	0	0	0
0,05	—	—	—	0,000002	0,000120	0,00765
0,10	—	—	—	0,000040	0,00164	0,0357
0,15	—	—	—	0,000521	0,0176	0,128
0,20	0,000001	0,000073	0,00200	0,00650	0,0668	0,417
0,22	0,000003	0,000171	0,00437	0,0120	0,110	0,662
0,24	0,000008	0,000396	0,00953	0,0206	0,181	1,05
0,26	0,000019	0,000916	0,0207	0,0356	0,298	1,66
0,28	0,000048	0,00212	0,0451	0,0620	0,493	2,65
0,30	0,000120	0,00491	0,0984	0,109	0,822	4,24
0,32	0,000302	0,0114	0,161	0,193	1,39	6,86
0,34	0,000762	0,0267	0,243	0,352	2,38	11,3
0,36	0,00194	0,0546	0,366	0,662	4,21	19,0
0,38	0,00499	0,0853	0,551	1,33	7,86	33,5
0,40	0,0130	0,134	0,833	3,31	17,5	68,9
0,42	0,0229	0,210	1,26	—	—	—
0,44	0,0378	0,332	1,92	—	—	—
0,46	0,0631	0,527	2,94	—	—	—
0,48	0,106	0,846	4,54	—	—	—
0,50	0,181	1,37	7,07	—	—	—
0,52	0,314	2,25	11,2	—	—	—
0,54	0,558	3,78	17,9	—	—	—
0,56	1,03	6,55	29,5	—	—	—
0,58	2,03	12,0	51,1	—	—	—
0,60	4,97	26,3	103,3	—	—	—

областью гомогенности от  $NbN_{0,88}$  до  $NbN_{0,98}$  [9, 38, 39]. Положение нижней и верхней границ области гомогенности кубического нитрида  $NbN_y$  зависит от температуры и давления азота. При увеличении температуры нижняя граница области гомогенности неупорядоченного кубического нитрида  $NbN_y$  смещается в сторону уменьшения величины  $y$ : например, до  $NbN_{0,68}$  [40, 41] или  $NbN_{0,62}$  [42, 43] при температуре 2000 К. Взаимодействие порошка ниобия с азотом при высоком давлении последнего позволяет сместить верхнюю границу области гомогенности кубического нитрида  $NbN_y$  в сторону большего содержания азота до  $NbN_{1,0}$  (температура от 1613 до 1788 К и давление азота до 42 атм [44]) и даже до  $NbN_{1,06}$  (температура от 1573 до 1773 К и давление азота до 160 атм [45]). В. Ленгауер и П. Этмайер [46] получили кубические нитриды ниобия  $NbN_{0,924}$ ,  $NbN_{0,953}$  и  $NbN_{0,975}$  нагревом проволоки Nb в течение нескольких дней в атмосфере азота под давлением 40 атм и при температуре 1923, 1823 и 1723 К, соответственно.

Парциальное давление азота над нитридом ниобия  $\text{NbN}_y$  разного состава при различных температурах изучали авторы многих работ [39–48].

Г. Брауер и Р. Ессельборн [39] измерили давление диссоциации кубических нитридов ниобия  $\text{NbN}_{0,95}$  и  $\text{NbN}_{0,98}$  и установили, что при 1673 К давление  $p_{\text{N}_2}$  равно 0,28 и 1,0 атм, соответственно. В работе [47] построены пять изотерм равновесного давления азота  $p_{\text{N}_2}(y, T)$  кубического нитрида  $\text{NbN}_y$  при температуре от 1523 до 1853 К; измерения были выполнены при давлении азота от 0,001 до 0,82 атм.

Л. Н. Матюшина и В. М. Жихарев [40, 41] термогравиметрическим методом исследовали соотношения  $p_{\text{N}_2}-y-T$  в системе Nb–N при температуре от 1773 до 2023 К и давлении азота от 0,004 до 1,0 атм. Позднее Брауер и Керн [42, 43] этим же методом изучили соотношения  $p_{\text{N}_2}-y-T$  в системе Nb–N в более широком интервале температур от 1573 до 2073 К. Согласно работам [42, 43], при температуре выше 1673 К и давлении азота от 0,001 до 1,0 атм в системе Nb–N существуют только две фазы  $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$  и  $\delta\text{-NbN}$ . Зависимость парциального давления азота от состава кубического нитрида ниобия  $\text{NbN}_y$  при температуре 1673, 1773, 1873 и 1973 К изучили авторы работы [48].

Разброс результатов исследований [40–43, 47, 48] довольно мал. При одинаковых температуре и составе нитрида  $\text{NbN}_y$  наибольшие значения давления  $p_{\text{N}_2}$  нашли М. В. Судариков и соавторы [48]; эти значения в 3–5 раз больше значений  $p_{\text{N}_2}$ , найденных в работах [40, 41]. Парциальное давление азота над нитридом ниобия, сообщаемое авторами [47], несколько меньше, чем давление азота, определенное в работе [48]. Результаты [42, 43] лежат примерно посередине между данными [40, 41] и [48].

Для того чтобы рассчитать равновесное давление азота  $p_{\text{N}_2}$  над нитридом ниобия  $\text{NbN}_y$ , нужно знать энергию образования структурных вакансий  $\Delta G_{\square}(n, T)$  в подрешетке азота и свободную энергию образования  $\Delta G_f^*(y, T)$  нитрида  $\text{NbN}_y$ . Используя набор экспериментальных данных по давлению  $p_{\text{N}_2}(y, T)$  [40, 41, 48], в работе [21] по формуле (7.9) методом наименьших квадратов были рассчитаны численные значения  $y_c$ ,  $p_{\text{N}_2}(y_c, T)$  и  $b(T)$  для температур 1673, 1773, 1873 и 1973 К. Затем, используя найденные значения  $y_c$  и формулу (7.21), мы рассчитали значения энергии образования структурных вакансий,  $\Delta G_{\square}(n, T)$ , для этих температур. Согласно работе [21], для кубического нитрида ниобия  $\text{NbN}_y$  имеем

$$\Delta G_{\square}(n, T) = (262960 - 169T) + (-425830 + 386T)n \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}. \quad (7.35)$$

Последующий анализ найденных значений  $p_{\text{N}_2}(y_c, T)$  с учетом формулы (7.19) и рассчитанной энергии  $\Delta G_{\square}(n, T)$  (7.35) позволил определить свободную энергию образования  $\Delta G_f^*(y, T)$  кубического нитрида  $\text{NbN}_y$ . В температурном интервале от 1200 до 2100 К свободная энергия  $\Delta G_f^*(y, T)$  имеет вид

$$\Delta G_f^*(y, T) = -164955 + 125,1T + (162870 - 217T)y + (-212915 + 193T)y^2 \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}. \quad (7.36)$$

Значения  $y_c$ , рассчитанные по уравнению (7.21) в соответствии с энергией образования вакансий (7.35), и оцененные значения  $\Delta G_f^*(y, T)$  приведены в табл. 7.7. Давление азота  $p_{\text{N}_2}(y_c, T)$  над конгруэнтно испаряющимся нитридом  $\text{NbN}_y$  рассчитано по формуле (7.19).

Равновесное давление азота  $p_{\text{N}_2}$  нитрида ниобия  $\text{NbN}_y$  ( $0,7 \leq y \leq 1,0$ ) как функция температуры и содержания азота в нитриде показано на рис. 7.9. Рассчитанные изотермы давления азота  $p_{\text{N}_2}(y, T)$  неплохо согласуются с экспериментальными изотермами при температуре 1673 [42, 43] и 1773 К [40–43]. Парциальное давление



Таблица 7.7. Относительное содержание азота  $y_c$ , свободная энергия образования  $\Delta G_f^*(y_c, T)$  и парциальное давление азота  $p_{N_2}(y_c, T)$  для нитрида ниобия  $NbN_{y_c}$ , конгруэнтно испаряющегося при данной температуре  $T$

$T$ (K)	$NbN_y$		
	$y_c$	$\Delta G_f^*(y_c, T)$ (кДж · моль <sup>-1</sup> )	$p_{N_2}(y_c, T)$ (атм)
1400	0,9437	-71,79	0,007842
1500	0,8908	-61,40	0,014928
1600	0,8441	-52,07	0,025640
1700	0,8067	-43,53	0,041108
1800	0,7772	-35,53	0,062498
1900	0,7536	-27,90	0,090962
2000	0,7344	-20,52	0,127603
2100	0,7185	-13,33	0,173441

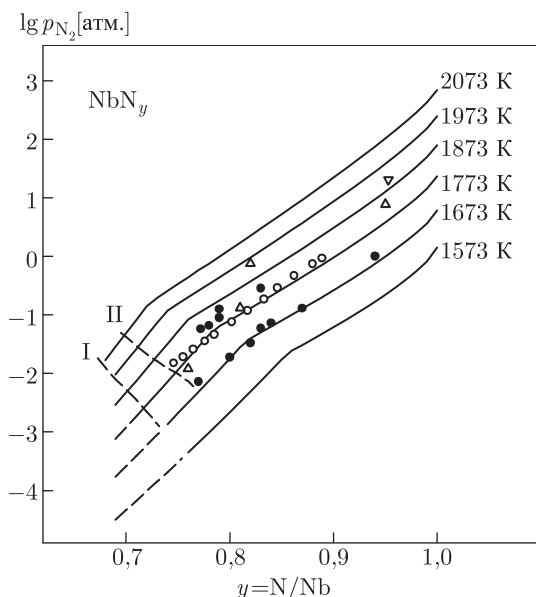


Рис. 7.9. Изотермы  $p_{N_2}$ - $y$  кубического нитрида ниобия  $NbN_y$  при температуре от 1573 до 2073 К [21]: рассчитанные изотермы показаны сплошными линиями; ● — данные [42, 43] для температур 1673 и 1773 К; ○ — данные [40, 41] для температуры 1773 К; ▽ — данные [46] для температуры 1823 К; △ — данные [49] для температуры 1743 К; I и II — положение нижней границы области гомогенности кубического нитрида ниобия  $NbN_y$  по данным [42, 43] и [40, 41], соответственно

азота  $p_{N_2}$  нитрида  $NbN_{0,95}$  при температуре 1823 К [46] и нитридов  $NbN_{0,81}$ ,  $NbN_{0,82}$  и  $NbN_{0,94}$  при температуре 1743 К [49] несколько больше, чем рассчитанные значения  $p_{N_2}$ . При температуре больше 1573 К парциальное давление азота близкого к стехиометрии нитрида  $NbN_y$  больше 1 атм (табл. 7.8).

Парциальное давление азота кубических карбонитридов ниобия  $NbC_{0,25}N_y$ ,  $NbC_{0,5}N_y$ ,  $NbC_{0,75}N_y$ ,  $NbC_{1-y}N_y$ ,  $NbC_{0,9-y}N_y$ ,  $NbC_{0,8-y}N_y$ ,  $NbC_{0,7-y}N_y$ ,  $NbC_xN_{0,7}$ ,

Таблица 7.8. Парциальное давление азота  $p_{N_2}(y, T)$  (атм) над кубическим нитридом ниобия  $NbN_y$  при температуре 1600, 1800 и 2000 К

$y$	$NbN_y$		
	1600 К	1800 К	2000 К
0,69	—	—	0,0130
0,70	—	—	0,0217
0,72	—	0,00435	0,0607
0,75	0,000523	0,0174	0,192
0,80	0,00393	0,108	0,715
0,85	0,0292	0,367	2,76
0,90	0,0925	1,32	11,2
0,95	0,336	5,35	50,6
0,96	0,450	7,25	69,9
0,97	0,612	9,96	97,7
0,98	0,856	14,0	139,2
0,99	1,26	20,3	204,3
1,00	2,14	33,0	328,8

$NbC_xN_{0,6}$ ,  $NbC_xN_{0,5}$  и  $NbC_xN_{0,4}$  как функция состава и температуры было рассчитано по формулам (7.23), (7.24) и (7.25). Результаты расчета приведены в табл. 7.9 и показаны на рис. 7.10, 7.11 и 7.12.

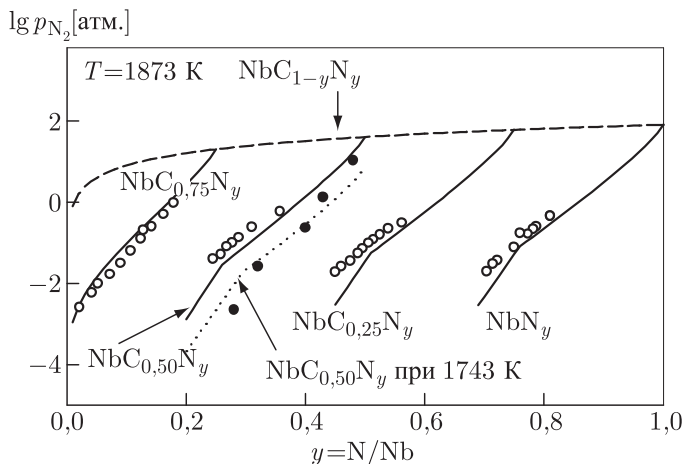


Рис. 7.10. Рассчитанное парциальное давление азота  $p_{N_2}$  кубического нитрида ниобия  $NbN_y$  и карбонитридов  $NbC_{0,25}N_y$ ,  $NbC_{0,50}N_y$  и  $NbC_{0,75}N_y$  при температуре 1873 К и карбонитрида  $NbC_{0,50}N_y$  при температуре 1743 К [21]. Давление азота  $p_{N_2}$  над стехиометрическим карбонитридом  $NbC_{1-y}N_y$  при 1873 К показано пунктиром;  $\circ$  — экспериментальные данные [48] при температуре 1873 К;  $\bullet$  — экспериментальные данные [49] при 1743 К

Рассчитанное парциальное давление азота  $p_{N_2}$  кубического нитрида ниобия  $NbN_y$  ( $0,69 \leq y \leq 1,0$ ) и карбонитридов  $NbC_{0,25}N_y$  ( $0,45 \leq y \leq 0,75$ ),  $NbC_{0,50}N_y$

Таблица 7.9. Парциальное давление азота  $p_{N_2}$  (атм) над кубическими карбонитридами ниобия  $NbC_xN_y$  при температуре 1600 и 1800 К

$y$ или $x$	$NbC_{0,5}N_y$		$NbC_{0,75}N_y$		$NbC_xN_{0,5}$	
	1600 К	1800 К	1600 К	1800 К	1600 К	1800 К
0	—	—	0	0	—	—
0,05	—	—	0,000246	0,00674	—	—
0,10	—	—	0,00344	0,0432	—	—
0,15	—	—	0,0154	0,221	—	—
0,20	0,000021	0,000499	0,0708	1,13	0,000053	0,00125
0,22	0,000049	0,00133	0,139	2,26	0,000112	0,00302
0,24	0,000114	0,00355	0,304	4,93	0,000238	0,00739
0,26	0,000266	0,0095	—	—	0,000512	0,0183
0,28	0,000623	0,0240	—	—	0,00111	0,0429
0,30	0,00147	0,0404	—	—	0,00246	0,0674
0,32	0,00354	0,0683	—	—	0,00553	0,107
0,34	0,00868	0,116	—	—	0,0128	0,170
0,36	0,0153	0,197	—	—	0,0212	0,274
0,38	0,0249	0,339	—	—	0,0328	0,446
0,40	0,0411	0,588	—	—	0,0514	0,736
0,42	0,0691	1,04	—	—	0,0823	1,23
0,44	0,119	1,87	—	—	0,136	2,12
0,46	0,215	3,47	—	—	0,234	3,77
0,48	0,419	6,85	—	—	0,439	7,14
0,50	1,07	16,5	—	—	1,07	16,5

( $0,20 \leq y \leq 0,50$ ),  $NbC_{0,75}N_y$  ( $0 < y \leq 0,25$ ) при температуре 1873 К в сравнении с экспериментальными данными [48] для  $NbN_y$ ,  $NbC_{0,25}N_y$ ,  $NbC_{0,49}N_y$  и  $NbC_{0,74}N_y$  при той же температуре показаны на рис. 7.10. Как видно из рис. 7.10, экспериментальные значения  $p_{N_2}$  для  $NbN_y$ ,  $NbC_{0,25}N_y$  и  $NbC_{0,49}N_y$  примерно в тридцать раз больше рассчитанных значений  $p_{N_2}$ . Для  $NbC_{0,74}N_y$  экспериментальное парциальное давление азота несколько меньше рассчитанного давления. Заметим, что рассчитанные изотермы давления  $p_{N_2}$  хорошо согласуются с экспериментальными изотермами [48] по наклону (рис. 7.10). Парциальное давление азота  $p_{N_2}$  карбонитрида  $NbC_{0,50}N_y$ , измеренное при температуре 1743 К М. В. Вильямсом и соавторами [49], находится в хорошем согласии с результатами расчета при  $y = 0,35$  и  $y = 0,41$ ; при  $y < 0,35$  экспериментальные значения  $p_{N_2}$  [49] меньше рассчитанных значений  $p_{N_2}$ , а при  $y > 0,41$  больше, чем рассчитанные значения (рис. 7.10).

Рассчитанные изотермы  $p_{N_2}(y, 1800 \text{ К})$  карбонитридов ниобия  $NbC_{1-y}N_y$  ( $0,01 \leq y \leq 1,0$ ),  $NbC_{0,9-y}N_y$  ( $0,01 \leq y \leq 0,9$ ),  $NbC_{0,8-y}N_y$  ( $0,01 \leq y \leq 0,8$ ) и  $NbC_{0,7-y}N_y$  ( $0,01 \leq y \leq 0,7$ ) с различной нестехиометрией неметаллической подрешетки показаны на рис. 7.11. При уменьшении относительного содержания азота и углерода от 1,0 в  $NbC_{1-y}N_y$  до 0,7 в  $NbC_{0,7-y}N_y$  давление азота  $p_{N_2}$  тоже уменьшается.

Влияние относительного содержания углерода,  $x$ , на парциальное давление азота  $p_{N_2}(x, y, T)$  кубического карбонитрида  $NbC_xN_y$  ( $y = \text{const}$ ) при температуре 1873 К показано на рис. 7.12. Из полученных результатов следует, что увеличение

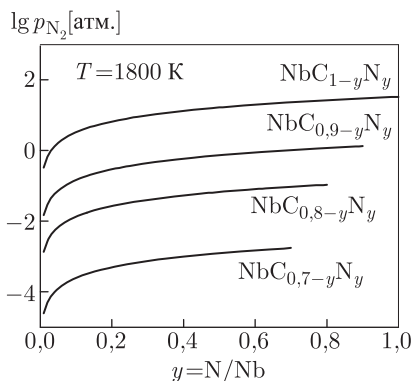


Рис. 7.11. Парциальное давление азота  $p_{N_2}$  в равновесии со стехиометрическим кубическим карбонитридом ниобия  $NbC_{1-y}N_y$  и нестехиометрическими кубическими карбонитридами ниобия  $NbC_{0,9-y}N_y$ ,  $NbC_{0,8-y}N_y$  и  $NbC_{0,7-y}N_y$  [21]

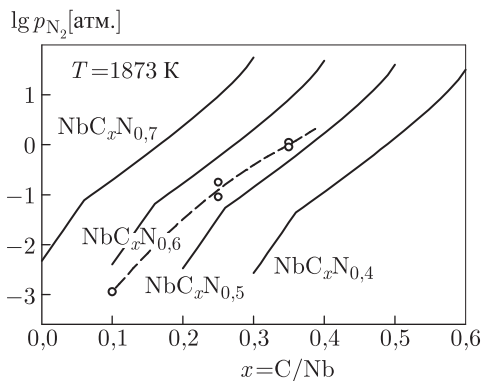


Рис. 7.12. Влияние содержания углерода на парциальное давление азота  $p_{N_2}$  кубических карбонитридов ниобия  $NbC_xN_{0,7}$ ,  $NbC_xN_{0,6}$ ,  $NbC_xN_{0,5}$  и  $NbC_xN_{0,4}$  при температуре 1873 K [21]: результаты расчета показаны сплошной линией,  $\circ$  — экспериментальные данные [48]

содержания углерода  $x$  в карбонитриде  $NbC_xN_y$  ( $y = \text{const}$ ) приводит к увеличению давления  $p_{N_2}$ . Такое же изменение давления  $p_{N_2}$  в зависимости от содержания углерода в карбонитридах ниобия  $NbC_xN_y$  экспериментально наблюдали авторы работ [48, 49].

В целом влияние нестехиометрии на равновесное парциальное давление азота  $p_{N_2}$  над нитридами и карбонитридами переходных металлов состоит в следующем.

Парциальное давление азота над нитридом  $MN_y$  ( $MN_y \square_{1-y}$  с  $y \leq 1,0$ ) и карбонитридом  $MC_xN_y$  ( $MC_xN_y \square_{1-x-y}$  с  $x + y \leq 1,0$ ) уменьшается при увеличении концентрации структурных вакансий  $\square$ . Рост концентрации вакансий в наибольшей степени влияет на давление  $p_{N_2}$  нитридов и карбонитридов титана, состав которых близок к стехиометрическому.

При увеличении температуры давление азота нестехиометрических нитридов  $MN_y$  ( $y < 1,0$ ) и карбонитридов  $MC_xN_y$  ( $x = \text{const}$ ,  $x + y < 1,0$ ) увеличивается быстрее, чем давление  $p_{N_2}$  стехиометрических нитридов  $MN_{1,0}$  и карбонитридов  $MC_xN_{1-x}$  с тем же содержанием углерода  $x$ . Например, увеличение температуры на 200 K (в интервале от 1600 до 2000 K) сопровождается увеличением парциального давления азота  $p_{N_2}$  стехиометрических нитрида и карбонитрида ванадия  $VN_{1,0}$  и  $VC_{1-y}N_y$  в четыре-пять раз, тогда как давление  $p_{N_2}$  нестехиометрических нитридов  $VN_y$  и карбонитридов  $VC_xN_y$  увеличивается в 10–50 раз. Наличие вакансий в неметаллической подрешетке карбонитридов существенно влияет на парциальное давление азота. Уменьшение относительного содержания азота  $y$  в карбонитриде  $MC_xN_y$  (где  $x = \text{const}$ ) приводит к более быстрому уменьшению давления  $p_{N_2}$  по сравнению с карбонитридом  $MC_xN_y$  с  $x + y = \text{const}$ . При данной температуре  $T$  парциальное давление азота  $p_{N_2}$  двух карбонитридов  $MC_{x_1}N_y$  и  $MC_{x_2}N_y$  с неравным содержанием углерода  $x$  и с одинаковым содержанием азота  $y$  различно:  $p_{N_2}(x_1, y, T) > p_{N_2}(x_2, y, T)$ , если  $x_1 > x_2$ . Это означает, что более высокое парциальное давление азота  $p_{N_2}$  соответствует карбонитриду  $MC_xN_y$  с меньшим отклонением от стехиометрии.

Представленные результаты по парциальному давлению азота могут использоваться для определения условий синтеза стехиометрических и нестехиометрических нитридов и карбонитридов переходных металлов. Описанный теоретический анализ испарения нитридов и карбонитридов в зависимости от нестехиометрии выполнен в работе [21].

## § 7.5. Высокотемпературное испарение карбидов

Одним из методов определения термодинамических свойств тугоплавких карбидов является изучение их испарения в вакууме при высокой температуре. В этом случае термодинамические свойства нестехиометрических карбидов часто находят с помощью измерения давления пара над твердым испаряющимся соединением. Для определения термодинамических свойств нестехиометрических карбидов наибольший интерес представляет конгруэнтное испарение, т. е. такое испарение, которое в условиях равновесия происходит без изменения состава твердой фазы.

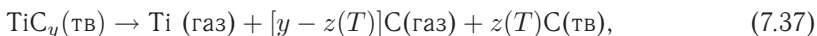
Согласно кинетической теории газов равновесная скорость испарения с поверхности, находящейся в равновесии с паром, равна скорости конденсации, которая пропорциональна равновесному давлению пара  $p$ . В неравновесных условиях (например, при вакуумном испарении с открытой поверхности) скорость испарения не зависит от скорости конденсации, но равна равновесной скорости испарения при данной температуре  $T$  [5]; это выполняется, если остаточное давление в вакуумной камере не превышает 10 Па ( $\sim 0,1$  мм рт. ст.). Таким образом, по скорости стационарного вакуумного испарения можно найти равновесный параметр — давление насыщенного пара и затем рассчитать многие термодинамические характеристики. Если переход конденсированной фазы в пар сопровождается ее диссоциацией, то наблюдаемые скорость испарения и парциальные давления оказываются меньше равновесных; для учета этого вводится коэффициент испарения  $\alpha \leq 1,0$ .

Испарение (сублимацию) нестехиометрических карбидов с базисной структурой типа  $B1$  изучали во многих оригинальных работах, результаты которых обобщены в монографиях и справочниках [1–3, 6]. Термодинамика конгруэнтного испарения нестехиометрических соединений развита в работах [7, 8], кинетические и термодинамические условия конгруэнтного испарения неупорядоченных нестехиометрических соединений внедрения подробно рассмотрены в монографии [9]. Наиболее важные особенности испарения нестехиометрических карбидов обусловлены наличием у них областей гомогенности. При нагреве нестехиометрических карбидов  $MC_y$  в вакууме может происходить их диссоциация с последующим испарением компонентов этих соединений.

К нестехиометрическим соединениям, испарение которых изучено достаточно подробно, относится карбид титана. Испарение карбида титана  $TiC_y$  при температуре выше 1800 К изучали многие авторы. Масс-спектроскопическое изучение состава и давления пара над карбидом титана, испаряющимся при 2200–2500 К из графитовой эффузионной камеры (испарение при избытке свободного углерода), показало, что в парах наблюдаются атомарные титан и углерод, а также  $C_2$  и  $C_3$ ; молекулярные компоненты  $TiC$  отсутствовали [50, 51]. Давление пара титана над системой «карбид титана–графит» при 2383–2593 К, измеренное в работе [52] эффузионным методом Кнудсена, оказалось существенно больше, чем в других исследованиях. По-видимому, данные [52] по давлению завышены, так как не учтено испарение чистого графита через эффузионное отверстие. При температуре от 2518 до 2790 К в парах над системой карбид титана–углерод были обнаружены  $Ti$ ,  $TiC_2$ ,  $TiC_4$  и  $C_3$  [53]. По оценкам [6], при температуре ниже 2500 К основными компонентами газовой фазы

над системой «карбид титана–углерод» являются атомарные титан и углерод, а при  $T > 2500$  К — Ti, C и C<sub>3</sub>. Согласно работам [50–52] в результате испарения при  $2200 < T \leq 2500$  К и при избытке свободного углерода карбид титана диссоциирует, причем атомарный титан выделяется в газообразном виде, а углерод — в твердом.

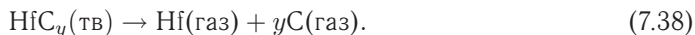
Изучение испарения карбида TiC<sub>0,97</sub> при 2773 К методом Ленгмюра показало, что в этих условиях карбид испаряется конгруэнтно, причем в паре преобладают одноатомные титан и углерод [54]. Состав карбида TiC<sub>y</sub> влияет на давление пара: при температуре 1900 К с уменьшением содержания углерода давление пара титана монотонно растет от  $10^{-9}$  атм ( $10^{-4}$  Па) для TiC<sub>0,91</sub> до  $2 \cdot 10^{-6}$  атм (0,2 Па) для TiC<sub>0,55</sub> [55]. По данным [56], в области температур 1873–2673 К испарение и диссоциация карбида TiC<sub>0,91</sub> описываются реакцией



где  $z(T) = y$  при  $T \leq 2100$  К, а при увеличении температуры от 2100 до 2273 К величина  $z(T)$  уменьшается от  $y$  до 0 и при  $T \geq 2273$  К величина  $z(T) = 0$ . Согласно работе [56], давление пара титана над карбидом TiC<sub>0,91</sub> при 1900 К составляет около  $6 \cdot 10^{-5}$  Па, что близко к результатам [55].

Представленные данные показывают, что испарение карбида титана исследовали, в основном, вблизи верхней границы области гомогенности кубической фазы — на образцах TiC<sub>y</sub> с  $y > 0,9$  [50–54, 56]. В этих работах предполагалось, что коэффициент испарения равен единице, хотя в случае испарения, сопровождаемого диссоциацией, он меньше единицы. Количественно результаты [50–56] по давлению пара титана различаются в 2–40 раз.

Одним из наименее изученных нестехиометрических карбидов с базисной структурой типа B1 является карбид гафния HfC<sub>y</sub>. Имеющиеся в литературе немногочисленные экспериментальные результаты по испарению карбида гафния получены методом Ленгмюра. Изучено, в частности, испарение карбида HfC<sub>0,98</sub> при 2500–3000 К [57], почти стехиометрического карбида гафния при 2270–3130 К [55], карбида HfC<sub>0,98</sub> при 2773–3173 К [3, 54], монокристаллической фазы HfC<sub>y</sub> ( $0,91 < y < 1,00$ ) при 2580–3300 К [9], карбида HfC<sub>0,90</sub> при 2073–2673 К [9, 56]. Из приведенного перечня работ видно, что испарение изучалось в узкой области составов HfC<sub>0,90</sub>–HfC<sub>0,98</sub>, тогда как область гомогенности карбидной фазы очень широка — от HfC<sub>0,56</sub> до HfC<sub>1,00</sub>. Количественно результаты работ [2, 3, 9, 54–58] по скорости испарения карбида гафния или по парциальному давлению гафния различаются между собой в 5–30 раз. Вместе с тем результаты этих исследований показывают, что при температурах до 2700 К испарение карбида HfC<sub>y</sub> ( $y \geq 0,90$ ) происходит через диссоциацию без сколько-нибудь заметного изменения состава твердой фазы, т.е. конгруэнтно по реакции



Согласно работе [58] при более высоких температурах,  $T > 2700$  К, состав конгруэнтно испаряющегося карбида гафния смещается в область меньшего содержания углерода и при температуре 3290 К конгруэнтно испаряется карбид HfC<sub>0,915</sub>. Сопоставление результатов расчета [55] с экспериментальными результатами [54, 57, 58] показывает, что парциальное давление паров гафния  $p_{\text{Hf}}$  над системой HfC–C на один–два порядка ниже, чем над карбидом HfC<sub>y</sub> ( $y \geq 0,90$ ). Аналогичное соотношение получено в работе [6] при термодинамическом анализе параметров газовой фазы над карбидом HfC и системой HfC–C.

Таким образом, в литературе до последнего времени отсутствовали экспериментальные данные по испарению карбида гафния HfC<sub>y</sub> во всей области гомогенности кубической фазы, нет сведений о влиянии нестехиометрии на параметры испарения.

Детальное исследование высокотемпературного испарения карбидов гафния и титана в зависимости от их состава в границах областей гомогенности кубических фаз провели А. Н. Зырянова, Л. В. Зуева и А. И. Гусев [59–62].

Образцы  $\text{HfC}_y$  ( $0,6 < y \leq 1,00$ ) были синтезированы твердофазным спеканием смеси порошков гафния и углерода, а образцы  $\text{TiC}_y$  ( $0,6 < y \leq 0,93$ ) — спеканием порошков титана и карбида  $\text{TiC}_{0,94}$  в вакууме  $0,0013 \text{ Па}$  ( $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ ) по температурным режимам, описанным в п. 3.1. Все полученные образцы  $\text{HfC}_y$  и  $\text{TiC}_y$  содержали только фазу со структурой  $B1$  и были гомогенны.

Испарение карбидов при  $1873\text{--}2673 \text{ К}$  изучали методом Ленгмюра: определяли скорость испарения  $V = \Delta m / S_{\text{eff}}$  по потере массы  $\Delta m$  с открытой поверхности  $S_{\text{eff}}$  образца, нагреваемого в течение времени  $t$  в вакууме, а затем по скорости испарения находили парциальные давления. При вакуумном испарении с открытой поверхности, т. е. в неравновесных условиях, скорость испарения не зависит от скорости конденсации, но совпадает с равновесной скоростью испарения при данной температуре [3, 5, 6, 9]. Таким образом, по скорости стационарного вакуумного испарения можно найти равновесный параметр — давление насыщенного пара. Если переход конденсированной фазы в пар сопровождается ее диссоциацией, наблюдаемая скорость испарения и парциальные давления оказываются меньше равновесных; для учета этого вводится коэффициент испарения  $\alpha \leq 1,0$ .

Из-за открытых поверхностных пор эффективная площадь испарения  $S_{\text{eff}}$  была больше геометрической площади испарения  $S$  образцов. Обусловленная открытыми поверхностными порами дополнительная площадь испарения  $S_{\text{add}}$  (в объеме образцов поры были закрытыми) учитывалась по предложенной в работах [9, 56] методике. В предположении сферической формы и одинаковых размеров пор относительная пористость  $P$  равна

$$P = (4\pi r^3/3)/b^3, \quad (7.39)$$

где  $r$  — радиус поры,  $b$  — среднее расстояние между центрами соседних пор. Количество пор на геометрической площади испарения  $S$  образца равно  $N = S/b^2$ , а средняя площадь поверхности открытой поры  $s_{\text{av}} = 2\pi r^2$  (такая оценка  $s_{\text{av}}$  соответствует случаю, когда коэффициент испарения  $\alpha < 1[63]$ ). Общая площадь поверхности открытых пор (дополнительная площадь испарения) составляет

$$S_{\text{add}} = N s_{\text{av}} = 2\pi r^2 S / b^2 = 2\pi r^2 S / (4\pi r^3 / 3P)^{2/3} = S \cdot (9\pi P^2 / 2)^{1/3}. \quad (7.40)$$

С учетом этого, при определении скорости испарения фактическая площадь испарения принималась в работах [59–62] равной  $S_{\text{eff}} = S + S_{\text{add}} = S[1 + (9\pi P^2 / 2)^{1/3}]$ .

Испарение изучали на цилиндрических образцах  $\text{MC}_y$  диаметром  $14\text{--}15 \text{ мм}$  и высотой  $4\text{--}10 \text{ мм}$ . Перед началом эксперимента образцы взвешивали и определяли их геометрические размеры. После выдержки в вакууме  $1 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$  при требуемой температуре в течение 2, 4 или 6 часов образец снова взвешивали и измеряли для определения потери массы и площади испарения. Площадь испарения определяли с учетом пористости как среднее между начальным (до опыта) и конечным (после нагрева) значениями. Испарение продолжали до установления неизменных для данной температуры общей скорости испарения  $V$  и периода кристаллической решетки на поверхности образца, т. е. до достижения стационарного режима испарения. Общее время вакуумного испарения образцов карбида гафния составляло от 60 часов при  $2073 \text{ К}$  до 28 часов при  $2673 \text{ К}$ , а образцов карбида титана — от 54 часов при  $1873 \text{ К}$  до  $2\text{--}8$  часов при  $2673 \text{ К}$ .

Период кристаллической решетки на поверхности образцов после испарения колебался в пределах  $\pm 0,0001\text{--}0,0002 \text{ нм}$  относительно периода решетки на поверхности образца до испарения, т. е. фактически не менялся. Это указывает на



постоянство состава карбидов  $\text{HfC}_y$  и  $\text{TiC}_y$  при вакуумном испарении при температуре 2273–2673 К, т. е. на их конгруэнтное испарение. Химический состав, пористость, периоды кристаллической решетки на поверхности и в объеме образцов карбидов гафния и титана приведены в табл. 7.10.

Таблица 7.10. Характеристики образцов карбидов  $\text{HfC}_y$  и  $\text{TiC}_y$ , использованных [59–62] для изучения испарения

Карбид	Пористость, %	Содержание элементов, масс. %						Период кристаллической решетки $a_{B1}$ , нм	
		Ti	Hf	$C_{\text{связ}}$	$C_{\text{своб}}$	O	N	на поверхности	в объеме
$\text{HfC}_{0,62}$	32	—	95,42	4,00	0,03	0,42	нет	0,47071	0,46060
$\text{HfC}_{0,71}$	35	—	95,03	4,53	0,01	0,35	нет	0,46175	0,46180
$\text{HfC}_{0,80}$	38	—	94,41	5,10	0,06	0,38	нет	0,46320	0,46326
$\text{HfC}_{0,90}$	38	—	93,81	5,67	0,05	0,35	нет	0,46368	0,46371
$\text{HfC}_{1,00}$	42	—	93,25	6,25	0,08	0,38	0,06	0,46400	0,46408
$\text{TiC}_{0,62}$	18	86,30	—	13,49	нет	0,08	0,07	0,43129	0,43130
$\text{TiC}_{0,71}$	26	84,32	—	15,08	нет	0,21	0,06	0,43195	0,43192
$\text{TiC}_{0,80}$	31	82,79	—	16,65	нет	0,18	0,08	0,43242	0,43244
$\text{TiC}_{0,92}$	35	80,62	—	18,61	0,17	0,20	0,06	0,43291	0,43274

Поскольку при  $T > 1300\text{--}1500$  К термодинамически равновесно только неупорядоченное состояние нестехиометрических карбидов [9, 64–66], поэтому результаты [59–62] относятся именно к неупорядоченным карбидам гафния  $\text{HfC}_y$  и титана  $\text{TiC}_y$ .

При 2073 К потеря массы образцов  $\text{HfC}_y$  была очень мала и не превышала 0,001 %, вследствие чего для этой температуры не удалось определить скорость испарения карбида гафния. В целом при температуре 2173–2673 К потеря массы образцов карбида гафния не превышала 2,5 %, а общая скорость испарения карбида гафния  $\text{HfC}_y$  с любой степенью отклонения от стехиометрии была меньше скоростей испарения элементарных гафния и углерода при тех же температурах (табл. 7.11). Согласно работе [6] при температуре ниже 2700 К в составе пара над карбидом гафния имеются только атомарные гафний и углерод, димеры  $\text{C}_2$  и более крупные углеродные молекулы, а также молекулы карбида гафния практически отсутствуют. Учитывая это, а также величину скорости испарения карбида гафния и неизменность периода кристаллической решетки на поверхности образцов карбида гафния (табл. 7.11), можно считать, что при  $T < 2700$  К образующиеся при диссоциации карбида  $\text{HfC}_y$  гафний и углерод при любых значениях  $y$  переходят в пар пропорционально их содержанию в твердой фазе, т. е. по реакции (7.38). Таким образом, в изученном интервале температур ниже 2700 К карбид  $\text{HfC}_y$  ( $0,6 < y \leq 1,00$ ) во всей области гомогенности кубической фазы испаряется без изменения состава, конгруэнтно.

В результате испарения карбидов  $\text{TiC}_y$  при  $T < 2273$  К на поверхности образцов выделяется свободный углерод; при более высокой температуре испарения  $T \geq 2273$  К свободного углерода на поверхности образцов  $\text{TiC}_y$  нет. Эти данные и результаты по скорости испарения позволяют считать, что при  $T \leq 2273$  К карбид титана  $\text{TiC}_y$  испаряется по реакции (7.37). Действительно, при  $T < 2100$  К давление и скорость испарения металлического титана значительно больше давления и скорости испарения элементарного углерода [68]; вследствие этого выделяющийся углерод остается в основном в твердой фазе и непосредственно наблюдается на поверхности

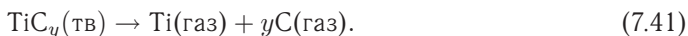
Таблица 7.11. Испарение карбида гафния  $\text{HfC}_y$  [59, 60]

Режим испарения		Образцы после испарения		Наблюдаемые параметры испарения						
$T, \text{ К}$	$t, \text{ час}$	Пористость	$y$	Потеря массы, %	Общая скорость испарения $V \cdot 10^8$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Парциальное давление $p$ , Па		$-R \ln K_p$	$\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}}$ , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	
		$P, \%$	в $\text{HfC}_y$			$p_{\text{Hf}} \cdot 10^5$	$p_{\text{C}} \cdot 10^5$	$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$		
HfC <sub>0,62</sub>										
2173	60	30	0,62	0,003	0,34	0,26	0,04	339,967	1269,95	
2273	54	28	0,63	0,02	2,0	1,6	0,26	315,342	1272,29	
2423	38	20	0,63	0,11	22,3	18,0	2,9	282,542	1276,20	
2573	32	19	0,63	0,77	187,0	155,7	25,4	253,303	1279,17	
2673	28	18	0,63	2,43	677,0	574,5	93,8	235,610	1280,93	
HfC <sub>0,71</sub>										
2173	60	32	0,71	0,002	0,26	0,20	0,04	360,416	1351,80	
2273	54	30	0,71	0,01	1,8	1,4	0,26	332,751	1351,42	
2423	38	20	0,71	0,10	20,6	16,6	3,1	297,594	1355,77	
2573	32	20	0,71	0,78	183,2	151,7	27,9	266,139	1359,00	
2673	28	18	0,72	2,47	629,7	531,6	97,9	248,311	1364,25	
HfC <sub>0,80</sub>										
2173	60	35	0,81	0,002	0,19	0,14	0,03	386,796	1447,71	
2273	54	30	0,81	0,009	1,26	0,97	0,20	357,667	1448,61	
2423	38	22	0,81	0,07	14,4	11,5	2,4	320,456	1454,76	
2573	32	21	0,81	0,58	134,0	110,3	23,2	286,434	1457,95	
2673	28	20	0,81	1,91	508,5	426,5	89,6	266,082	1460,63	

Таблица 7.11 (продолжение)

Режим испарения		Образцы после испарения		Наблюдаемые параметры испарения					
T, К	t, час	Пористость	y	Потеря массы, %	Общая скорость испарения $V \cdot 10^8$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Парциальное давление p, Па		$-R \ln K_p$ ,	$\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}}$ , кДж · моль <sup>-1</sup>
		P, %	в HfC <sub>y</sub>			$p_{\text{Hf}} \cdot 10^5$	$p_{\text{C}} \cdot 10^5$	$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{К}^{-1}$	
HfC <sub>0,90</sub>									
2173	60	35	0,89	<0,001	—	—	—	—	—
2273	54	30	0,89	0,007	0,82	0,63	0,15	380,134	1525,02
2423	38	21	0,89	0,05	10,4	8,3	1,9	339,620	1527,84
2573	32	21	0,89	0,41	95,6	78,3	18,1	304,354	1532,01
2673	28	21	0,89	1,39	462,1	302,2	69,7	283,133	1535,14
HfC <sub>1,00</sub>									
2173	60	40	0,99	<0,001	—	—	—	—	—
2273	60	35	0,99	0,004	0,43	0,33	0,08	410,714	1617,32
2423	48	25	0,99	0,04	5,4	4,3	1,1	368,239	1620,20
2573	42	23	0,99	0,28	47,3	38,5	9,9	331,972	1626,22
2673	36	22	0,99	0,89	179,1	148,5	38,1	309,637	1629,05

образцов. При уменьшении содержания углерода  $y$  в карбиде  $\text{TiC}_y$  (особенно при  $y \leq 0,8$ ) количество выделяющегося на поверхности свободного углерода быстро уменьшается. При повышении температуры  $T$  скорость испарения углерода растет и при  $T > 2300$  К на поверхности образцов  $\text{TiC}_y$  свободный углерод отсутствует. При  $T > 2273$  К, когда выделяющийся на поверхности углерод полностью испаряется, величина  $z(T)$  в реакции (7.37) равна 0 и равновесие в системе (7.37) становится моновариантным. Поскольку при температуре до 2600 К в отсутствие избыточного свободного углерода в составе пара над карбидом титана имеются преимущественно атомарные титан и углерод, а димеры  $\text{C}_2$  и более крупные углеродные молекулы и молекулы карбида титана отсутствуют [6], то можно полагать, что в области температур 2273–2673 К испарение карбида титана  $\text{TiC}_y$  происходит конгруэнтно по реакции



Описанный характер испарения  $\text{TiC}_y$  подтверждается данными [6, 54, 56].

С ростом температуры скорость испарения  $V$  быстро растет (табл. 7.11, 7.12): например, для  $\text{TiC}_y$  рост температуры от 1873 до 2673 К привел к увеличению скорости испарения более чем в 10000 раз. Зависимости  $V(T)$  для карбидов  $\text{NiC}_y$  и  $\text{TiC}_y$  с разным содержанием углерода были описаны функцией  $\ln V = a - b/T$  (табл. 7.13). Определенные нами в [59–60] скорости испарения карбида гафния несколько меньше, чем приводимые в литературе: так, при 2673 К скорость испарения карбида  $\text{HfC}_{0,99}$  в 3 раза меньше, чем по данным работы [58], а скорость испарения  $\text{HfC}_{0,89}$  при 2673 К близка к найденной в работах [9, 56]. Скорость испарения карбида  $\text{TiC}_{0,92}$  при 2773 К, определенная в работе [62] по измеренной зависимости  $V(T)$ , равна  $108 \cdot 10^{-5}$ , а по данным [54] для  $\text{TiC}_{0,97}$  составляет  $(93-113) \cdot 10^{-5} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Равновесные  $p_M^\circ$  и  $p_C^\circ$  и наблюдаемые  $p_M$  и  $p_C$  парциальные давления компонентов конгруэнтно испаряющегося соединения  $\text{MC}_y$  определяются [5, 9, 56] уравнениями

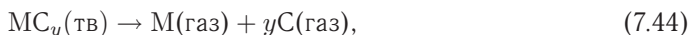
$$p_M = \alpha_M p_M^\circ = V(2\pi RT A_M)^{1/2} / M, \quad (7.42)$$

$$p_C = \alpha_C p_C^\circ = yV(2\pi RT A_C)^{1/2} / M, \quad (7.43)$$

где  $A_M$ ,  $A_C$  и  $M = A_M + yA_C$  — атомные массы металла и углерода и молярная масса карбида  $\text{MC}_y$ ;  $V$  — общая скорость испарения;  $\alpha_M$  и  $\alpha_C$  — коэффициенты испарения металлического и неметаллического компонентов конденсированного карбида  $\text{MC}_y$ . При равновесном конгруэнтном испарении  $p_C^\circ = yp_M^\circ$ , поэтому из (7.42) и (7.43) следует, что  $\alpha_C = \alpha_M(A_C/A_M)^{1/2}$  и  $p_C = y(A_C/A_M)^{1/2} p_M$  [9].

На рис. 7.13 показаны зависимости парциального давления титана  $p_{\text{Ti}}$  от состава карбида  $\text{TiC}_y$ . При всех температурах давление  $p_{\text{Ti}}$  растет по мере отклонения состава карбида титана от стехиометрии; ранее [55] такой же характер изменения  $p_{\text{Ti}}$  был установлен для температуры 1900 К.

С учетом соотношения  $p_C = y(A_C/A_M)^{1/2} p_M$  между  $p_M$  и  $p_C$ , константа равновесия реакции испарения карбида  $\text{MC}_y$ , записанной в общем виде,



имеет вид (парциальные давления при расчете  $K_p$  выражают в атмосферах)

$$K_p = p_M p_C^y = p_M^{(1+y)} y^y (A_C/A_M)^{y/2} = \alpha_M^{(1+y)} (p_M^\circ)^{(1+y)} y^y (A_C/A_M)^{y/2}. \quad (7.45)$$

Зная константу равновесия  $K_p$ , авторы работ [59–62] оценили энтальпию реакций (7.38) и (7.41) — в случае испарения с одновременной диссоциацией это энтальпия атомизации  $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^\circ$ . В соответствии со вторым законом термодинамики величину

Таблица 7.12. Испарение карбида титана  $\text{TiC}_y$  [62]

Режим испарения		Образцы после испарения		Наблюдаемые параметры испарения				
$T, \text{ К}$	$t, \text{ час}$	Пористость $P$ , %	$y$ в $\text{TiC}_y$	Общая скорость испарения $V \cdot 10^8$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Парциальное давление $p$ , Па		$-R \ln K_p$ , $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}}$ , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{TiC}_{0,62}$								
1873	54	15	0,63	490,0	604,9	0,20*	—	—
2073	48	15	0,64	1380,0	1792,0	30,4*	—	—
2123	42	14	0,63	1910,0	2539,0	152,0*	—	—
2273	36	13	0,62	3030,0	4120,0	1299,0	205,466	1032,43
2473	20	11	0,52	40890,0	57998,0	18288,0	169,628	1032,64
2573	12	9	0,63	125900,0	182150,0	57435,0	154,119	1033,44
2673	2	8	0,63	361200,0	532635,0	167948,0	139,578	1033,64
$\text{TiC}_{0,71}$								
1873	54	22	0,71	141,0	170,7	0,20*	—	—
2073	48	21	0,71	520,0	662,4	30,4*	—	—
2123	42	19	0,72	910,0	1187,0	152,0*	—	—
2273	36	17	0,73	1420,0	1894,0	682,5	227,655	1198,03
2473	20	13	0,72	20480,0	28494,0	10268,0	188,888	1197,61
2573	12	12	0,72	67200,0	95367,0	34366,0	171,613	1198,57
2673	2	9	0,72	199000,0	287845,0	103728,0	155,815	1198,72

Таблица 7.12 (продолжение)

Режим испарения		Образцы после испарения		Наблюдаемые параметры испарения				
$T, K$	$t, \text{час}$	Пористость $P$ , %	$y$ в $TiC_y$	Общая скорость испарения $V \cdot 10^8$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Парциальное давление $p$ , Па		$-R \ln K_p$ , $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta H_{298}^{\text{obs}}$ , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
					$p_{Ti} \cdot 10^5$	$p_C \cdot 10^5$		
TiC <sub>0,80</sub>								
1873	54	27	0,80	35,2	41,9	0,20*	—	—
2073	48	25	0,80	170,0	212,9	30,4*	—	—
2123	42	22	0,80	350,0	448,8	152,0*	—	—
2273	36	20	0,81	685,0	898,4	359,7	249,099	1198,03
2473	20	16	0,80	10900,0	14912,0	5971,0	207,058	1197,61
2573	12	14	0,80	35740,0	49873,0	19969,0	188,990	1198,57
2673	2	11	0,81	109100,0	155174,0	63132,0	172,003	1198,72
TiC <sub>0,92</sub>								
1873	54	32	0,91	1,8	2,1	0,20*	—	—
2073	48	28	0,91	23,6	28,9	30,4*	—	—
2123	42	25	0,91	71,1	89,1	152,0*	—	—
2273	36	23	0,91	203,0	260,3	118,6	283,483	1317,61
2473	20	18	0,91	3390,0	4534,0	2065,0	238,106	1319,45
2573	12	15	0,91	11800,0	16100,0	7333,0	217,985	1320,05
2673	8	12	0,91	37040,0	51509,0	23460,0	199,534	1321,00

\* давление пара углерода над твердым графитом при данной температуре согласно данным [2]

Таблица 7.13. Зависимости общей скорости испарения  $V$  ( $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и парциального давления  $p_M^0$  (Па) от температуры в интервале 2273–2673 К, коэффициенты испарения  $\alpha_M$  и  $\alpha_C$ , энтальпии ( $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) атомизации, образования и испарения карбидов гафния  $\text{HfC}_y$  и титана  $\text{TiC}_y$

Карбид $\text{MC}_y$	$\ln V = a - b/T$		$\alpha_M$	$\alpha_C$	${}^1) \ln p_M^0 = a - b/T$		${}^2) \Delta_{\text{at}} H_{298}^0$	${}^3) \Delta_{\text{at}} H_{298}^0$	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_s H_{298}^0$
	$a$	$b$			$a$	$b$				
$\text{HfC}_{0.63}$	$21,128 \pm 0,040$	$88298 \pm 95$	$0,194 \pm 0,013$	$0,050 \pm 0,003$	$29,921 \pm 0,038$	$89397 \pm 92$	$1212 \pm 1$	$1222 \pm 2$	$-147 \pm 6$	$672 \pm 65$
$\text{HfC}_{0.71}$	$21,925 \pm 0,336$	$90483 \pm 784$	$0,172 \pm 0,049$	$0,045 \pm 0,013$	$30,837 \pm 0,300$	$91595 \pm 720$	$1302 \pm 10$	$1296 \pm 10$	$-174 \pm 6$	$756 \pm 65$
$\text{HfC}_{0.81}$	$22,033 \pm 0,140$	$91492 \pm 336$	$0,164 \pm 0,024$	$0,043 \pm 0,006$	$31,122 \pm 0,157$	$92951 \pm 376$	$1399 \pm 6$	$1388 \pm 5$	$-199 \pm 6$	$852 \pm 65$
$\text{HfC}_{0.89}$	$22,091 \pm 0,102$	$92516 \pm 252$	$0,199 \pm 0,025$	$0,052 \pm 0,006$	$30,897 \pm 0,117$	$93757 \pm 289$	$1473 \pm 5$	$1467 \pm 5$	$-211 \pm 6$	$921 \pm 65$
$\text{HfC}_{0.99}$	$21,004 \pm 0,169$	$91501 \pm 418$	$0,144 \pm 0,028$	$0,037 \pm 0,007$	$30,092 \pm 0,195$	$92649 \pm 481$	$1533 \pm 8$	$1548 \pm 8$	$-217 \pm 6$	$998 \pm 65$
$\text{TiC}_{0.63}$	$21,545 \pm 0,091$	$72609 \pm 225$	$0,788 \pm 0,052$	$0,394 \pm 0,026$	$29,538 \pm 0,084$	$73836 \pm 209$	$1028 \pm 2$	$1025 \pm 2$	$-108 \pm 7$	$553 \pm 70$
$\text{TiC}_{0.72}$	$21,882 \pm 0,034$	$75111 \pm 85$	$0,902 \pm 0,043$	$0,451 \pm 0,022$	$29,721 \pm 0,035$	$76339 \pm 87$	$1119 \pm 2$	$1115 \pm 2$	$-135 \pm 7$	$644 \pm 70$
$\text{TiC}_{0.80}$	$21,998 \pm 0,129$	$77011 \pm 322$	$0,877 \pm 0,093$	$0,439 \pm 0,047$	$29,987 \pm 0,170$	$78601 \pm 423$	$1198 \pm 6$	$1193 \pm 4$	$-157 \pm 7$	$723 \pm 70$
$\text{TiC}_{0.91}$	$21,700 \pm 0,027$	$79115 \pm 67$	$0,591 \pm 0,015$	$0,296 \pm 0,008$	$29,921 \pm 0,023$	$80342 \pm 57$	$1303 \pm 1$	$1299 \pm 1$	$-184 \pm 7$	$828 \pm 70$

<sup>1)</sup> для карбида  $\text{MC}_y$   $\ln p_C^0 = \ln p_M^0 + \ln y$ ;

<sup>2)</sup> найдено по второму закону термодинамики;

<sup>3)</sup> найдено по третьему закону термодинамики.



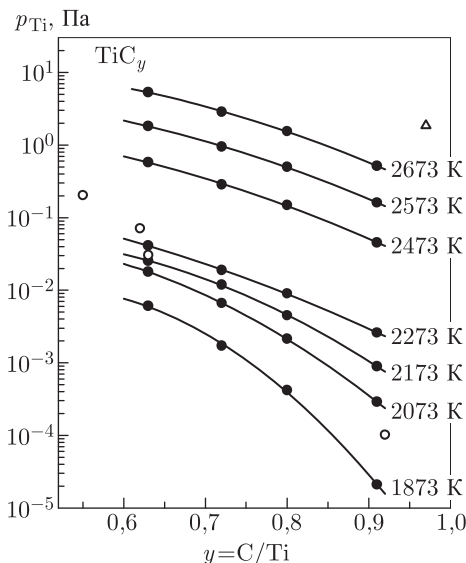


Рис. 7.13. Изменение парциального давления титана  $p_{\text{Ti}}$  в зависимости от состава карбида титана  $\text{TiC}_y$ : ● — данные [62]; ○ — давление  $p_{\text{Ti}}$  над карбидом  $\text{TiC}_y$  при 1900 К [55]; Δ — давление  $p_{\text{Ti}}$  над карбидом  $\text{TiC}_{0,97}$  при 2773 К [54]

$\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ}$  находили, используя имеющиеся зависимости  $K_p$  от температуры и решая уравнение изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{at}} H_T^{\circ}}{RT^2}. \quad (7.46)$$

При таком расчете достаточно знать не абсолютные значения констант равновесия или равновесных давлений, а только их относительное изменение с температурой. В соответствии с (7.46) и с использованием данных по  $K_p(T)$  (табл. 7.11 и 7.12) для каждого температурного интервала были рассчитаны величины  $\Delta_{\text{at}} H_T^{\circ}$ . Значения  $\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ}$  (табл. 7.13) изученных карбидов  $\text{NiC}_y$  и  $\text{TiC}_y$  были получены приведением найденных значений  $\Delta_{\text{at}} H_T^{\circ}$  к  $T = 298$  К с учетом изменений энтальпии  $(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})$  компонентов реакции (7.44). Поскольку  $\Delta_{\text{at}} H_T^{\circ} = \Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ} + \Delta$ , то поправка  $\Delta$  на температурное изменение энтальпии компонентов реакции (7.44) учитывалась как  $\Delta = (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{\text{M(газ)}} + y(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{\text{C(газ)}} - (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{\text{MC}_y(\text{тв})}$ . Необходимые для расчета поправки  $\Delta$  значения энтальпии  $(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})$  газообразных гафния, титана и углерода взяты из работы [67]; энтальпии карбидов гафния и титана даны в табл. 10.5.

Приведенный потенциал реакции (7.44) равен

$$\Delta \Phi' = \Phi'_{T, \text{M(газ)}} + y \Phi'_{T, \text{C(газ)}} - \Phi'_{T, \text{MC}_y(\text{тв})}, \quad (7.47)$$

где  $\Phi'_T = S_T^{\circ} - \frac{H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}}{T} \equiv \Phi_T^{\circ} + \frac{H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}}{T}$ ; значения  $\Phi_T^{\circ}$  и  $(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$  для газообразных гафния, титана и углерода взяты из [67]; температурно-концентрационные зависимости приведенных потенциалов карбидов гафния и титана вычислены на основе данных [9] и имеют вид

$$\begin{aligned}\Phi'_{T, \text{NiC}_y(\text{ТВ})} = & (835,945 + 119,49 \cdot 10^{-3}T - 96,511 \cdot 10^3T^{-1} + \\ & + 11,0006 \cdot 10^6T^{-2} - 111,7 \ln T) + (-1088,343 - 243,25 \cdot 10^{-3}T + \\ & + 109,59 \cdot 10^3T^{-1} - 12,2565 \cdot 10^6T^{-2} + 164,2 \ln T)y + \\ & + (-75,418 + 126,54 \cdot 10^{-3}T + 11,24 \cdot 10^3T^{-1})y^2 \text{ (Дж моль}^{-1}\text{)}, \quad (7.48)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi'_{T, \text{TiC}_y(\text{ТВ})} = & (-31,605 + 9,672 \cdot 10^{-3}T - 15,865 \cdot 10^3T^{-1} + \\ & + 3,0258 \cdot 10^6T^{-2} + 12,025 \ln T) + (-71,489 - 3,091 \cdot 10^{-3}T + \\ & + 22,8 \cdot 10^3T^{-1} - 3,1641 \cdot 10^6T^{-2} + 6,170 \ln T)y + \\ & + (-127,647 + 5,68 \cdot 10^3T^{-1} + 19,060 \ln T)y^2 \text{ (Дж моль}^{-1}\text{)}. \quad (7.49)\end{aligned}$$

С использованием значений  $\Delta \Phi'_T$  можно найти тепловой эффект реакции (7.44), т.е. энтальпию атомизации карбида  $\text{MC}_y$ , по третьему закону термодинамики:

$$\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}} = T \Delta \Phi'_T - RT \ln K_p. \quad (7.50)$$

В идеальном случае, когда коэффициенты испарения равны 1, величина энтальпии атомизации, найденная по уравнению (7.50) с использованием значений константы равновесия, соответствующих разным температурам, должна быть одинакова. При отличии коэффициентов испарения от 1 найденная таким образом величина  $\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}}$  должна иметь температурную зависимость, что и наблюдали экспериментально [59–62]. Действительно, с учетом 7.45,

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}} = & T \Delta \Phi'_T - RT \ln K_p = \\ = & T \Delta \Phi'_T - RT \ln [y^y (p_M^\circ)^{(1+y)} (A_C/A_M)^{y/2}] - RT \ln (\alpha_M^{1+y}), \quad (7.51)\end{aligned}$$

где

$$T \Delta \Phi'_T - RT \ln [y^y (p_M^\circ)^{(1+y)} (A_C/A_M)^{y/2}] \equiv \Delta_{\text{at}} H_{298}^\circ$$

есть стандартная энтальпия атомизации, поэтому

$$\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}} = \Delta_{\text{at}} H_{298}^\circ - RT \ln (\alpha_M^{1+y}). \quad (7.52)$$

Используя найденные по уравнению (7.50) значения  $\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}}$  (табл. 7.11, 7.12) и минимизируя их в соответствии с уравнением (7.52), авторы работ [59–62] нашли стандартную энтальпию атомизации  $\Delta_{\text{at}} H_{298}^\circ$  карбидов гафния и титана разного состава и коэффициенты испарения  $\alpha_M$  и  $\alpha_C = \alpha_M (A_C/A_M)^{1/2}$  (табл. 7.13).

Значения энтальпии атомизации, найденные по второму и третьему законам, хорошо согласуются (табл. 7.13). Зависимости энтальпии атомизации от состава карбидов  $\text{NiC}_y$  и  $\text{TiC}_y$ , рассчитанные методом наименьших квадратов при учете значений  $\Delta_{\text{at}} H_{298}^\circ$ , найденных по второму и третьему законам, описываются квадратичными функциями:

$$\Delta_{\text{at}} H_{298}^\circ(y)_{\text{NiC}_y} = 312,1 + 1770,7y - 533,6y^2 \pm 6 \text{ (кДж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}, \quad (7.53)$$

$$\Delta_{\text{at}} H_{298}^\circ(y)_{\text{TiC}_y} = 335,4 + 1177,8y - 128,3y^2 \pm 7 \text{ (кДж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}. \quad (7.54)$$

Найденные значения  $\Delta_{\text{at}} H_{298}^\circ$  карбидов  $\text{NiC}_y$  и  $\text{TiC}_y$  хорошо согласуются с данными [68].

Для нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  энтальпия атомизации равна  $\Delta_{\text{at}} H_{298}^\circ(y) = \Delta_s H_M^\circ + y \Delta_s H_X^\circ - \Delta_f H_{298}^\circ(y)$ , где  $\Delta_s H^\circ$  — энтальпии испарения компонентов, а  $\Delta_f H_{298}^\circ(y)$  — энтальпия образования соединения  $\text{MX}_y$ . Учитывая это, зависимости (7.53) и (7.54), а также справочные данные по энтальпиям испарения

гафния, титана и углерода  $\Delta_s H_{\text{Hf}}^\circ = 622$ ,  $\Delta_s H_{\text{Ti}}^\circ = 471$  и  $\Delta_s H_{\text{C}}^\circ = 710$  кДж · моль<sup>-1</sup> [67], в работах [59–62] были найдены зависимости теплот образования карбидов  $\text{HfC}_y$  и  $\text{TiC}_y$  от их состава:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(y)_{\text{HfC}_y} = 309,9 - 1060,7y + 533,6y^2 \pm 6 \text{ (кДж · моль}^{-1}\text{)}, \quad (7.55)$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(y)_{\text{TiC}_y} = 135,6 - 467,8y + 128,3y^2 \pm 7 \text{ (кДж · моль}^{-1}\text{)}. \quad (7.56)$$

Экспериментально зависимости энтальпии образования от состава  $\text{HfC}_y$  и  $\text{TiC}_y$  были определены в работах [69–71] методом сжигания. Методом наименьших квадратов на основе этих данных авторы работы [61] рассчитали зависимости  $\Delta_f H_{298}^\circ(y)$  и для изученных составов карбидов гафния и титана нашли значения энтальпии образования. Сравнение величин  $\Delta_f H_{298}^\circ$ , полученных из анализа результатов по испарению  $\text{HfC}_y$  (т.е. найденных по уравнению (7.55)) и рассчитанных с использованием литературных данных [69], показало их совпадение в пределах ошибок измерений в области  $\text{HfC}_{1,00}$ – $\text{HfC}_{0,80}$  и некоторое расхождение при дальнейшем отклонении от стехиометрии. Для  $\text{TiC}_y$  рассчитанные из данных по испарению значения  $\Delta_f H_{298}^\circ$  несколько больше, чем экспериментальные значения энтальпии образования.

Энтальпии диссоциации  $D$  газообразных молекул карбидов гафния и титана равны  $544 \pm 60$  и  $(473 \pm 60)$  кДж · моль<sup>-1</sup> [67, 68]. Это позволило приближенно оценить энтальпии испарения  $\Delta_s H_{298}^\circ$  карбидов гафния и титана как разность энтальпий атомизации и диссоциации (табл. 7.13).

## Литература к главе 7

1. Фесенко В. В., Болгар А. С. Испарение тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1966. 112 с.
2. Котельников Р. Б., Башлыков С. Н., Галиакбаров З. Г., Каштанов А. И. Особо тугоплавкие элементы и соединения. М.: Металлургия, 1969. 376 с.
3. Болгар А. С., Турчанин А. Г., Фесенко В. В. Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наукова думка, 1973. 272 с.
4. Болгар А. С., Литвиненко В. Ф. Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наукова думка, 1980. 282 с.
5. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М.: Металлургия, 1966. 196 с.
6. Куликов И. С. Термодинамика карбидов и нитридов. Челябинск: Металлургия, 1988. 320 с.
7. Гусев А. И. Термодинамические условия конгруэнтного испарения неупорядоченных нестехиометрических соединений. // Доклады АН СССР. 1990. Т. 311, № 3. С. 631–635.
8. Гусев А. И. Термодинамика конгруэнтного испарения нестехиометрических тугоплавких соединений. // ТВТ. 1991. Т. 29, № 4. С. 695–701.
9. Гусев А. И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. Москва: Наука, 1991. 286 с.
10. Гусев А. И. Статистический подход к описанию процесса образования структурных вакансий в соединениях переменного состава на примере нитрида и карбида циркония. // ЖФХ. 1979. Т. 53, № 6. С. 1379–1383.
11. Гусев А. И. Энергетические характеристики структурных вакансий в нитридах титана и циркония. // ЖНХ. 1980. Т. 25, № 3. С. 629–633.
12. Гусев А. И. Характеристики образования структурных вакансий в карбиде ванадия и термодинамические характеристики бездефектного карбида ванадия. // ЖФХ. 1983. Т. 57, № 6. С. 1382–1386.

13. Гусев А. И., Ремпель А. А. Термодинамика структурных вакансий в нестехиометрических фазах внедрения. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1987. 114 с.
14. Hoch M., Dingley D. P., Johnston H. L. The vaporization of TiN and ZrN. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77, № 2. P. 304–306.
15. Grieverson P. An investigation of the Ti–C – N system. // Proc. British Ceram. Soc. 1967, № 8. P. 137–153.
16. Кислый П. С., Кузенкова М. А. Изменение структуры и свойств нитрида титана при высокотемпературном нагревании в вакууме. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5, № 12. С. 2083–2086.
17. Гусев А. И., Швейкин Г. П. Оценка термодинамических характеристик вакансий в нитриде циркония. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11, № 4. С. 653–656.
18. Рыклис Е. А., Болгар А. С., Кулик О. П., Шваб С. А., Фесенко В. В. Об испарении нитрида титана при высоких температурах. // ЖФХ. 1970. Т. 44, № 5. С. 1295–1297.
19. Гусев А. И. Давление азота над кубическими стехиометрическими и нестехиометрическими нитридами и карбонитридами переходных металлов. // Доклады РАН. 1995. Т. 340, № 6. С. 758–762.
20. Гусев А. И. Влияние состава, нестехиометрии и температуры на парциальное давление азота над нитридами и карбонитридами переходных металлов. // ЖФХ. 1996. Т. 70, № 4. С. 616–621.
21. Gusev A. I. Nitrogen partial pressure of stoichiometric and nonstoichiometric titanium, vanadium and niobium nitrides and carbonitrides. // Physica status solidi (b). 1998. V. 209, № 2. P. 267–286.
22. Гусев А. И. Фазовые диаграммы упорядоченных нестехиометрических карбида гафния и нитрида титана. // Доклады РАН. 1992. Т. 322, № 5. С. 918–923.
23. Морозова М. П., Хернбург М. М. Энтальпия образования нитридов титана в зависимости от их состава. // ЖФХ. 1966. Т. 40, № 5. С. 1125–1128.
24. Barin I. Thermodynamical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995. 1880 pp.
25. Gusev A. I., Rempel A. A. Phase diagrams of metal–carbon and metal–nitrogen systems and ordering in strongly nonstoichiometric carbides and nitrides. // Physica status solidi (a). 1997. V. 163, № 2. P. 273–304.
26. Lengauer W. The titanium–nitrogen system: a study of phase reactions in the subnitride region by means of diffusion couples. // Acta Metall. Mater. 1991. V. 39, № 12. P. 2985–2995.
27. Carlson O. N., Smith J. F., Nafziger R. H. The vanadium–nitrogen system: review. // Metall. Trans. A. 1986. V. 17, № 10. P. 1647–1656.
28. Kieda N., Mizutani N., Kato M. Non-stoichiometry and phase equilibria of  $\beta$ -V<sub>2</sub>N and  $\delta$ -VN. // J. Less-Common Metals. 1988. V. 144, № 3. P. 293–299.
29. Turkdogan E. T., Fenn E. M. A note on non-stoichiometric vanadium nitrides. // J. Iron Steel Inst. 1955. V. 181, № 4. P. 343–344.
30. Brauer G., Schnell W.-D. Zur Kenntnis des Systems Vanadium–Stickstoff und der reinen Vanadiums. // J. Less-Common Metals. 1964. V. 6, № 4. P. 326–332.
31. Кожеуров В. А., Жихарев В. М., Шишков В. И., Грицишина Г. В. Изучение термодинамических свойств моонитрида ванадия. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1972, № 8. С. 10–13.
32. Кожеуров В. А., Жихарев В. М., Шишков В. И. Изучение термодинамических свойств моонитрида ванадия. Сообщение 2. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1972, № 12. С. 76–78.

33. *Onozuka T.* Vacancy ordering in vanadium nitride ( $\text{VN}_{1-x}$ ). // J. Appl. Crystallogr. 1978. V. 11, № 2. P. 132–136.
34. *Pompe R.* Some thermochemical properties of the system vanadium–nitrogen and vanadium–carbon–nitrogen in the temperature range 1000–1550 °C. // Thermochim. Acta. 1982. V. 57, № 3. P. 273–281.
35. *Kieda N., Uematsu K., Mizutani N., Kato M.* Nitrogen partial pressure–temperature–composition relations of vanadium mononitride ( $\delta\text{-VN}$ ). // J. Less-Common Metals. 1984. V. 99, № 2. P. 131–135.
36. *Lengauer W., Ettmayer P.* Physical and mechanical properties of cubic  $\delta\text{-VN}_{1-x}$ . // J. Less-Common Metals. 1985. V. 109, № 2. P. 351–359.
37. *Lengauer W.* Interdependency of composition and  $T_c$  of  $\delta\text{-VN}_{1-x}$  and the influence and determination of its nitrogen surface diffusion layers. // J. Phys. Chem. Solids. 1988. V. 49, № 1. P. 59–63.
38. *Brauer G.* Nitrides, carbonitrides and oxynitrides of niobium. // J. Less-Common Metals. 1960. V. 2, № 2–4. P. 131–137.
39. *Brauer G., Esselborn R.* Nitridphasen des Niobs. // Ztschr. Anorg. Allgem. Chem. 1961. Bd. 309, № 3–4. S. 154–170.
40. *Матюшина Л. Н., Жихарев В. М.* Термодинамические функции нитридов ниобия. Сообщение 1. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1978, № 8. С. 14–17.
41. *Матюшина Л. Н., Жихарев В. М.* Термодинамические функции нитридов ниобия. Сообщение 2. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1978, № 10. С. 13–15.
42. *Brauer G., Kern W.* Zersetzungsdrücke und Phasengrenzen von Niobnitriden. // Ztschr. Anorg. Allgem. Chem. 1983. Bd. 507, № 12. S. 127–141.
43. *Brauer G., Kern W.* Gezielte Präparation von Niobnitridphasen. // Ztschr. Anorg. Allgem. Chem. 1984. Bd. 512, № 5. S. 7–12.
44. *Brauer G., Jander J., Rögner H.* Zur Struktur und Zusammensetzung von Niob–Stickstoff–verbindungen. // Ztschr. Physik. 1953. Bd. 134. S. 432–434.
45. *Brauer G., Kirner H.* Drucksynthese von Niobnitriden und Konstitution von  $\delta\text{-NbN}$ . // Ztschr. Anorg. Allgem. Chem. 1964. Bd. 328, № 1–2. S. 34–43.
46. *Lengauer W., Ettmayer P.* Preparation and properties of compact cubic  $\delta\text{-NbN}_{1-x}$ . // Monatsh. für Chemie. 1986. Bd. 117, № 3. S. 275–286.
47. *Щурик А. Г., Томилин И. А.* Упругость диссоциации нитрида ниобия типа  $\text{NbN}$  в области гомогенности. // ЖФХ. 1971. Т. 45, № 8. С. 2049–2052.
48. *Судариков М. В., Жихарев В. М., Лыкасов А. А.* Условия равновесия кубического карбонитрида ниобия с азотом. // Неорган. материалы. 1996. Т. 32, № 5. С. 567–570.
49. *Williams M. W., Ralls K. M., Pickus M. R.* Superconductivity of cubic niobium carbonitrides. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28, № 2. P. 333–341.
50. *Chupka W. A., Berkowitz J., Giese C. F., Inghram M. G.* Thermodynamic studies of some gaseous metallic carbides. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62, № 5. P. 611–614.
51. *Старостина Т. С., Сидоров Л. Н., Акишин П. А., Карасев Н. М.* Масс-спектрометрическое исследование пара над системами  $\text{TiC-C}$  и  $\text{ZrC-C}$ . // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3, № 4. С. 727–728.
52. *Fujishiro S., Gokcen N. A.* Thermodynamic properties of  $\text{TiC}$  at high temperature. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65, № 1. P. 161–163.
53. *Stearns C. A., Kohl F. J.* Dissociation energies of titanium dicarbide and titanium tetracarbide. // High Temp. Sci. 1970. V. 2, № 3. P. 274–285.
54. *Фесенко В. В., Болгар А. С.* Исследование скорости испарения карбидов титана, циркония, гафния, ниобия и тантала при высоких температурах. // ТВТ. 1969. Т. 7, № 2. С. 244–251.
55. *Стормс Е. К.* Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.

56. Гусев А. И., Ремпель А. А. Высокотемпературное испарение карбидов титана, циркония и гафния. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1991. Т. 27, № 5. С. 963–969.
57. *Deadmore D. L.* Vaporization of tantalum carbide–hafnium carbide solid solutions. // J. Amer. Ceram. Soc. 1965. V. 48, № 7. P. 357–359.
58. Никольская Т. А., Аварбэ Р. Г. Некоторые закономерности испарения карбидов переходных металлов IV–V подгрупп в вакууме. // В сб.: Металлиды: строение, свойства, применение. М.: Наука, 1971. С. 127–134.
59. Гусев А. И., Зырянова А. Н. Влияние нестехиометрии на испарение карбида гафния и его энтальпии атомизации и образования. // Доклады РАН. 1997. Т. 354, № 4. С. 493–497.
60. Гусев А. И., Зырянова А. Н. Испарение карбида гафния. // ЖФХ. 1998. Т. 72, № 5. С. 793–798.
61. Зырянова А. Н., Зуева Л. В., Гусев А. И. Термодинамические свойства карбидов гафния и титана в области гомогенности кубической фазы. // В сб.: Химия твердого тела. Структура, свойства и применение новых неорганических материалов. Екатеринбург: Институт химии твердого тела УрО РАН, 1998. С. 36–48.
62. Зуева Л. В., Гусев А. И. Температурные зависимости давления и состава пара над карбидами TiC<sub>y</sub>. // ЖФХ. 1999. Т. 73, № 5. С. 792–799.
63. *Rosenblatt G. M.* Interpretation of Knudsen vapor-pressure measurements on porous solids. // J. Electrochem. Soc. 1963. V. 110, № 6. P. 563–569.
64. Гусев А. И. Превращения беспорядок–порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях. // УФН. 2000. Т. 170, № 1. С. 3–40.
65. *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–London, 2001. 607 pp.
66. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. УрО РАН, Екатеринбург, 2001. 580 с.
67. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник в 4-х т. / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука. — 1979. Т. II, кн. 2. 340 с; 1982. Т. IV, кн. 2. 560 с.
68. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник. / Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
69. *Kornilov A. N., Chelovskaya N. V., Zhelankin V. I., Shveikin G. P.* Enthalpies of formation of hafnium carbides. // J. Chem. Thermodynamics. 1977. V. 9, № 7. P. 629–642.
70. Морозова М. П., Хрипун М. К., Ария С. М. Энтальпия образования карбидов и оксикарбидов титана. // ЖОХ. 1962. Т. 32, № 7. С. 2072–2076.
71. *Humphrey G. L.* The heat of combustion and formation of titanium nitride TiN and titanium carbide TiC. // J. Amer. Ceram. Soc. 1951. V. 73, № 10. P. 2261–2263.



## Глава 8

# ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ БЕСПОРЯДОК–ПОРЯДОК

В настоящее время не существует такой теории твердого тела, которая позволяла бы предсказать все свойства вещества по его химическому составу. Любые теории фазовых переходов, описывающие ту или иную фазу, оперируют с термодинамическим потенциалом и отличаются друг от друга формой записи потенциала через параметры теории. Очевидно, что степень приближения любой подобной теории к идеальному варианту определяется минимальным количеством феноменологических параметров, необходимых в этой теории для описания всех межчастичных взаимодействий.

В этой главе дан краткий обзор различных направлений развития теории фазовых превращений. Как известно, феноменологический подход, развитый в термодинамической теории фазовых переходов второго рода, позволяет установить общие закономерности процесса, но он справедлив в узком температурном интервале вблизи точки перехода (за исключением ближайших окрестностей самой точки перехода). При рассмотрении более широкой области температур и концентраций используются приближенные статистические методы описания упорядочения.

Основное внимание в главе уделено тем методам и моделям, которые оказываются наиболее эффективными при описании структурных фазовых превращений порядок–беспорядок в нестехиометрических соединениях.

### § 8.1. Термодинамика фазовых превращений

Прежде чем обсуждать условия фазового равновесия, определим, что такое стабильное, метастабильное и нестабильное равновесия. Некоторые виды равновесий показаны на рис. 8.1. Система, энергия которой соответствует точке минимума

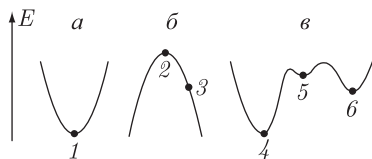


Рис. 8.1. Стабильные (1, 4), нестабильное (2) и метастабильные (5, 6) равновесия системы. Точка 3 соответствует неравновесному нестабильному состоянию

1 (рис. 8.1 а), находится в стабильном термодинамически равновесном состоянии. Напротив, система, энергия которой соответствует точке максимума 2 (рис. 8.1 б), находится в нестабильном равновесном состоянии, так как при сколь угодно малой флуктуации какого-либо параметра она выходит из положения равновесия; если же энергия системы соответствует точке 3, то она находится в нестабильном неравновесном состоянии. На рис. 8.1 в точке 4 соответствует стабильное равновесие, а точкам



5 и 6 соответствуют метастабильные (т. е. локально стабильные) равновесия системы. Таким образом, метастабильное равновесное состояние есть состояние неустойчивого равновесия системы, в котором она может находиться длительное время, не переходя в состояние, которое в данных условиях является более устойчивым.

**Условия фазового равновесия.** Фаза представляет собой термодинамически однородную часть системы. В зависимости от внешних условий, в которых находится система, возможно как сосуществование фаз без изменения их масс (фазовое равновесие), так и переход из одного фазового состояния в другое (фазовое превращение).

Рассмотрим в качестве примера двухфазную систему. Состояние системы определяется давлением  $p$ , температурой  $T$  и (при заданной массе  $m$  системы) — удельными объемами первой и второй фаз  $v_1$  и  $v_2$  и массой первой фазы  $m_1$ . Пусть  $f_1(v_1, T)$  и  $f_2(v_2, T)$  — удельная свободная энергия первой и второй фаз соответственно;  $p_1(v_1)$  и  $p_2(v_2)$  — равновесное давление в первой и второй фазах, соответствующее удельному объему этих фаз. В состоянии равновесия термодинамический равновесный потенциал  $\Phi_0$  рассматриваемой системы будет равен сумме термодинамических потенциалов ее фаз:

$$\Phi_0 = m_1[f_1(v_1, T) + v_1 p_1(v_1)] + m_2[f_2(v_2, T) + v_2 p_2(v_2)]. \quad (8.1)$$

При изменении давления от  $p_1(v_1)$  до  $p$  и от  $p_2(v_2)$  до  $p$  полная работа первой и второй фаз будет равна

$$A = m_1 v_1 [p_1(v_1) - p] + m_2 v_2 [p_2(v_2) - p]. \quad (8.2)$$

Вычитая из (8.1) работу (8.2), получим термодинамический потенциал  $\Phi(p, T, v_1, v_2, m_1)$  интересующего нас состояния, определенный относительно термодинамического потенциала  $\Phi_0$  произвольного равновесного исходного состояния:

$$\Phi(p, T, v_1, v_2, m_1) = m_1(f_1 + p v_1) + m_2(f_2 + p v_2), \quad (8.3)$$

где  $f_1 + p v_1 = \varphi_1$ ,  $f_2 + p v_2 = \varphi_2$  — удельные изобарно-изотермические потенциалы первой и второй фаз. Для определения условий равновесия найдем минимум  $\Phi$  при постоянных температуре и давлении из условия равенства нулю первого дифференциала:

$$d\Phi = m_1(\partial f_1/\partial v_1 + p)dv_1 + m_2(\partial f_2/\partial v_2 + p)dv_2 + (f_1 + p v_1)dm_1 + (f_2 + p v_2)dm_2 = 0. \quad (8.4)$$

С учетом  $dm_1 = -dm_2$  равенство (8.4) выполняется, если

$$\partial f_1/\partial v_1 = \partial f_2/\partial v_2 = -p, \quad (8.5)$$

$$f_1 + p v_1 = f_2 + p v_2. \quad (8.6)$$

Поскольку  $\partial f_1/\partial v_1 = p_1$  и  $\partial f_2/\partial v_2 = p_2$ , то уравнение (8.5) выражает первое условие равновесия двух фаз — равенство давлений  $p_1 = p_2$  в соприкасающихся фазах. Это условие необходимо для механического равновесия системы. Уравнение (8.6) описывает второе условие равновесия — равенство удельных термодинамических потенциалов обеих фаз

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T). \quad (8.7)$$

Условие (8.7) записывают также как равенство химических потенциалов фаз, находящихся в равновесии:

$$\mu_1 = \mu_2, \quad (8.8)$$

так как  $(\partial \Phi/\partial m_1)_{m_2} = \mu_1$  и  $(\partial \Phi/\partial m_2)_{m_1} = \mu_2$ .

В общем случае для многофазной системы, в которой протекает химическое или фазовое превращение (с термодинамической точки зрения это одно и то же — неравновесный процесс), справедливо неравенство

$$\sum_{i=1}^n \mu_i dm_i < 0. \quad (8.9)$$

Когда равновесие установилось, алгебраическая сумма воздействий, которыми обмениваются между собой различные термодинамически однородные области (фазы), обращается в нуль, из чего следует условие равновесия

$$\sum_{i=1}^n \mu_i dm_i = 0, \quad (8.10)$$

где суммирование ведется по индексам фаз.

Условие равновесия (8.10) для многофазных систем выполняется в том случае, если химические потенциалы вещества во всех фазах равны, т.е.  $\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n$ . В многокомпонентных системах условие равновесия (8.10) выполняется для каждого из компонентов системы; иначе говоря, в условиях равновесия многофазной многокомпонентной системы должны быть равны между собой химические потенциалы каждого данного компонента во всех фазах. В соответствии с этим равновесие многофазной многокомпонентной системы описывается системой уравнений

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_n^{(1)} \\ \mu_1^{(2)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_n^{(2)} \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_1^{(k)} &= \mu_2^{(k)} = \dots = \mu_n^{(k)}, \end{aligned}$$

где верхний индекс есть номер компонента, а нижний индекс — номер фазы.

**Классификация фазовых переходов и уравнения Эренфеста.** На классификацию фазовых переходов были затрачены значительные усилия. Наибольшую известность получила классификация, предложенная П. Эренфестом [1]. Согласно данному в работе [1] определению, род фазового перехода определяется порядком той производной изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса), которая первой испытывает разрыв в точке перехода.

Характерной особенностью фазовых переходов первого рода является то, что они сопровождаются скачкообразным изменением удельного объема и энтропии:

$$\Delta v = v_2 - v_1 = (\partial \varphi_2 / \partial p)_T - (\partial \varphi_1 / \partial p)_T \neq 0, \quad (8.11)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = (\partial \varphi_2 / \partial T)_p - (\partial \varphi_1 / \partial T)_p \neq 0. \quad (8.12)$$

Скачкообразное изменение энтропии свидетельствует о выделении или поглощении тепла, поэтому фазовые переходы первого рода характеризуются определенной теплотой перехода  $\Delta H_{tr}$ . Особо следует отметить, что при переходах первого рода теплоемкости двух фаз не совпадают. При переходах типа плавления теплоемкость в жидком состоянии обычно выше, чем в твердом; при фазовых переходах «твердое–твердое» знак разрыва теплоемкости может быть любым. Если упорядочение происходит по механизму перехода первого рода, то меньшую теплоемкость, как правило, имеет упорядоченная фаза (вблизи  $T_{tr}$ ).

При фазовых переходах второго рода удельные объемы и энтропия изменяются непрерывно, поэтому теплота перехода отсутствует; в точке перехода скачком

изменяются вторые производные изобарно-изотермического потенциала и определяемые через них величины: теплоемкость

$$C_p = -T(\partial^2 \varphi / \partial T^2)_p = T(\partial S / \partial T)_p, \quad (8.13)$$

коэффициент термического расширения

$$\alpha = (1/v)(\partial^2 \varphi / \partial T \partial p)_{T,p} = (1/v)(\partial v / \partial T)_p \quad (8.14)$$

и изотермическая сжимаемость

$$\kappa_T = -(1/v)(\partial^2 \varphi / \partial p^2)_T = -(1/v)(\partial v / \partial p)_T. \quad (8.15)$$

Рассмотрим вывод уравнений Эренфеста, описывающих фазовые превращения второго рода в аналитической форме. При отсутствии скачков производных

$$\Delta(\partial \varphi / \partial T)_p = 0; \quad \Delta(\partial \varphi / \partial p)_T = 0. \quad (8.16)$$

Если рассматривать равновесное изменение состояния системы, т.е. вдоль кривой фазового равновесия, то уравнения (8.16) будут справедливы не только для самих скачков, но и для их дифференциалов, поэтому

$$\begin{aligned} \Delta(\partial^2 \varphi / \partial p \partial T)_{p,T} dp + \Delta(\partial^2 \varphi / \partial T^2)_p dT &= 0, \\ \Delta(\partial^2 \varphi / \partial p^2)_T dp + \Delta(\partial^2 \varphi / \partial T \partial p)_{T,p} dT &= 0, \end{aligned} \quad (8.17)$$

или

$$\begin{aligned} \Delta(\partial v / \partial T)_p dT - (\Delta C_p / T) dT &= 0, \\ \Delta(\partial v / \partial p)_T dp + \Delta(\partial v / \partial T)_p dT &= 0. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Уравнения Эренфеста (8.18) имеют нетривиальное решение, если составленный из их коэффициентов детерминант обращается в нуль, т.е.

$$\Delta(\partial v / \partial p)_T (\Delta C_p / T) + [\Delta(\partial v / \partial T)_p]^2 = 0, \quad (8.19)$$

откуда следует уравнение связи между скачками физических величин при фазовом превращении второго рода:

$$\Delta C_p = -T[\Delta(\partial v / \partial T)_p]^2 / [\Delta(\partial v / \partial p)_T]. \quad (8.20)$$

Аналогично можно рассмотреть фазовые превращения третьего рода и т.д. Уравнение (8.20) является аналогом уравнения Клапейрона–Клаузиуса, связывающего скачки физических величин при фазовом превращении первого рода:

$$\Delta H_{tr} = T \Delta v (dp / dT), \quad (8.21)$$

где производная  $dp/dT$  берется вдоль кривой фазового равновесия.

Существуют и другие, более детальные классификации фазовых превращений, чем предложенная П. Эренфестом. В частности, А. Пиппард [2] каждый из эренфестовских переходов второго и третьего рода предложил подразделять на четыре типа в зависимости от того, конечны или бесконечны по одну или по обе стороны точки перехода величины  $dC_p/dT$  и  $C_p$ .

Значительный вклад в развитие теории фазовых переходов внесли советские ученые. В особенности это относится к феноменологической теории фазовых переходов, приоритет в развитии которой до середины 60-х годов XX века принадлежал почти исключительно советской школе физиков.

## § 8.2. Феноменологическая теория фазовых превращений

Как указано в главе 2, при структурных фазовых превращениях порядок–беспорядок образование упорядоченной фазы предполагает понижение симметрии системы. Теория фазовых переходов второго рода, основанная на соображениях симметрии, была развита в работах Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [3–5].

Феноменологическая теория Ландау базируется на двух предположениях, суть которых состоит в следующем. Состояние упорядочивающейся системы можно характеризовать помимо обычных физических параметров (температура  $T$ , давление  $p$ , состав  $s$  и т. д.) еще параметром дальнего порядка  $\eta$ . Вблизи точки фазового превращения  $T_{tr}$ , в которой параметр  $\eta$  обращается в нуль, термодинамический потенциал, описывающий упорядочивающуюся систему, можно разложить в ряд по степеням  $\eta$ ; при этом члены разложения достаточно малы и не имеют никаких особенностей. Это предположение позволяет найти уравнения, определяющие параметр дальнего порядка как функцию температуры и давления.

Существенным моментом теории Ландау является установление связи между фазовыми переходами второго рода и изменениями симметрии тела, происходящими при упорядочении. При описании атомного упорядочения под симметрией кристаллической решетки понимается симметрия функции плотности вероятности  $n(x, y, z)$  обнаружения атома какого-либо сорта в узле  $\mathbf{r}$  с координатами  $(x, y, z)$ . В дальнейшем функцию  $n(x, y, z)$  будем называть функцией распределения. В случае магнитного упорядочения в качестве характеристики системы рассматривается спиновая плотность.

Состояние вещества можно характеризовать обобщенными координатами, т. е. функциями положения и скоростей атомов и электронов, магнитными моментами ионов и т. д. Если возможны флуктуации обобщенных координат, то термодинамический потенциал, описывающий систему, можно рассматривать как функционал этих отклонений. Такой неравновесный термодинамический потенциал называется потенциалом Ландау. Если в системе возможно существование (при различных условиях) нескольких фаз, то описывающий систему потенциал Ландау должен иметь несколько минимумов при равновесных значениях обобщенных координат, соответствующих каждой из фаз. Иначе говоря, потенциал Ландау должен быть нелинейным функционалом обобщенных координат. Из-за сложности решения систем нелинейных уравнений состояния до недавнего времени метод неравновесного потенциала применялся только для описания фазовых переходов второго рода или фазовых переходов первого рода, близких ко второму роду.

Рассмотрим основные идеи феноменологической теории Ландау более подробно.

**Разложение термодинамического потенциала по параметрам порядка.** Как показано в главе 2, симметрия кристаллической решетки есть группа таких преобразований координат, по отношению к которым функция распределения  $n(x, y, z)$  инвариантна (т. е. вид функциональной зависимости  $n$  от  $x, y, z$  не меняется при преобразованиях, входящих в группу  $G$ ). Всего существует 230 типов симметрии кристаллических твердых тел, т. е. 230 пространственных групп (см. п. 2.1).

Пусть выше точки перехода функция  $n(\mathbf{r})$  инвариантна при всех операциях симметрии группы  $G$ , ниже точки перехода функция  $n_D(\mathbf{r})$  инвариантна при всех операциях группы  $G_D$ , при этом  $G_D \subset G$  (здесь и далее полагается, что высокосимметричная неупорядоченная фаза существует при более высокой температуре). Из теории групп известно, что любую произвольную функцию можно представить как линейную комбинацию некоторых функций  $\psi_1, \psi_2 \dots$ , обладающих тем свойством,

что при всех преобразованиях данной группы эти функции преобразуются друг через друга. Такие взаимно преобразующиеся функции называются базисными.

Наиболее общими функциями, которые взаимно преобразуются при поворотах и целых трансляциях, являются блоховские волновые функции вида  $\psi_k(\mathbf{r}) = \varphi_k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  (см. п. 2.2). Матрицы преобразования базисных функций есть неприводимые представления группы  $G$ , а сами функции являются базисом неприводимых представлений. Разложение функции  $n_D(\mathbf{r})$  по полному набору базисных функций, преобразующихся по неприводимым представлениям группы  $G$ , имеет следующий вид

$$n_D(\mathbf{r}) = \sum_v \sum_i \eta_i^{(v)} \psi_i^{(v)}, \quad (8.22)$$

где  $v$  — номер неприводимого представления,  $i$  — номер базисной функции,  $\eta^{(v)}$  — коэффициент, имеющий смысл параметра порядка. Размерность (число компонентов) параметра порядка  $\eta^{(v)}$  равна размерности соответствующего неприводимого представления  $D^{(v)}$ . Если исключить из суммирования единичное представление, входящее в функции  $n_D(\mathbf{r})$  и  $n(\mathbf{r})$ , то разложение по базисным функциям будет иметь вид

$$\delta n(\mathbf{r}) = \sum_v^* \sum_i \eta_i^{(v)} \psi_i^{(v)}, \quad (8.23)$$

где  $n_D(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})$ ; знак  $\sum_v^*$  означает суммирование по всем неприводимым представлениям за исключением единичного представления.

Термодинамический потенциал  $\Phi$  кристалла, имеющего функцию распределения, определяемую в соответствии с (8.23), является функцией внешних термодинамических параметров, а также коэффициентов  $\eta_i^{(v)}$  и, следовательно, зависит от конкретного вида базисных функций  $\psi_i^{(v)}$ . Значения  $\eta_i^{(v)}$ , реализующиеся в зависимости от давления и температуры, определяются из условия минимума  $\Phi$  при термодинамическом равновесии; из этого же условия определяется симметрия низкосимметричной (дисимметричной) фазы, так как в группу симметрии  $G_D$  дисимметричной фазы войдут лишь те неприводимые представления, коэффициенты  $\eta_i^{(v)}$  при базисных функциях которых не равны нулю.

Выше температуры перехода все коэффициенты  $\eta_i^{(v)}$  равны нулю. Поскольку изменение состояния кристалла при фазовом переходе второго рода происходит непрерывно, то при понижении температуры ниже  $T_{tr}$  возрастание  $\delta n(\mathbf{r})$  от нуля должно происходить непрерывно, а не скачком. Из этого ясно, что вблизи точки перехода коэффициенты  $\eta_i^{(v)}$  принимают сколь угодно малые значения. Благодаря этому в разложении термодинамического потенциала  $\Phi$  вблизи температуры перехода в ряд по степеням  $\eta_i^{(v)}$  можно ограничиться первыми членами разложения; такое разложение, как показано в работах [6, 7], справедливо в окрестности температуры перехода, за исключением узкого интервала вблизи самой точки перехода, где необходимо учитывать флуктуации параметров порядка. Разложение начинается с члена, квадратичного по параметру порядка  $\eta$ , и имеет вид

$$\Phi(T, p, \eta, c) = \Phi_0(T, p, c) + A(T, p, c)\eta^2 + B(T, p, c)\eta^3 + C(T, p, c)\eta^4 + \dots \quad (8.24)$$

Равновесные значения параметра  $\eta$  определяются из условия минимума термодинамического потенциала по следующим соотношениям:

$$\partial \Phi / \partial \eta = 0, \quad (8.25)$$

$$\partial^2 \Phi / \partial \eta^2 > 0. \quad (8.26)$$

Ясно, что уравнение (8.25) может выполняться лишь в том случае, если в разложении (8.24) отсутствуют линейные по параметру  $\eta$  члены. Отсутствие в разложении (8.24) линейного по параметру  $\eta$  члена можно также понять из других соображений. Поскольку термодинамический потенциал должен быть инвариантен относительно всех операций симметрии группы  $G$ , то разложение  $\Phi$  по степеням  $\eta$  должно содержать в каждом члене только инвариантную комбинацию величин  $\eta_i^{(v)}$  соответствующей степени. Составить же линейный инвариант из величин, преобразующихся по неприводимому представлению группы, нельзя, так как в данном представлении не содержится единичное представление (наличие его возможно лишь в приводимых представлениях).

Для того, чтобы выше температуры перехода  $T_0$  и при температуре перехода кристалл обладал симметрией  $G$  при равновесном значении  $\eta = 0$ , коэффициент  $A$  в разложении (8.24), согласно условию (8.26), должен быть положительным. Ниже температуры перехода для появления отличных от нуля значений  $\eta$  необходимо, чтобы  $A < 0$ . Отсюда следует, что в точке перехода  $A = 0$ . Можно предположить, что коэффициент  $A$  является линейной функцией температуры, т. е.

$$A = a(T - T_0). \quad (8.27)$$

Для разложения (8.24) уравнение состояния (8.25) можно записать в виде

$$2A\eta + 3B\eta^2 + 4C\eta^3 = 0, \quad (8.28)$$

откуда можно найти два действительных ненулевых решения при  $A \leq 9B^2/32C$ :

$$\eta_{1,2} = (-3B \pm \sqrt{9B^2 - 32AC})/8C. \quad (8.29)$$

Рассмотрим имеющее физический смысл положительное решение для  $\eta$ . В соответствии с (8.27) коэффициент  $A$  является линейной функцией температуры, поэтому зависимость  $\eta(A)$  можно рассматривать как зависимость параметра порядка от температуры (рис. 8.2). В области температур от  $T_0$  до  $T_1$ , соответствующей

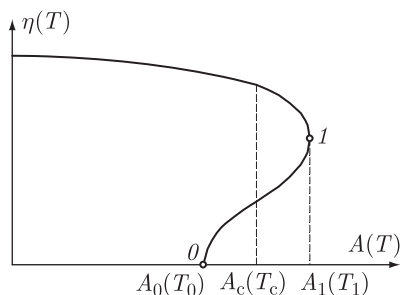


Рис. 8.2. Равновесные значения параметра дальнего порядка  $\eta$  в случае фазовых переходов первого рода — положительные решения уравнения (8.28). Пояснения к рисунку даны в тексте

интервалу значений  $A$  от  $A_0 = 0$  до  $A_1 = 9B^2/32C$ , параметр порядка  $\eta$  меняется неоднозначно; это указывает на нестабильный характер состояния системы в данной области температур. Точка  $A_0 = 0$  соответствует границе абсолютной неустойчивости высокосимметричной неупорядоченной фазы, точка  $A_1$  определяет границу абсолютной неустойчивости упорядоченной фазы, при этом  $T_1 = T_0 + 9B^2/32aC$ . Температура  $T_0$  является температурой переохлаждения неупорядоченной фазы, а  $T_1$  —

температура перегрева упорядоченной фазы. Истинный фазовый переход происходит при некоторой температуре  $T_0 < T_c < T_1$ .

При равновесии неупорядоченной и упорядоченной фаз их термодинамические потенциалы будут равны (см. п. 8.1), поэтому из разложения (8.24) следует, что

$$A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 = 0. \quad (8.30)$$

Совместное решение (8.28) и (8.30) с учетом (8.27) позволяет найти температуру перехода  $T_c$  и скачок параметра порядка  $\eta_c$  в точке фазового перехода

$$T_c = T_0 - B^2/4aC, \quad (8.31)$$

$$\eta_c = -B/2C. \quad (8.32)$$

Полученное значение  $\eta_c$  соответствует наибольшему из двух возможных значений параметра порядка при  $A_c(T_c)$ . Состояние с наименьшим значением  $\eta_c$  имеет более высокую энергию и является метастабильным.

Таким образом, при учете кубического члена в разложении термодинамического потенциала  $\Phi$  мы приходим к фазовому переходу первого рода. Следует заметить, что классическую теорию Ландау к фазовым переходам первого рода можно применять с большой осторожностью, так как вся концепция разложения  $\Phi$  в ряд основана на предположении о малости параметра  $\eta$  вблизи точки перехода, тогда как при переходах первого рода параметр порядка  $\eta$  изменяется скачком.

**Условие Ландау для фазовых переходов второго рода.** При фазовых переходах второго рода состояние кристалла меняется непрерывно, поэтому симметрия низкотемпературной фазы может понизиться только за счет потери некоторых элементов симметрии высокотемпературной фазы. С учетом разложения (8.23) термодинамический потенциал  $\Phi$  в окрестности температуры перехода можно представить в виде

$$\Phi(T, p, \eta, c) = \Phi_0(T, p, c) + \sum_v A^{(v)}(T, p, c) \sum_i [\eta_i^{(v)}]^2 + \dots \quad (8.33)$$

Как было показано, отсутствие в разложении (8.33) линейного члена связано с условием минимума  $\Phi$  (8.25). Далее, в теории групп доказывается, что для каждого неприводимого представления группы  $G$  существует только один квадратичный (второго порядка) инвариант  $\sum_i [\eta_i^{(v)}]^2$ . Члены разложения более высоких степеней являются инвариантами полиномами соответствующих порядков.

Разложение (8.33) аналогично (8.24), и по отношению к нему справедливы уже использованные термодинамические рассуждения. При понижении температуры в точке перехода один из коэффициентов  $A^{(v)}$  обращается в нуль. В принципе обращаться в нуль могут последовательно одна за другой несколько величин  $A^{(v)}$ , однако температурой перехода является та температура, при которой впервые обращается в нуль один из коэффициентов  $A^{(v)}$ . Обращение в нуль при температуре перехода только одного коэффициента разложения (8.33) соответствует положению Ландау о том, что фазовый переход второго рода может происходить только по одному неприводимому представлению. Поскольку наличие в термодинамическом потенциале кубических членов обязательно приводит к фазовому переходу первого рода, то условие Ландау для фазовых переходов второго рода сводится к тому, чтобы ответственное за фазовый переход неприводимое представление не позволяло составить инвариант третьего порядка. Из теории представлений известно, что величины третьего порядка, составленные из коэффициентов  $\eta_i^{(v)}$  и преобразующиеся по некоторому неприводимому представлению  $D^{(v)}$ , сами преобразуются как симметричный куб этого неприводимого представления. Отсюда следует, что условием отсутствия



инвариантов третьего порядка в разложении термодинамического потенциала является отсутствие в этом представлении единичного представления  $D^{(1)}$  группы  $G_D$ .

Члены четвертого порядка в разложении термодинамического потенциала существуют всегда, поскольку для любого неприводимого представления  $D^{(v)}$  прямое произведение четвертого порядка  $[D^{(v)}]^4 = D^{(v)} \times D^{(v)} \times D^{(v)} \times D^{(v)}$  обязательно содержит единичное представление (в общем случае такое произведение имеет несколько различных инвариантов). С учетом членов четвертого порядка условия минимума потенциала  $\Phi(8.24)$  относительно изменения  $\eta$  имеют вид

$$A\eta + C\eta^3 = 0, \quad (8.34)$$

$$A + 12C\eta^2 > 0. \quad (8.35)$$

Уравнение (8.34) имеет решение  $\eta_1 = 0$ , соответствующее высокотемпературному неупорядоченному состоянию, и  $\eta_2^2 = -A/4C$ , соответствующее низкотемпературному упорядоченному состоянию. Поскольку ниже температуры перехода  $A < 0$ , то для фазовых переходов второго рода  $C > 0$ .

**Критерий устойчивости сверхструктур в однородном состоянии.** Необходимое условие устойчивости сверхструктур в однородном состоянии было сформулировано Е. М. Лифшицем [4]. Это условие распространяется на сверхструктуры, образование которых является фазовым превращением второго рода. Критерий Лифшица непосредственно связан с классификационными свойствами неприводимых представлений. Неприводимые представления определяются не только их номером  $v$ , но также значением волнового вектора  $\mathbf{k}$ , поэтому коэффициенты  $A^{(v)}$  в разложении (8.33) являются функциями не только внешних термодинамических параметров, но и  $\mathbf{k}$ .

Если фазовый переход связан с обращением в нуль некоторого коэффициента  $A^{(v)}(\mathbf{k})$  при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ , то такой переход может произойти в случае, когда  $A^{(v)}$  как функция  $\mathbf{k}$  имеет минимум при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ , т. е.  $(\partial A^{(v)}(\mathbf{k})/\partial \mathbf{k})_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} = 0$ . Это означает, что разложение  $A^{(v)}(\mathbf{k})$  по степеням  $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$  в окрестности  $\mathbf{k}_0$  не должно содержать линейных членов. Значение  $\mathbf{k}_0$  определяет трансляционную симметрию функции  $\delta n(\mathbf{r})$ , т. е. периодичность решетки низкосимметричной фазы.

Структура с  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \Delta$  ( $\Delta$  — малая величина) отличается от структуры с  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  появлением неоднородности на расстояниях, превышающих периоды решетки. Е. М. Лифшиц [4] предложил такие неоднородности описывать макроскопически, рассматривая параметры порядка как медленно меняющиеся функции координат. При пространственно меняющихся величинах  $\eta_i$  термодинамический потенциал кристалла зависит не только от  $\eta_i$ , но также от их производных по координатам. Как показано в работах [4, 5], условие устойчивости сводится к отсутствию в разложении термодинамического потенциала  $\Phi$  линейных инвариантов, составленных из величин вида  $[\eta_k(\partial \eta_i/\partial x) - \eta_i(\partial \eta_k/\partial x)]$ . В свою очередь, такие линейные инварианты нельзя составить в том и только в том случае, если группа вектора  $\mathbf{k}$  содержит элементы симметрии, пересекающиеся в одной точке (т. е. содержит пересекающиеся друг с другом оси, или содержит пересекающиеся оси и плоскости, или содержит инверсию). Последнее требование очень резко ограничивает возможные изменения симметрии при фазовых переходах второго рода, поскольку такую собственную симметрию могут иметь лишь немногие векторы  $\mathbf{k}$ , занимающие особое положение в обратной решетке; соответствующие этим векторам точки первой зоны Бриллюэна обычно называют лифшицевскими.

**Дальнейшее развитие феноменологической теории.** В последние десятилетия большое значение для развития теории фазовых превращений имели работы

И. Е. Дзялошинского, в которых были построены теории слабого ферромагнетизма [8], несоразмерных фаз [9, 10]. В частности, при анализе модулированных фаз в кристаллах им было показано, что такие фазы могут возникать как результат решения нелинейного уравнения, появляющегося при минимизации термодинамического потенциала, содержащего градиенты параметра порядка (инварианты Лифшица).

В работах В. Л. Инденбома [11, 12] было найдено полное решение кристаллографической задачи перечисления всех фаз, между которыми возможны переходы второго рода без понижения трансляционной симметрии.

Новая схема поиска низкосимметричных упорядоченных фаз с заданным волновым вектором  $\mathbf{k}$ , образующихся из высокосимметричной неупорядоченной фазы, была предложена И. Бирманом [13]. Метод [13] не требует минимизации термодинамического потенциала, и поэтому его результаты не зависят от степени приближения термодинамического потенциала. В основе метода лежит отбор с помощью теоретико-групповых критериев допустимых подгрупп и допустимых неприводимых представлений, по которым может возникать низкосимметричная фаза.

В работе [14] рассматривается целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ), позволяющий строить полиномиальное представление термодинамического потенциала любой степени приближения. ЦРБИ представляет собой некоторую конечную совокупность независимых полиномиальных инвариантов, поэтому задача построения полного разложения термодинамического потенциала сводится к построению ЦРБИ для группы симметрии высокосимметричной фазы.

Указанные направления развития феноменологической теории Ландау не рассматривают флуктуации, поэтому выводы этих теорий применимы только за пределами узкого интервала вблизи точки фазового перехода, установленного А. П. Леванюком [6] и В. Л. Гинзбургом [7].

Систематическое и развернутое изложение современного состояния феноменологической теории фазовых переходов и направлений ее развития дано в монографии [15].

### § 8.3. Приближение среднего поля

Феноменологический подход, развитый в термодинамической теории фазовых переходов второго рода, позволяет установить общие закономерности упорядочения, не прибегая к каким-либо конкретным модельным представлениям. Однако этот подход применим в узком температурном интервале вблизи точки фазового перехода второго рода, когда изменение параметра порядка мало. Кроме того, в рамках феноменологической теории до последнего времени не удавалось описать фазовые переходы порядок–беспорядок первого рода, в которых при переходе в упорядоченное состояние параметр порядка изменяется скачкообразно и сразу принимает большое значение. По этой причине для описания упорядочения в широкой области температур и концентраций применяются различные упрощенные модели, в которых используются статистико-термодинамические методы расчета.

Одной из основных задач в статистической теории кооперативных явлений в твердом теле и, в частности, теории атомного упорядочения является построение термодинамики системы многих взаимодействующих частиц. При этом чаще всего используется модель, в которой атомы размещены по узлам некоторой жесткой кристаллической решетки. В статистической теории упорядочения учитывается атомное строение кристалла, рассматриваются возможные размещения атомов по узлам решетки, в которой происходит упорядочение, и вычисляются (при использовании некоторых предположений о характере межатомных взаимодействий) энергии таких

размещений. Конфигурационная энергия кристалла в этом случае представляется как сумма всех парных потенциалов (энергий) межатомных взаимодействий.

В статистической механике каждый атом рассматриваемой системы взаимодействует как с внешним полем, так и с соседними атомами. В модели среднего поля межатомные взаимодействия заменяются взаимодействием, усредненным по всем атомам. Эта модель чаще всего применяется для описания структурных фазовых переходов в самых различных системах. Обычно учитывается лишь взаимодействие ближайших соседних атомов, однако иногда принимается во внимание и взаимодействие более удаленных атомов.

В дальнейшем при обсуждении статистической теории упорядочения будут рассматриваться бинарные твердые растворы замещения или внедрения. Если атомы двух сортов А и В в растворе замещения или атомы внедрения и структурные вакансии в нестехиометрическом соединении внедрения или в растворе внедрения могут перераспределяться только по узлам некоторой жесткой решетки (решетки Изинга), то в этом случае бинарные растворы замещения или внедрения и нестехиометрические соединения внедрения можно описывать в единой схеме. Действительно, раствор внедрения можно рассматривать как бинарный раствор замещения, образуемый в упорядочивающейся подрешетке атомами внедрения и структурными вакансиями.

Рассмотрим решетку Изинга, содержащую  $N$  узлов, каждый из которых может быть занят атомом сорта А или атомом сорта В. Пусть  $c(\mathbf{r})$  — число заполнения, равное 1, если в узле  $\mathbf{r}$  находится атом сорта А, и равное 0, если в узле  $\mathbf{r}$  находится атом другого сорта (в сильно нестехиометрических соединениях внедрения и в растворах внедрения  $c(\mathbf{r})$  равно единице в тех узлах  $\mathbf{r}$  решетки Изинга, в которых находятся атомы внедрения, и равно 0, если узел  $\mathbf{r}$  является вакантным). Будем рассматривать модель с взаимодействием между ближайшими соседями. Если каждый атом имеет первую координационную сферу, содержащую  $z$  узлов, то на него действует поле

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \sum_j V_{ij} c(\mathbf{r}_i), \quad (8.36)$$

где  $H_0$  — внешнее поле (константа, не зависящая от взаимного расположения атомов);  $V_{ij}$  — потенциал парного взаимодействия. Сумма в (8.36) берется по  $z$  соседним узлам  $j$ . В приближении среднего поля выражение (8.36) заменяется на

$$H = H_0 + \frac{1}{2(N-1)} \sum_{j \neq i} V_{ij} c(\mathbf{r}_j), \quad (8.37)$$

где суммирование и усреднение ведутся по всем  $(N-1)$  узлам  $\mathbf{r}_j$ , не совпадающим с  $\mathbf{r}_i$ .

Гамильтониан  $\mathcal{H}$ , соответствующий (8.37), имеет вид

$$\mathcal{H} = -\frac{z}{2(N-1)} \sum_{i,j} V_{ij} c(\mathbf{r}_i) c(\mathbf{r}_j) - H_0 \sum_{i=1}^N c(\mathbf{r}_i) \quad (8.38)$$

и называется гамильтонианом среднего поля; первая сумма в (8.38) берется по всем  $N(N-1)/2$  возможным парам узлов  $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ .

Модель, в которой потенциалы парного взаимодействия отличны от нуля только для ближайших соседей, а узлы образуют простую решетку Браве, была предложена Е. Изингом [16]. К настоящему времени точное решение задачи Изинга получено только для одномерной и двумерной решеток, причем в последнем случае лишь для твердого раствора эквиатомного состава. Вычисление точной статистической

суммы трехмерной решетки Изинга, которой моделируется кристалл, в настоящее время невозможно, поэтому обычно используют различные приближенные методы, позволяющие в той или иной форме записать свободную энергию кристалла.

Для определения равновесных свойств упорядочивающегося кристалла при заданных температуре и концентрациях компонентов необходимо найти статистическую сумму

$$Z = \sum_{\mathcal{K}} \exp(-E_{\mathcal{K}}/k_B T), \quad (8.39)$$

где  $E_{\mathcal{K}}$  — энергия кристалла в состоянии  $\mathcal{K}$ . В этом случае свободная энергия будет равна

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (8.40)$$

Если  $\mathcal{K}$  — состояния с различным взаимным расположением атомов, то формула (8.40) выражает конфигурационную часть свободной энергии. Конфигурационную энергию  $E_{\mathcal{K}}$  можно представить через энергии взаимодействия пар атомов, находящихся на различных расстояниях  $\rho_l$  ( $\rho_l$  — радиус  $l$ -й координационной сферы). Для бинарного раствора А–В конфигурационная энергия

$$E_{\mathcal{K}} = - \sum_{\ell} [N_{AA}^{(\ell)} \varepsilon_{AA}(\rho_{\ell}) + N_{BB}^{(\ell)} \varepsilon_{BB}(\rho_{\ell}) + N_{AB}^{(\ell)} \varepsilon_{AB}(\rho_{\ell})], \quad (8.41)$$

где  $\varepsilon(\rho_l)$  — энергии соответствующих парных межатомных взаимодействий на расстояниях  $\rho_l$ ,  $N^{(l)}$  — число соответствующих пар атомов, находящихся на расстояниях  $\rho_l$ . В приближении, учитывающем взаимодействие лишь ближайших соседей,  $E_{\mathcal{K}}$  имеет вид

$$E_{\mathcal{K}} = -(N_{AA} \varepsilon_{AA} + N_{BB} \varepsilon_{BB} + N_{AB} \varepsilon_{AB}). \quad (8.42)$$

В формуле (8.42) все величины берутся лишь для атомов, являющихся ближайшими соседями. Если в кристалле имеется  $N_A$  атомов сорта А,  $N_B$  атомов сорта В, а число пар разноименных атомов в первой координационной сфере равно  $N_{AB}$ , то число пар одноименных атомов будет равно

$$N_{AA} = (zN_A - N_{AB})/2, \quad (8.43)$$

$$N_{BB} = (zN_B - N_{AB})/2, \quad (8.44)$$

где  $z$  — координационное число для первой координационной сферы. С учетом (8.43) и (8.44) выражение (8.42) можно представить в виде

$$E_{\mathcal{K}} = -[VN_{AB} + z(N_{AA} \varepsilon_{AA} + N_{BB} \varepsilon_{BB})]/2, \quad (8.45)$$

где  $V = 2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}$  — энергия смещения.

Рассмотрим теперь более подробно одну из самых простых и известных теорий упорядочения — теорию Горского–Брегга–Вильямса [17–19].

**Теория Горского–Брегга–Вильямса.** Попытки описывать критические явления, используя представление среднего поля, были предприняты независимо И. Ван-дер-Ваальсом в физике жидкости и П. Вейссом в теории ферромагнетизма. Атомное упорядочение происходит при термодинамическом равновесии, поэтому правильное значение среднего поля можно получить минимизацией свободной энергии системы по параметру порядка, характеризующему среднее поле. Параметр порядка характеризует не только изменение степени порядка в процессе перехода, но и описывает важнейшие свойства конечного упорядоченного состояния. Термодинамический подход, связанный с минимизацией свободной энергии по параметрам порядка, отличается от первоначальных методов, использовавшихся Ван-дер-Ваальсом и Вейссом, и является более общим и эффективным.

Именно такой термодинамический подход используется в теории Горского–Брегга–Вильямса [17–19]. Приближение, на котором основана эта теория упорядочения, состоит в том, что вероятности нахождения в данном узле решетки атомов сорта А или В не зависят от конфигурации атомов на окружающих узлах и определяются только концентрацией компонентов и степенью дальнего порядка. Иначе говоря, для адекватного описания системы в этой теории при заданном составе твердого раствора достаточно только параметра дальнего порядка, а ближние корреляции атомов в кристалле не учитываются. Следует отметить, что вблизи точки перехода приближение Горского–Брегга–Вильямса дает примерно такие же результаты, что и феноменологическая теория фазовых переходов Ландау (теорию Ландау можно рассматривать как развитие теории среднего поля благодаря учету градиента параметра порядка в разложении свободной энергии в ряд по степеням этого порядка).

Рассмотрим применение теории Горского–Брегга–Вильямса для описания атомного упорядочения в бинарном твердом растворе; подробное изложение этого вопроса можно найти в книге [20].

Пусть при упорядочении кристаллическая решетка бинарного раствора А–В разбивается на две неэквивалентные подрешетки с числом узлов  $N^{(1)}$  и  $N^{(2)}$  в каждой. Общее число узлов упорядочивающейся решетки равно  $N^{(1)} + N^{(2)} = N$ ; поскольку каждый узел может быть занят только одним атомом, то  $N_A + N_B = N$ . В этом случае относительная концентрация узлов первой подрешетки равна  $\nu = N^{(1)}/N$ . Вероятности заполнения узлов каждой подрешетки атомами А и В определяются отношением числа узлов данной подрешетки, занятых атомами данного сорта, к общему числу узлов подрешетки, т. е.

$$\begin{aligned} P_A^{(1)} &= N_A^{(1)}/N^{(1)}; & P_A^{(2)} &= N_A^{(2)}/N^{(2)}; \\ P_B^{(1)} &= N_B^{(1)}/N^{(1)}; & P_B^{(2)} &= N_B^{(2)}/N^{(2)}. \end{aligned} \quad (8.46)$$

Для вероятностей  $P$  выполняются обычные условия нормировки,

$$P_A^{(1)} + P_B^{(1)} = 1; \quad P_A^{(2)} + P_B^{(2)} = 1, \quad (8.47)$$

а также условие нормировки на состав:

$$\nu P_A^{(1)} + (1 - \nu) P_A^{(2)} = c, \quad (8.48)$$

где  $c = N_A/N$  — концентрация атомов сорта А; концентрация атомов сорта В равна  $c_B = 1 - c$ .

Если степень дальнего порядка  $\eta$  пропорциональна отклонению вероятности от ее значения  $c$  в неупорядоченном растворе, то

$$\eta = (P_A^{(1)} - c)/(1 - \nu), \text{ если } c \geq \nu, \quad (8.49)$$

$$\eta = (c - P_A^{(2)})/\nu, \text{ если } c < \nu. \quad (8.50)$$

Рассмотрим упорядочение бинарного раствора А–В по двум неэквивалентным подрешеткам с одинаковым числом узлов  $N/2$  в каждой, при этом любой узел одной подрешетки окружен только узлами другой подрешетки. Такую структуру в упорядоченном состоянии имеет, например,  $\beta$ -латунь CuZn. Для кристаллов с такой структурой общее число пар разноименных атомов можно найти через вероятности следующим образом:

$$N_{AB} = \frac{zN}{2} (P_A^{(1)} P_B^{(2)} + P_A^{(2)} P_B^{(1)}). \quad (8.51)$$

С учетом (8.47), (8.49) и (8.50) вероятности будут иметь вид

$$\begin{aligned} P_A^{(1)} &= c + (1 - \nu)\eta; & P_A^{(2)} &= c - \nu\eta; \\ P_B^{(1)} &= 1 - c - (1 - \nu)\eta; & P_B^{(2)} &= 1 - c + \nu\eta. \end{aligned} \quad (8.52)$$

В рассматриваемом случае  $\nu = 1/2$ ; с учетом этого и выражений (8.42), (8.51) и (8.52) конфигурационную энергию  $E_{\kappa}$  в приближении ближайших соседей можно представить в виде

$$E_{\kappa} = -(zN/2)\{c\varepsilon_{AA} + (1 - c)\varepsilon_{BB} + V[c(1 - c) + (\eta^2/4)]\}. \quad (8.53)$$

В теории Горского–Брегга–Вильямса при данной степени дальнего порядка все энергии  $E_{\kappa}$ , соответствующие различным конфигурациям атомов на узлах решетки, полагаются одинаковыми. Общее число конфигураций равно числу перестановок атомов А и В по узлам неэквивалентных подрешеток, т. е.

$$W = \frac{(N/2)!}{N_A^{(1)}!N_B^{(1)}!} \frac{(N/2)!}{N_A^{(2)}!N_B^{(2)}!}, \quad (8.54)$$

а статистическая сумма, заменяемая ее максимальным членом, равна

$$Z = W \exp(-E_{\kappa}/k_B T). \quad (8.55)$$

Отсюда, в соответствии с (8.40) и приближением Стирлинга,  $\ln N! = N \ln N - N$ , после ряда преобразований получим выражение для конфигурационной части свободной энергии:

$$\begin{aligned} F &= -(zN/2)\{c\varepsilon_{AA} + (1 - c)\varepsilon_{BB} + V[c(1 - c) + (\eta^2/4)]\} + \\ &+ (N/2)k_B T[(c + \eta/2) \ln(c + \eta/2) + (c - \eta/2) \ln(c - \eta/2) + \\ &+ (1 - c + \eta/2) \ln(1 - c + \eta/2) + (1 - c - \eta/2) \ln(1 - c - \eta/2)]. \end{aligned} \quad (8.56)$$

Значение параметра дальнего порядка, равновесное для данных температуры и состава, можно найти из условия минимума свободной энергии  $\partial F/\partial \eta = 0$ . Дифференцируя выражение (8.56) по  $\eta$ , получим трансцендентное уравнение:

$$\ln \left[ \frac{(c + \eta/2)(1 - c + \eta/2)}{(c - \eta/2)(1 - c - \eta/2)} \right] = \frac{zV}{k_B T} \eta. \quad (8.57)$$

Для фазовых переходов второго рода вблизи точки перехода, когда  $\eta$  мало, в разложении левой части уравнения (8.57) в ряд по степеням  $\eta$  можно учитывать только первое слагаемое; в этом случае температура перехода

$$T_c = zc(1 - c)V/k_B. \quad (8.58)$$

Отметим, что при  $T = T_c$  и  $\eta = 0$  обращаются в нуль как первая производная  $\partial F/\partial \eta$ , так и вторая производная  $\partial^2 F/\partial \eta^2$ , что и должно быть в точке фазового перехода второго рода. Из формулы (8.58) следует, что в рассматриваемом случае зависимость температуры упорядочения от состава кристалла представляет собой симметричную параболу с максимумом, соответствующим эквиаtomному составу.

Выражая энергию  $V$  через температуру упорядочения  $T_c$  с помощью соотношения (8.58) и подставляя ее в (8.57), получим выражение, дающее зависимость параметра дальнего порядка от состава кристалла и температуры:

$$\ln \left[ \frac{(c + \eta/2)(1 - c + \eta/2)}{(c - \eta/2)(1 - c - \eta/2)} \right] = \frac{T_c}{T} \frac{\eta}{c(1 - c)}. \quad (8.59)$$

В соответствии с (8.59), параметр дальнего порядка  $\eta$  непрерывно меняется с температурой от нуля при  $T = T_c$  до  $\eta_{\max} = 2c$  (при  $c \leq 1/2$ ) или  $\eta_{\max} = 2(1 - c)$  (при  $c > 1/2$ ), когда  $T/T_c$  близко к нулю. Таким образом, при описании упорядочения в твердых растворах со структурой  $\beta$ -латуни обсуждаемая модель приводит к фазовому переходу второго рода. Об этом свидетельствует и непрерывное изменение с температурой конфигурационной части энтропии  $S = -\partial F/\partial T$ , из чего следует, что тепловой эффект при таком упорядочении отсутствует. Теплоемкость при переходе в упорядоченное состояние скачком увеличивается на величину

$$\Delta C = \frac{3}{2} N k_B \frac{c(1-c)}{c^3 + (1-c)^3}. \quad (8.60)$$

Аналогичным образом можно рассмотреть упорядочение в твердых растворах с разным числом узлов в неэквивалентных подрешетках  $N^{(1)} \neq N^{(2)}$ .

Вместе с тем необходимо отметить, что непосредственное применение теории Горского–Брегга–Вильямса для описания упорядочения в твердых растворах со структурой типа CuAu приводит к качественно неверному результату, согласно которому переход порядок–беспорядок является фазовым превращением второго рода, тогда как атомное упорядочение в твердых растворах с такой структурой происходит как фазовое превращение первого рода. В этом случае приближение, не учитывающее корреляцию, оказывается слишком грубым.

**Метод статических концентрационных волн.** Для описания структурных фазовых переходов типа порядок–беспорядок в твердых растворах замещения и внедрения весьма эффективным является развитый А. Г. Хачатуряном вариант приближения среднего поля, названный методом статических концентрационных волн [21].

В методе статических концентрационных волн [21] распределение атомов в растворах замещения или внедрения записывается с помощью функции распределения  $n(\mathbf{r})$ , представляющей собой вероятность обнаружения атома данного сорта в узле  $\mathbf{r}$  решетки Изинга. В неупорядоченном кристалле вероятности  $n(\mathbf{r})$  одинаковы для всех узлов  $\mathbf{r}$  решетки Изинга и совпадают с относительной долей узлов, занятой атомами данного сорта, т.е.  $n(\mathbf{r}) = c$ . При упорядочении функция распределения может принимать несколько значений на всем множестве узлов решетки и, следовательно, описывает несколько подрешеток, на которые разбивается решетка неупорядоченного кристалла при упорядочении. Первоначальные представления о функции распределения и методе статических концентрационных волн были даны в разделе 5.1.

Представление о функции распределения как суперпозиции статических концентрационных волн можно ввести при рассмотрении рассеяния излучения упорядоченным кристаллом.

В пренебрежении термическими флуктуациями состава и тепловыми колебаниями атомов неупорядоченный твердый раствор можно рассматривать как идеальный кристалл с одинаковой рассеивающей способностью элементарных ячеек. В таком приближении рассеяние неупорядоченным кристаллом будет представлять совокупность структурных отражений, взаимное расположение которых описывается структурными узлами обратной решетки, соответствующей прямой решетке неупорядоченного кристалла.

Изменение трансляционной симметрии кристалла при упорядочении приводит к образованию обратной решетки, вписанной в обратную решетку неупорядоченного кристалла, все узлы которой совпадают с частью узлов обратной решетки упорядоченного кристалла. Остальные узлы обратной решетки упорядоченного кристалла, не совпадающие со структурными узлами, и соответствующие им векторы называются сверхструктурными.



Полную интенсивность рассеяния излучения кристаллом можно представить в виде

$$I(\mathbf{q}) = I_0(\mathbf{q}) + I_1(\mathbf{q}), \quad (8.61)$$

где  $\mathbf{q}$  — дифракционный вектор. В выражении (8.61) первое слагаемое отлично от нуля только в структурных узлах обратной решетки и описывает интенсивность структурных отражений. Второе слагаемое равно нулю в структурных узлах обратной решетки и отлично от нуля в остальной области обратного пространства. Согласно [21], слагаемое  $I_1(\mathbf{q})$ , описывающее распределение интенсивности во всем обратном пространстве, можно записать через величину  $n(\mathbf{r})$  — вероятность обнаружения атома данного сорта в узле  $\mathbf{r}$ :

$$I_1(\mathbf{q}) = |\Phi(\mathbf{q})|^2 \left| \sum_{\mathbf{r}} [n(\mathbf{r}) - c] \exp(-i\mathbf{kr}) \right|^2, \quad (8.62)$$

где  $\Phi(\mathbf{q})$  — эффективный атомный фактор,  $c$  — относительная доля атомов данного сорта в твердом растворе. В неупорядоченном твердом растворе  $n(\mathbf{r}) = c$  и интенсивность  $I_1(\mathbf{q})$ , в соответствии с (8.62), равна нулю. В упорядоченном растворе, для которого  $n(\mathbf{r})$  зависит от координат узлов  $\mathbf{r}$ , интенсивность  $I_1(\mathbf{q})$  не равна нулю на сверхструктурных узлах обратной решетки. Это возможно в том случае, если функция  $n(\mathbf{r})$  представляет собой суперпозицию стоячих статических плоских концентрационных волн  $\Delta_k(\mathbf{r})$ , волновыми векторами которых служат сверхструктурные векторы обратной решетки, входящие в первую зону Бриллюэна неупорядоченного кристалла:

$$n(\mathbf{r}) = c + \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (8.63)$$

где

$$\Delta_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \eta(\mathbf{k}) [\gamma(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{kr}) + \gamma^*(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{kr})]. \quad (8.64)$$

В выражении (8.64)  $\exp(i\mathbf{kr})$  есть плоская статическая волна с амплитудой  $\eta(\mathbf{k})\gamma(\mathbf{k})$ , где  $\eta(\mathbf{k})$  — параметр дальнего порядка и  $\gamma(\mathbf{k})$  — коэффициент, выбираемый так, чтобы в полностью упорядоченном состоянии параметр дальнего порядка был равен единице. Суммирование в (8.63) ведется по всем сверхструктурным волновым векторам, входящим в первую зону Бриллюэна неупорядоченного кристалла.

Таким образом, выражения (8.63) и (8.64) показывают, что при фазовом превращении типа порядок–беспорядок однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки испытывает пространственно-периодическую модуляцию, т. е. отклонение вероятности  $n(\mathbf{r})$  от ее значения в случае статистического распределения. Заметим, что выражение (8.63) в отличие от аналогичного выражения (5.19) записано только для одной звезды, т. е. для простейшего случая.

В соответствии с (8.64), фазовое превращение типа порядок–беспорядок является следствием потери устойчивости однородного неупорядоченного твердого раствора относительно образования статических концентрационных волн (для неупорядоченного раствора  $\Delta_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0$ ). Из выражения (8.64) следует, что амплитуда  $\eta(\mathbf{k})\gamma(\mathbf{k})$  определяет величину неоднородности распределения атомов по узлам кристаллической решетки. Если в точке фазового перехода образуются статические концентрационные волны, амплитуды которых конечны, то фазовый переход является переходом первого рода. Образование в точке перехода концентрационных волн, имеющих бесконечно малую амплитуду, свидетельствует о фазовом переходе второго рода. Таким образом, в точке фазового перехода второго рода различие между внутренними параметрами неупорядоченной и упорядоченной фаз есть бесконечно малая величина, и изменение симметрии кристалла происходит вследствие бесконечно малого

изменения его структуры. Из соотношения (8.64) следует также, что в однородном неупорядоченном твердом растворе все амплитуды равны нулю.

Изменение свободной энергии  $\Delta F$ , связанное с появлением неоднородности распределения атомов в кристаллической решетке и отсчитанное от значения свободной энергии однородного неупорядоченного твердого раствора, можно представить через амплитуды  $\eta(\mathbf{k})\gamma(\mathbf{k})$  в виде

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} b(\mathbf{k}) |\eta(\mathbf{k})\gamma(\mathbf{k})|^2, \quad (8.65)$$

где  $b(\mathbf{k})$  — функция, зависящая от внешних термодинамических параметров (температуры, давления, состава) и являющаяся коэффициентом в разложении свободной энергии по параметрам дальнего порядка; суммирование в (8.65) ведется по всем векторам  $\mathbf{k}$  первой зоны Бриллюэна неупорядоченного кристалла. Функция  $b(\mathbf{k})$  обладает симметрией неупорядоченной фазы и принимает наименьшие по  $\mathbf{k}$  значения не для одного вектора  $\mathbf{k}_0$ , а для нескольких векторов  $\mathbf{k}_{01}, \mathbf{k}_{02}, \dots, \mathbf{k}_{0j}$  одновременно. Каждый из этих векторов получают из первого вектора  $\mathbf{k}_{01}$  в результате применения к нему всех преобразований симметрии неупорядоченной фазы. Такая совокупность неэквивалентных векторов называется звездой  $\{\mathbf{k}_s\}$  волнового вектора  $\mathbf{k}_s$  (см. п. 2.2).

В однородном состоянии, когда все амплитуды равны нулю, свободная энергия  $F$  устойчивого однородного твердого раствора должна быть минимальна, а  $\Delta F = 0$ . В этом случае любая неоднородность распределения, т.е. любой набор ненулевых амплитуд, будет приводить к увеличению свободной энергии, поэтому  $\Delta F > 0$ . Из этого следует, что условие устойчивости однородного твердого раствора можно записать в виде неравенства

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} b(\mathbf{k}) |\eta(\mathbf{k})\gamma(\mathbf{k})|^2 \geq 0. \quad (8.66)$$

Соотношение (8.66) выполняется, если все коэффициенты  $b(\mathbf{k}) > 0$ . Пусть хотя бы для одного волнового вектора  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  коэффициенты  $b(\mathbf{k}_0) \leq 0$ . Тогда мы имеем дело с неоднородным распределением атомов, для которого амплитуда  $\eta(\mathbf{k}_0)\gamma(\mathbf{k}_0) \neq 0$ , а все остальные амплитуды  $\eta(\mathbf{k})\gamma(\mathbf{k}) \equiv 0$  при  $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}_0$ . В этом случае величина  $\Delta F \leq 0$ , т.е. любое увеличение амплитуды  $\eta(\mathbf{k}_0)\gamma(\mathbf{k}_0)$  приводит к уменьшению свободной энергии, так как  $|\eta(\mathbf{k}_0)\gamma(\mathbf{k}_0)|^2 > 0$  при  $b(\mathbf{k}_0) \neq 0$ , и к увеличению стабильности системы. Таким образом, в рассматриваемом случае неупорядоченное состояние оказывается неустойчивым относительно бесконечно малых концентрационных неоднородностей. Фактически условие потери устойчивости сводится к наличию минимума функции  $b(\mathbf{k})$ , т.е.

$$(\partial b(\mathbf{k})/\partial \mathbf{k})_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} = 0. \quad (8.67)$$

Поскольку  $b(\mathbf{k})$  является функцией внешних термодинамических параметров, то, изменяя какие-либо из них (например, температуру), можно добиться, чтобы устойчивый раствор стал абсолютно неустойчивым. Для фазового перехода второго рода температура абсолютной потери устойчивости  $T_0 = T_c$  одновременно является температурой фазового перехода, и каждая фаза может существовать только по одну сторону от точки перехода. В случае фазового перехода первого рода равновесная температура превращения  $T = T_c$ , идущего при охлаждении, оказывается выше температуры абсолютной потери устойчивости  $T_0$ , вследствие чего в температурном интервале  $T_0 < T < T_c$  сосуществуют две фазы одновременно: переохлажденная неупорядоченная фаза и упорядоченная фаза, появление которой в этой области температур возможно только путем флуктуационного образования ее зародышей

критического размера. Аналогично можно рассмотреть фазовый переход первого рода, идущий при нагревании, когда  $T_c < T'_0$ .

Таким образом, важным признаком фазового перехода первого рода является существование двухфазной области на равновесной  $T$ - $c$ -диаграмме; интервал существования двухфазной области ограничен точками  $T_0$  и  $T'_0$  абсолютной потери устойчивости. В случае фазового перехода второго рода в равновесных условиях двухфазная область существовать не может, так как температуры перехода и потери устойчивости  $T_c = T_0$  совпадают. Однако образование двухфазной области в случае фазового перехода второго рода может быть обусловлено чисто кинетическими причинами, а именно малой скоростью диффузионных процессов, благодаря которым происходит превращение. Отсюда следует, что двухфазная область, которая может наблюдаться при фазовом переходе второго рода, всегда является неравновесной.

Согласно феноменологической теории фазовых переходов Ландау, описанной в п. 8.2, необходимым условием фазового перехода второго рода является тождественное равенство нулю коэффициента при кубическом члене разложения свободной энергии по параметру дальнего порядка. Если фазовый переход второго рода связан со звездой ненулевых волновых векторов, т.е. происходит с изменением трансляционной симметрии, то теоретико-групповой критерий Ландау эквивалентен следующему необходимому условию реализации фазового перехода второго рода, которое сформулировано в работе [21]: фазовый переход второго рода возможен лишь в том случае, если из векторов звезды, связанных с фазовым превращением, нельзя выбрать три (не обязательно различных) вектора, сумма которых была бы равна нулю или вектору обратной решетки неупорядоченной фазы. Этот критерий применим, если пространственная группа одной фазы является подгруппой симметрии другой фазы.

В общем случае фазовый переход, происходящий с изменением или без изменения трансляционной симметрии, может реализоваться как переход второго рода, если связанная с фазовым превращением звезда не содержит ни одной тройки векторов, сумма которых равна нулю или структурному вектору обратной решетки неупорядоченного кристалла. Если существует одна или несколько троек векторов, сумма которых равна нулю, то для вывода о роде перехода нужно вычислить характер связанного с переходом неприводимого представления  $\chi$  и найти сумму

$$\sigma = \frac{1}{N} \sum_{h \in G_0} \chi(g), \quad (8.68)$$

где  $g = \{h|t_h + t\} \in G$  — элемент симметрии пространственной группы  $G$ ;  $h \in G_0$  — поворотные элементы симметрии точечной группы  $G_0$  ( $G_0 \subset G$ ), имеющей порядок  $N$ . Если эта сумма равна нулю, то возможен фазовый переход второго рода; если же сумма (8.68) положительна, то фазовый переход второго или более низкого рода невозможен и, следовательно, происходит фазовый переход первого рода [22].

Свободная энергия бинарного твердого раствора замещения, выраженная в соответствии с [21] через функцию распределения  $n(\mathbf{r})$ , имеет вид

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \tilde{V}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) n(\mathbf{r}_i) n(\mathbf{r}_j) + k_B T \sum_{\mathbf{r}} \{n(\mathbf{r}) \ln n(\mathbf{r}) + [1 - n(\mathbf{r})] \ln [1 - n(\mathbf{r})]\} - \mu \sum_{\mathbf{r}} n(\mathbf{r}), \quad (8.69)$$

где  $\tilde{V}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  — потенциал межатомного взаимодействия (энергия смешения) двух атомов, находящихся в узлах  $\mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{r}_j$  кристаллической решетки;  $\mu$  — неопределенный

множитель Лагранжа, играющий роль химического потенциала. В выражении (8.69) первое слагаемое есть внутренняя энергия, а второе слагаемое

$$S = -k_B \sum_{\mathbf{r}} \{n(\mathbf{r}) \ln n(\mathbf{r}) + [1 - n(\mathbf{r})] \ln [1 - n(\mathbf{r})]\} \quad (8.70)$$

есть энтропия. Суммирование в (8.70) производится по всем узлам кристаллической решетки. В приближении среднего поля вероятности  $n(\mathbf{r})$  определяются уравнением

$$n(\mathbf{r}) = \left\{ \exp \left[ -\frac{\mu}{k_B T} + \sum_{\mathbf{r}} \frac{\tilde{V}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{k_B T} n(\mathbf{r}_j) \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad (8.71)$$

имеющим несколько решений, каждое из которых обеспечивает экстремум свободной энергии и описывает упорядоченное или неупорядоченное распределение атомов.

В методе статических концентрационных волн решение уравнения (8.71) ищется в виде суперпозиции нескольких статических концентрационных волн  $\Delta_k(\mathbf{r})$ .

В приближении среднего поля суммарный потенциал, действующий на расположенный в узле  $\mathbf{r}$  атом со стороны всех остальных атомов, можно, с учетом (8.63) и (8.64), представить в виде

$$\sum_{\mathbf{r}'} \tilde{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') = V(0)c + \sum_s V(\mathbf{k}_s) \Delta_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (8.72)$$

где  $V(\mathbf{k}_s) = \sum_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}_s \mathbf{r})$  — фурье-компонента потенциала  $V(\mathbf{r})$ ; суммирование в (8.72) ведется по всем звездам волновых векторов, связанных с упорядочением.

Уравнение среднего поля (8.71) для вероятностей  $n(\mathbf{r})$  можно записать в другой форме, подставив в него суммарный потенциал (8.72):

$$c + \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left\{ \exp \left[ -\frac{\mu}{k_B T} + \frac{V(0)c}{k_B T} + \sum_s \frac{V(\mathbf{k}_s)}{k_B T} \Delta_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] + 1 \right\}^{-1}. \quad (8.73)$$

Если придавать координатам узлов  $\mathbf{r}$  их конкретные численные значения, то можно перейти от уравнения (8.73) к системе трансцендентных уравнений относительно параметров дальнего порядка  $\eta(\mathbf{k})$ . Число трансцендентных уравнений равно числу различных значений, принимаемых функцией распределения (8.63) на множестве всех узлов решетки.

Система уравнений, получаемая из (8.73) при использовании метода статических концентрационных волн, принципиально проще, чем исходное нелинейное конечно-разностное уравнение интегрального типа (8.71).

Теоретическое определение структуры упорядоченных фаз с помощью метода статических концентрационных волн связано с исследованием на минимум свободной энергии (8.69). При упорядочении твердого раствора происходит уменьшение внутренней энергии и увеличение энтропийного слагаемого. Конкуренция этих слагаемых свободной энергии (8.69) приводит к фазовому переходу беспорядок–порядок, определяет температуру перехода и структуру упорядоченной фазы. В первую очередь будут возникать те фазы, которым отвечает минимальная внутренняя энергия. Согласно работе [21], внутреннюю энергию можно представить в виде

$$U = \frac{1}{2} N [V(0)c^2 + \sum_s V(\mathbf{k}_s) \eta_s^2], \quad (8.74)$$

где  $s$  — обозначение звезды волнового вектора. Из (8.74) следует, что внутренняя энергия принимает минимальные значения, если отличны от нуля те параметры

дальнего порядка, которым соответствуют минимальные значения фурье-компоненты энергии смещения  $V(\mathbf{k})$ . В свою очередь, векторы  $\mathbf{k}_s$ , обеспечивающие минимальные значения  $V(\mathbf{k})$ , образуют звезды, связанные с упорядочением. Выражение (8.74) записано в приближении парных межатомных взаимодействий; при учете многочастичных взаимодействий в выражении внутренней энергии вместо квадратичных членов по параметрам порядка  $V(\mathbf{k}_s)\eta_s^2$  появятся члены с более сложными зависимостями от параметров  $\eta_s$ .

Таким образом, в методе статических концентрационных волн последовательность теоретического определения структуры упорядоченных фаз в твердом растворе сводится к определению энергии смещения  $V(\mathbf{k})$ , нахождению ее минимумов и конструированию из звезд волновых векторов, обеспечивающих минимум  $V(\mathbf{k})$ , функций распределения вида (8.63). Следует отметить, что задача определения потенциалов парных или многочастичных взаимодействий и их фурье-компонент в методе статических концентрационных волн не решается, поэтому теоретический способ определения сверхструктур в реальных системах до настоящего времени не реализован. Вместе с тем метод статических концентрационных волн может эффективно использоваться для нахождения функций распределения в тех случаях, когда из теоретических или экспериментальных данных известны сверхструктурные волновые векторы или звезды, связанные с упорядочением. Этот метод применим не только к твердым растворам замещения, но и к твердым растворам внедрения.

В целом понятие функций распределения  $n(\mathbf{r})$  является ключевым моментом метода статических концентрационных волн и исключительно полезно для детального анализа кристаллических структур.

## § 8.4. Кластерные методы в теории упорядочения

Общей основой кластерных приближений микроскопической теории упорядочения является рассмотрение некоторой группы частиц (кластера) таким образом, что взаимодействие частиц внутри кластера описывается точно, а их взаимодействие с окружением — приближенно, с помощью некоторого эффективного поля, определяемого из условий самосогласования или минимума свободной энергии. При описании структурных фазовых переходов порядок–беспорядок в соединениях, где особенно важны короткодействующие корреляции, связанные с конкурирующими межчастичными взаимодействиями или запретами на некоторые конфигурации соседних частиц, кластерное приближение оказывается наиболее адекватным. Для приближенного учета корреляций при структурных фазовых переходах используются различные варианты кластерных приближений — квазихимическое [23], метод Х. Бете [24], метод вариации кластеров Р. Кикучи [25].

В кластерных методах улучшение результатов приближения среднего поля достигается благодаря применению к кластеру тех же рассуждений, что и к одному узлу решетки, занятому атомом определенного сорта. В результате локальные взаимодействия и корреляции учитываются путем рассмотрения компактной группы атомов, находящихся в среде, свойства которой соответствуют среднему макроскопическому состоянию вещества. Несмотря на то что кластерное приближение часто оказывается достаточно эффективным, сам кластер (из-за отсутствия однозначной процедуры его выбора) представляет довольно искусственную конструкцию в отличие от узла, занятого каким-либо атомом.

**Приближение Бете–Гуггенхейма.** Простейший подход, эквивалентный квазихимическому приближению Е. Гуггенхейма [23] и представляющий собой обобщение концепции среднего поля, был предложен Х. Бете [24]. В методе Бете

рассматривается центральная частица и ее ближайшее окружение в первой координационной сфере, при этом взаимодействие с ближайшими соседями учитывается точно, тогда как влияние более удаленных атомов учитывается теорией среднего поля с помощью некоторого неизвестного среднего поля  $H$ . Иначе говоря, кластер ведет себя так, как если бы ему соответствовал гамильтониан

$$\mathcal{H}_{\text{cluster}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^z V c(\mathbf{r}_0) c(\mathbf{r}_i) - H \sum_{i=1}^z c(\mathbf{r}_i) - H_0 c(\mathbf{r}_0). \quad (8.75)$$

Суммирование в (8.75) ведется по всем  $z$  ближайшим соседям атома, находящегося в узле  $\mathbf{r}_0$ ; из (8.75) ясно, что непосредственное воздействие внешнего поля  $H_0$  испытывает только центральный атом, тогда как воздействие этого поля  $H_0$  на ближайших соседей включено в среднее поле  $H$ .

Для оценки статистической суммы нужно найти общее число конфигураций системы. Рассмотрим бинарный твердый раствор А–В произвольного состава, в котором кристаллическая решетка имеет одинаковое число узлов первого и второго типа. Будем полагать, что узлы одного типа окружены только узлами другого типа. В приближении ближайших соседей, согласно (8.42), энергию такого твердого раствора можно представить в виде

$$E_{\kappa} = -N_{AA}\varepsilon_{AA} - N_{BB}\varepsilon_{BB} - (N_{AB}^{(12)} + N_{BA}^{(12)})\varepsilon_{AB}, \quad (8.76)$$

где  $N_{AB}^{(12)}$  — число пар, в которых атом А находится на узле первого типа, а атом В — на соседнем узле второго типа. Общее число различных конфигураций системы  $W(\eta, N_{AB})$  будет пропорционально числу способов разбиения общего числа атомов  $zN/2$  на группы пар АА, ВВ, АВ и ВА, т. е.

$$W(\eta, N_{AB}) = c(\eta) \frac{(zN/2)!}{[(zN_A - N_{AB})/2]! [(zN_B - N_{AB})/2]! N_{AB}^{(12)}! N_{BA}^{(12)}!}. \quad (8.77)$$

В уравнении (8.77) множитель  $c(\eta)$  зависит от параметра дальнего порядка, т. е. от распределения атомов А и В по узлам двух неэквивалентных подрешеток. Его можно найти, если рассмотреть распределение атомов в полностью неупорядоченном кристалле с  $\eta = 0$ . В этом случае число различных конфигураций можно определить по формуле (8.54). Приравнявая  $W$ , найденные по уравнениям (8.54) и (8.77), получим выражение для множителя  $c(\eta)$ . Равновесные значения параметра дальнего порядка  $\eta$  и  $N_{AB}$ , в свою очередь, можно найти из условия максимума статистической суммы  $Z(\eta, N_{AB})$  или минимума свободной энергии, которая равна

$$F = E_{\kappa} - k_B T \ln W(\eta, N_{AB}). \quad (8.78)$$

Минимизация свободной энергии приводит к выражению

$$N_{AB}^{(12)} N_{BA}^{(12)} = N_{AA} N_{BB} \exp(V/k_B T), \quad (8.79)$$

где  $V = 2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}$ . Число пар  $N_{AA}$ ,  $N_{BB}$ ,  $N_{AB}^{(12)}$  и  $N_{BA}^{(12)}$  можно найти через вероятности  $P$  заполнения узлов того или другого типа и через корреляции  $\sigma$  ( $\sigma_{AB}^{(12)} = \sigma_{BA}^{(12)} = \sigma$ ) следующим образом:

$$\begin{aligned} N_{AB}^{(12)} &= zN(P_A^{(1)} P_B^{(2)} + \sigma)/2, & N_{BA}^{(12)} &= zN(P_B^{(1)} P_A^{(2)} + \sigma)/2, \\ N_{AA} &= zN(P_A^{(1)} P_A^{(2)} - \sigma)/2, & N_{BB} &= zN(P_B^{(1)} P_B^{(2)} - \sigma)/2, \end{aligned} \quad (8.80)$$



где вероятности  $P$  определяются согласно (8.52). С учетом (8.80) из уравнения (8.79) найдем параметр корреляции как функцию параметра дальнего порядка  $\eta$ , состава твердого раствора  $c = c_A$  и температуры  $T$ :

$$\sigma = \frac{1 - 2c(1 - c)[1 - \exp(-V/k_B T)] - \eta^2[1 - \exp(-V/k_B T)]/2 - \sqrt{D}}{2[1 - \exp(-V/k_B T)]}, \quad (8.81)$$

где  $D = (1 - 2c)^2 + 4c(1 - c) \exp(-V/k_B T) - \eta^2[1 - \exp(-V/k_B T)] \times \exp(-V/k_B T)$ . В частном случае для неупорядоченного твердого раствора стехиометрического состава АВ ( $c = 0,5$ ) выше температуры перехода порядок–беспорядок параметр корреляции имеет вид

$$\sigma = [\text{th}(V/4k_B T)]/4. \quad (8.82)$$

Учет взаимодействия в первой координационной сфере известен как первое приближение Бете. Во втором приближении Бете рассматривает кластер большого размера, точно учитывающий взаимодействие в двух координационных сферах относительно центрального атома. Однако второе приближение Бете не нашло широкого применения, так как не дает каких-либо заметных преимуществ по сравнению с первым приближением.

Очевидно, что обобщение метода Бете состоит в построении кластеров большого размера с точным учетом взаимодействия в нескольких координационных сферах, при этом среднее поле в каждой сфере определяется условиями самосогласования.

**Метод вариации кластеров.** Более систематический способ введения кластеров большого размера, позволяющих в неявном виде учесть многочастичные корреляции, состоит в последовательном уточнении комбинаторного множителя при записи свободной энергии. Такое уточнение достигается в различных вариантах метода вариации кластеров (CV) [25, 26], который дает наилучшее самосогласованное приближение для комбинаторных множителей, описывающих статистическое распределение в решетке. Благодаря последовательному учету кластеров различных размеров и связей между ними, а также многочастичных корреляций в расположении частиц на узлах кластера приближение Р. Кикучи способно дать, по мнению авторов [27], наиболее точные результаты для температур перехода. Согласно работе [28], метод вариации кластеров является обобщением всего квазихимического направления в исследованиях атомного упорядочения.

В своем первоначальном виде метод вариации кластеров был предложен [25] именно как способ построения комбинаторного множителя решетки Изинга с учетом многочастичных корреляций атомов на узлах кластера. Применительно к трехмерной решетке предложенный способ получения комбинаторного множителя оказался достаточно сложным и громоздким. В связи с этим авторы работы [26] предложили другой вариант метода Кикучи, получивший название метода псевдоансамблей. Развивая в работе [26] представления позволяющие лучше понять причины приближенного характера метода псевдоансамблей и провести классификацию различных квазихимических методов по степени улучшения ими точного выражения статистической суммы модели Изинга.

Дальнейшее развитие и обобщение метода вариации кластеров было выполнено Дж.Химансом и Дж. де Буром [29]. Заменяя решетку кристалла ансамблем некоторых фигур так, чтобы число узлов в решетке и в ансамбле было одно и то же, они предложили общий формализм метода вариации кластеров, исключающий проведение комбинаторных рассуждений.

В методе вариации кластеров кристалл описывается как совокупность фигур разного типа — от базисной кластерной фигуры до фигур перекрытия; под фигурами



перекрытия понимаются различные сочетания узлов кристалла. Фигуры перекрытия нужны для обеспечения однократного учета каждого узла решетки. Поскольку кластеры перекрываются между собой, то часть узлов решетки может принадлежать сразу нескольким кластерам и при моделировании кристалла только базисной кластерной фигурой каждый такой узел учитывается несколько раз. Избежать такого переучета можно с помощью фигур перекрытия. Группа фигур, по которым перекрываются смежные кластеры, образует первое поколение фигур перекрытия. Эти фигуры, в свою очередь, перекрываются друг с другом, образуя следующее поколение фигур перекрытия. Продолжая эту процедуру до узлов, можно получить генетическую последовательность фигур перекрытия для выбранной базисной кластерной фигуры. В каждом поколении фигур встречаются так называемые особые фигуры, которых нет в следующем поколении. Именно особые фигуры перекрытия, расположенные в соответствии с числом входящих в них узлов, вместе с выбранной базисной кластерной фигурой образуют необходимую для описания кристалла последовательность особых фигур  $\{s\}$ .

Узлы любой фигуры типа  $s$  данной последовательности  $\{s\}$  могут быть заняты атомами разных сортов различными способами, поэтому нужно рассмотреть варианты взаимного пространственного положения частиц — конфигурации  $i$ . Каждая конфигурация  $i$  фигуры  $s$  характеризуется вероятностью  $P_i^{(s)}$ , равной отношению числа фигур  $s$  с конфигурацией  $i$  к общему числу фигур типа  $s$  в кристалле. Конфигурации, которые можно получить из данной конфигурации  $i$  применением к ней таких операций симметрии, как вращение и отражение, являются эквивалентными. Число эквивалентных конфигураций  $i$  фигуры  $s$  (мультиплетность конфигурации) обозначим  $\lambda_i^{(s)}$ . В общем случае, согласно работам [30, 31], мультиплетность  $\lambda_i^{(s)}$  равна индексу точечной группы симметрии  $G_i^{(s)}$  фигуры  $s$  с  $i$ -конфигурацией относительно точечной группы  $G_0^{(s)}$  фигуры  $s$ , все узлы которой заняты атомами одного сорта, т. е.  $\lambda_i^{(s)} = n(G_0^{(s)})/n(G_i^{(s)})$ , где  $n(G)$  — порядок группы  $G$ . Из определения вероятности  $P_i^{(s)}$  и мультиплетности  $\lambda_i^{(s)}$  следует условие нормировки вероятностей:

$$\sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} = 1. \quad (8.83)$$

Связь между особыми фигурами последовательности  $\{s\}$  устанавливается с помощью матрицы  $|u^{(m)(s)}|$ , элементы которой показывают, сколько фигур типа  $m$  содержится в фигуре типа  $s$ . Для учета переоценки числа микросостояний вследствие перекрывания фигур вводятся коэффициенты  $y^{(s)}$ , которые можно найти решением линейной системы, составленной из уравнений вида

$$\sum_{s=a}^q u^{(m)(s)} y^{(s)} = x^{(m)} \quad (m = a, b, c, \dots q), \quad (8.84)$$

где  $x^{(m)}$  — число, показывающее, во сколько раз количество фигур типа  $m$  больше количества узлов  $N$  решетки Изинга. Коэффициент  $x^{(m)}$  равен числу фигур типа  $m$ , одновременно содержащих любой произвольно выбранный узел рассматриваемой решетки, деленному на число узлов в фигуре типа  $m$ .

Для вероятностей  $P_i^{(s)}$  выполняются так называемые постоянные соотношения, которые устанавливают связь между вероятностями фигур разных поколений, так как вероятность геометрически более простой фигуры данной последовательности всегда можно выразить через вероятности более сложных (содержащих большее

число узлов) фигур этой же последовательности:

$$\lambda_g^{(n)} P_g^{(n)} = \sum_{i \in s} k_{gi}^{(n)(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)}, \quad (8.85)$$

где  $k_{gi}^{(n)(s)}$  — относительная доля  $g$ -конфигураций фигуры  $n$  среди всех конфигураций этой фигуры, входящих в  $i$ -конфигурацию фигуры  $s$ .

Таким образом, в методе вариации кластеров выбор базисной кластерной фигуры занимает весьма важное место, так как тем самым определяется последовательность особых фигур, характерная для данной кристаллической решетки. Еще более важно то, что вероятности различных конфигураций базисной кластерной фигуры являются переменными, которые определяют равновесное состояние кристалла.

Необходимые условия выбора базисного кластера, сформулированные в работе [26], были уточнены в работе [29]: геометрическая фигура, выбираемая в качестве кластера, должна быть «закрытой», т.е. не содержать отдельно связанных узлов (узел кластера считается отдельно связанным, если он принадлежит не более чем одной особой фигуре перекрытия). Кроме того, базисная кластерная фигура должна соответствовать геометрии кристаллической решетки, учитывать характер межчастичных взаимодействий в кристалле и по размерам должна быть достаточна для учета наиболее важных корреляций в решетке.

Для расчета энергии кристалла, решетка которого описывается набором вероятностей  $P_i^{(s)}$ , будем полагать, что каждая  $i$ -конфигурация некоторой фигуры  $s$  характеризуется энергией  $\varepsilon_i^{(s)}$ . Если предположить, что все  $x^{(n)}N$   $n$ -частичные кластеры в решетке можно изолировать друг от друга, то энергия такого  $n$ -фигурного ансамбля из  $x^{(n)}N$  кластеров равна

$$E = x^{(n)}N \sum_i \lambda_i^{(n)} P_i^{(n)} \varepsilon_i^{(n)}. \quad (8.86)$$

Выражение (8.86) дает неверную оценку энергии решетки, так как многие фигуры, по размеру меньшие, чем  $n$ -фигуры, подсчитаны несколько раз из-за перекрытия по этим меньшим фигурам. Для того, чтобы приблизить энергию (8.86) к энергии решетки, нужно избежать переоценки, используя коэффициенты переоценки  $y^{(s)}$ , рассчитанные по уравнениям (8.84). С этой целью находится поправка к энергии наибольшей из фигур последовательности  $\{s\}$ , описывающей кристалл. Затем находится поправка к энергии наибольшей из оставшихся фигур и т.д. вплоть до наименьшей фигуры — узла решетки. В результате энергию решетки можно представить как сумму

$$E = N[x^{(n)} \sum_i \lambda_i^{(n)} P_i^{(n)} \varepsilon_i^{(n)} + y^{(m)} \sum_i \lambda_i^{(m)} P_i^{(m)} \varepsilon_i^{(m)} + \dots + y^{(a)} \sum_i \lambda_i^{(a)} P_i^{(a)} \varepsilon_i^{(a)}]. \quad (8.87)$$

Согласно (8.84), для базисной  $n$ -фигуры  $y^{(n)} = x^{(n)}$ ; с учетом этого получим окончательное выражение для энергии:

$$E(P_i^{(n)}) = N \sum_{s=a}^n y^{(s)} \sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} \varepsilon_i^{(s)}. \quad (8.88)$$

Для расчета энтропии решетки, описываемой набором вероятностей  $P_i^{(s)}$ , необходимо определить число различных микросостояний, соответствующих данному микросостоянию, т.е. подсчитать число различных конфигураций кристалла с энергией

$E(P_i^{(n)})$ . Рассмотрим  $n$ -фигурный ансамбль, содержащий  $x^{(n)}N$   $n$ -частичных фигур с вероятностями  $P_i^{(n)}$ . Для этого ансамбля конфигурационный множитель определяется по известным правилам комбинаторики следующим образом:

$$g^{(n)}(P_i^{(n)}) = (x^{(n)}N)! / \prod_i [(P_i^{(n)}x^{(n)}N)!]^{\lambda_i^{(n)}}. \quad (8.89)$$

С учетом формулы Стирлинга в виде  $(xN)! = x^{xN}(N!)^x$  и условия нормировки вероятностей (8.83) выражение (8.89) можно преобразовать к виду

$$g^{(n)}(P_i^{(n)}) = (N!)^{x^{(n)}} / \prod_i [(P_i^{(n)}N)!]^{\lambda_i^{(n)}x^{(n)}}. \quad (8.90)$$

При расчете конфигурационного множителя (8.90) перекрывание фигур в решетке кристалла не учитывалось, поэтому возникает значительная переоценка числа возможных конфигураций. Если  $n$ -фигура является базисной фигурой последовательности  $\{s\}$ , а следующими фигурами этой последовательности являются фигуры  $m$ ,  $l$  и т. д. вплоть до фигуры  $a$  (узел решетки), то с учетом переоценки числа микросостояний вследствие перекрывания фигур конфигурационный множитель решетки будет равен

$$g(P_i^{(n)}) = \prod_{s=a}^n Q(P_i^{(s)}), \quad (8.91)$$

где

$$Q(P_i^{(s)}) = (N!)^{y^{(s)}} / \prod_i [(P_i^{(s)}N)!]^{\lambda_i^{(s)}y^{(s)}}. \quad (8.92)$$

Конфигурационная энтропия макросостояния равна

$$S(P_i^{(n)}) = -k_B \ln g(P_i^{(n)}) = k_B \sum_{s=a}^n \ln Q(P_i^{(s)}), \quad (8.93)$$

откуда, с учетом (8.92) и условия нормировки вероятностей (8.83), а также формулы Стирлинга,  $\ln(N!) \approx N \ln N - N$ , получим

$$S(P_i^{(n)}) = -k_B N \sum_{s=a}^n y^{(s)} \sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} \ln P_i^{(s)}. \quad (8.94)$$

Учитывая энергию решетки кристалла (8.88) и конфигурационную энтропию (8.94), выражение для свободной энергии кристалла из  $N$  атомов можно записать в виде

$$F = N \sum_{s=a}^n y^{(s)} \sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} \left[ \varepsilon_i^{(s)} + k_B T \ln P_i^{(s)} \right]. \quad (8.95)$$

Из формы записи свободной энергии (8.95) ясно, что первое слагаемое (энергия решетки  $E$ ) есть внутренняя энергия кристалла. Упорядочение в твердом теле представляет собой изобарический процесс ( $\Delta p = 0$ ), поэтому следует иметь в виду, что при постоянном давлении  $p$  (для твердых тел  $p = 0$ ) внутренняя энергия или ее изменение при упорядочении совпадают с энтальпией  $H$  или ее изменением  $\Delta H$ , соответственно. Это, как будет показано в следующей главе, позволяет находить энергии кластеров  $\varepsilon_i^{(s)}$  из экспериментально измеряемых термодинамических величин.

Коэффициенты переоценки  $y^{(s)}$  и мультиплетности  $\lambda_i^{(s)}$ , входящие в выражение свободной энергии, определяются выбором базисного кластера и фигур перекрытия,

а энергии фигур  $\varepsilon_i^{(s)}$  в методе вариации кластеров рассматриваются как параметры модели и полагаются известными. Поэтому свободная энергия кристалла зависит только от вероятностей  $P_i^{(s)}$ , являющихся переменными. Минимизация свободной энергии по этим вероятностям определяет равновесное состояние кристалла, а вероятности многочастичных фигур, соответствующие минимуму свободной энергии, позволяют судить о многочастичных корреляциях в расположении частиц на узлах кристаллической решетки.

Вместе с тем следует отметить, что из-за наличия условия нормировки (8.83) не все вероятности  $P_i^{(s)}$  базисной кластерной фигуры с различными конфигурациями являются независимыми переменными. Во всяком случае, при отсутствии дополнительных граничных условий число независимых переменных  $P_i^{(s)}$  на единицу меньше числа неэквивалентных конфигураций базисной кластерной фигуры.

Таким образом, формально задача об упорядочении в методе вариации кластеров сводится к решению системы нелинейных уравнений вида  $\partial F / \partial P_i^{(s)} = 0$ . Ясно, что число таких уравнений растет с увеличением размеров базисной кластерной фигуры, приводя к быстрому возрастанию возникающих математических трудностей и объема вычислений. В связи с этим при решении конкретных задач с помощью CV-метода существенным моментом является выбор оптимального варианта, позволяющего получить лучшую аппроксимацию свободной энергии при использовании базисной кластерной фигуры с возможно меньшим числом частиц.

В однокластерном приближении простое улучшение результатов, полученных для решетки с  $R$ -частичным кластером, достигается переходом к кластеру большего размера и является результатом учета корреляций в расположении большего числа частиц.

Другим способом [32] улучшения аппроксимации служит переход к многокластерному приближению, когда к  $R$ -частичному кластеру присоединяется  $R'$ -частичный кластер. В этом случае улучшение достигается благодаря учету тех корреляций, которые не учитывались  $R$ -частичным кластером. В многокластерном приближении свободная энергия решетки представляется, как и в однокластерном приближении, в виде разложения в ряд по ансамблям фигур решетки, входящих в определенную последовательность. В качестве кластеров в многокластерном приближении выбирают фигуры, не входящие друг в друга.

Еще одним уточнением метода вариации кластеров при описании атомного упорядочения может служить учет изменения межатомного взаимодействия при переходе порядок–беспорядок [33]. В модели Изинга атомы жестко закреплены на узлах идеальной кристаллической решетки и в статистической теории упорядочения предполагается, что при переходе порядок–беспорядок параметры решетки не изменяются. Фактически перераспределение атомов при упорядочении приводит к изменению параметров решеток и ее симметрии. Из этого следует, что энергия кристалла при переходе порядок–беспорядок должна меняться как в результате перераспределения атомов, так и вследствие изменения межатомного взаимодействия. Авторы работы [33] в рамках метода вариации кластеров и с использованием парного приближения для записи энергии  $\varepsilon_i^{(s)}$  различных фигур показали, что учет изменения энергий при упорядочении улучшает описание кристалла в тех случаях, когда упорядоченная фаза существует в узком концентрационном интервале. Кроме того, было отмечено, что предположение о скачкообразном изменении энергии упорядочения при переходе порядок–беспорядок по существу означает ее зависимость от степени порядка.

Рассмотрим более подробно предложенный [33] метод учета изменения межатомных взаимодействий при переходе порядок–беспорядок в бинарном твердом растворе А–В. При изучении атомного упорядочения имеет смысл рассматривать только

конфигурационную часть энергии, которая зависит от взаимного расположения атомов. В парном приближении эту часть энергии можно представить в виде

$$E = -\frac{1}{2} \sum_j N_{AB}(\rho_j) V_j, \quad (8.96)$$

где  $N_{AB}(\rho)$  — число пар А–В в  $j$ -й координационной сфере с радиусом  $\rho_j$ ;  $V_j = 2\varepsilon_{AB}(\rho_j) - \varepsilon_{AA}(\rho_j) - \varepsilon_{BB}(\rho_j)$  — энергия смешения в  $j$ -й сфере, выраженная через энергии парных взаимодействий. Для того чтобы получить конфигурационную энергию  $E$  кристалла в форме (8.96), энергии  $\varepsilon_i^{(s)}$  различных конфигураций фигур, которыми описывается кристалл, также следует представить в парном приближении:

$$\varepsilon_i^{(s)} = - \sum_j n_i^{(s)}(\rho_j) V_j, \quad (8.97)$$

где  $n_i^{(s)}(\rho_j)$  — число пар А–В в  $j$ -й координационной сфере  $i$ -конфигурации фигуры  $s$ .  
С учетом (8.95) и (8.97) свободную энергию кристалла можно записать как

$$F = N \sum_s y^{(s)} \sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} [-n_i^{(s)}(\rho_1) V_1 - n_i^{(s)}(\rho_2) V_2 + k_B T \ln P_i^{(s)}]. \quad (8.98)$$

Найденная свободная энергия является функцией температуры  $T$  и вероятностей  $P_i^{(s)}$ . При заданных температуре и составе твердого раствора независимыми переменными будут только вероятности  $P_i^{(s)}$ . Равновесные значения вероятностей можно найти из условия минимума свободной энергии упорядоченной  $F^{\text{ord}}$  и неупорядоченной  $F^{\text{disord}}$  фаз, т. е.

$$\partial F^{\text{ord}} / \partial P_i^{(s) \text{ord}} = 0; \quad \partial F^{\text{disord}} / \partial P_i^{(s) \text{disord}} = 0. \quad (8.99)$$

Условие (8.99) является необходимым, но не достаточным условием минимума свободной энергии. Для определения температурно-концентрационной области, в которой каждая фаза имеет абсолютный минимум свободной энергии, нужно совместно с (8.99) решить уравнения равновесия фаз:

$$\mu_A^{\text{ord}} = \mu_A^{\text{disord}}, \quad \mu_B^{\text{ord}} = \mu_B^{\text{disord}}, \quad (8.100)$$

где химические потенциалы  $\mu_A$  и  $\mu_B$  компонентов твердого раствора определяются через свободную энергию:

$$\mu_A = F + (1 - c) \partial F / \partial c, \quad \mu_B = F - c \partial F / \partial c. \quad (8.101)$$

Решение системы нелинейных уравнений (8.100) и (8.101) позволяет построить фазовую диаграмму с учетом равновесия неупорядоченной и упорядоченной фаз.

Применение описанной модели было рассмотрено [33] на примере атомного упорядочения в гексагональной плотноупакованной решетке с образованием сверхструктуры типа WC. Авторы работы [33] проводили расчеты при различных значениях величины  $V_1^{\text{ord}}/V_1^{\text{disord}}$ , характеризующей изменение энергии взаимодействия атомов в первой координационной сфере в результате превращения порядок–беспорядок. Как показали результаты расчета, при  $V_1^{\text{ord}}/V_1^{\text{disord}} = 1$ , превращение порядок–беспорядок является фазовым переходом второго рода, а при  $V_1^{\text{ord}}/V_1^{\text{disord}} > 1$  становится переходом первого рода. Появление на равновесной фазовой диаграмме двухфазной области сопровождается сужением концентрационного интервала существования упорядоченной фазы.

Хотя метод вариации кластеров был предложен [25] более пятидесяти лет назад, интерес к нему не уменьшается. Различные варианты этого метода использованы,

например, для расчета критической температуры ферромагнетика с ГЦК решеткой [34] и при описании двумерной модели решеточного газа с многочастичными взаимодействиями [35].

Широкое применение CV-метода обусловлено тем, что он дает компактное представление свойств модели и позволяет получить достаточно точные результаты. Анализ метода вариации кластеров показывает, что более высокая точность в аппроксимации статистической суммы этим методом может быть достигнута уменьшением числа фигур, входящих в последовательность фигур перекрытия [36], за счет одномерного увеличения базисного кластера или путем выбора кластера, учитывающего связи в нескольких координационных сферах. Однако увеличение базисной кластерной фигуры приводит к быстрому росту вычислительных трудностей, поэтому для описания упорядочения в ОЦК и ГЦК решетках чаще всего используют базисные кластерные фигуры в виде тетраэдра или октаэдра.

В целом метод вариации кластеров Кикучи является наиболее точным описанием трехмерной модели Изинга, имеет простую математическую формулировку и может использоваться для исследования упорядочения в различных сплавах и соединениях. Математический формализм CV-метода позволяет учитывать многочастичные корреляции в расположении частиц по узлам решетки, дает возможность непосредственно рассчитать положение областей существования упорядоченных фаз на фазовых диаграммах. Однако для проведения конкретных расчетов реальных упорядоченных систем в CV-методе требуется знать энергии различных конфигураций базисного кластера и фигур перекрытия. До настоящего времени метод вариации кластеров для непосредственного описания упорядочения нестехиометрических соединений не применялся. Авторы работ [37–40] предложили использовать для описания атомного упорядочения в сильно нестехиометрических соединениях внедрения метод вариации кластеров в сочетании с методом статических концентрационных волн. Этот комбинированный метод известен как метод функционала параметров порядка (OPF) [37, 40–42].

## Литература к главе 8

1. *Ehrenfest P.* Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn, klassifiziert nach den entsprechenden Singularitäten des thermodynamischen Potentials. // Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden. Suppl.B. 1933. V. 20, № 75. P. 628–632; // Proc. Amsterdam Acad. 1933. V. 36. P. 153–157.
2. *Pippard A. B.* The Elements of Classical Thermodynamics. Cambridge: Univ. Press, 1964. 264 pp.
3. *Ландау Л. Д.* К теории фазовых переходов. // Собр. трудов. М.: Наука, 1969. Т. 1, С. 234–261.
4. *Лифшиц Е. М.* К теории фазовых переходов второго рода. // ЖЭТФ. 1941. Т. 11, № 2. С. 255–268.
5. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1. 584 с.
6. *Леванюк А. П.* К теории рассеяния света вблизи точек фазового перехода. // ЖЭТФ. 1959. Т. 36, № 3. С. 810–817.
7. *Гинзбург В. Л.* Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода и микроскопической теории сегнетоэлектриков. // ФТТ. 1960. Т. 2, № 9. С. 2031–2043.
8. *Дзялошинский И. Е.* Термодинамическая теория слабого ферромагнетизма антиферромагнетиков. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32, № 5. С. 1547–1562.



9. Дзялошинский И. Е., Манько В. И. Нелинейные эффекты в антиферромагнетиках. // ЖЭТФ. 1964. Т. 46, № 4. С. 1352–1359.
10. Дзялошинский И. Е. Теория геликоидальных структур в антиферромагнетиках. // ЖЭТФ. 1964. Т. 46, № 4. С. 1420–1438.
11. Инденбом В. Л. К термодинамической теории сегнетоэлектричества. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1960. Т. 24, № 10. С. 1180–1183.
12. Инденбом В. Л. Фазовые переходы без изменения числа атомов в элементарной ячейке кристалла. // Кристаллография. 1960. Т. 5, № 1. С. 115–125.
13. Birman I. L. Simplified theory of symmetry change in second-order phase transitions applications to  $V_3Si$ . // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17, № 24. P. 1216–1219.
14. Гуфан Ю. М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
15. Изюмов Ю. А., Сыромятников В. Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 248 с.
16. Izing E. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. // Ztschr. Phys. 1925. Bd. 31, № 1/4. S. 253–258.
17. Gorsky W. Röntgenographische Untersuchung von Umwandlungen in der Legierung CuAu. // Ztschr. Phys. 1928. Bd. 50, № 1. S. 64–81.
18. Bragg W. L., Williams E. J. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. // Proc. Roy. Soc. London A. 1934. V. 145, № 855. P. 699–730.
19. Williams E. J. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys-III. // Proc. Roy. Soc. London A. 1935. V. 152, № 877. P. 231–252.
20. Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз, 1958. 388 с.
21. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
22. Любарский Г. Я. Теория групп и ее применение в физике. М.: Гостехтеориздат, 1957. 354 с.
23. Fowler R. H., Guggenheim E. A. Statistical Thermodynamics. Cambridge: Univ. Press, 1939. 480 pp.
24. Bethe H. A. Statistical theory of superlattices. // Proc. Roy. Soc. London A. 1935. V. 150, № 871. P. 552–575.
25. Kikuchi R. Theory of cooperative phenomena. // Phys. Rev. 1951. V. 81, № 6. P. 988–1003.
26. Kurata M., Kikuchi R., Watari T. Theory of cooperative phenomena. Detailed discussions of the cluster variation method. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21, № 3. P. 434–448.
27. Вакс В. Г., Зиненко В. И., Шнейдер В. Е. Микроскопические теории структурных фазовых переходов типа порядок–беспорядок в кристаллах. // УФН. 1983. Т. 141, № 4. С. 629–673.
28. Голосов Н. С. Метод вариации кластеров в теории атомного упорядочения. // Изв. ВУЗов. Физика. 1976, № 8. С. 64–82.
29. Hijmans J., de Boer J. Approximation method for order–disorder problem. // Physica. 1955. V. 21, № 6. P. 471–516.
30. Rempel A. A., Gusev A. I. Relation between short-range and long-range order in solid solutions with b.c.c. and f.c.c. structures. // Physica status solidi (b). 1985. V. 130. No 2. P. 413–420.
31. Ремпель А. А., Гусев А. И. Соотношение ближнего и дальнего порядка в упорядочивающихся сплавах. // ФММ. 1985. Т. 60, № 5. С. 847–854.
32. Голосов Н. С., Удодов В. Н. Многокластерное приближение в CV- методе. // Изв. ВУЗов. Физика. 1975, № 12. С. 93–97.



33. *Голосов Н. С., Ушаков А. В.* Модель сплава в статистической теории упорядочения. // ФТТ. 1976. Т. 18, № 5. С. 1262–1268.
34. *Sanchez J. M., de Fontaine D.* The f.c.c Izing model in the cluster variation approximation. // Phys. Rev. B. 1978. V. 17, № 12. P. 2926–2936.
35. *Surda A., Karasova I.* Cluster variation method for lattice gas model. Czechosl. // J. Phys. B. 1983. V. 33, № 12. P. 1289–1302.
36. *Kikuchi R., Brush S. G.* Improvement of the cluster-variation method. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47, № 1. P. 195–203.
37. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Order parameter functional method in the theory of atomic ordering. // Physica status solidi(b). 1985. V. 131, № 1. P. 43–51.
38. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Термодинамическая модель атомного упорядочения. Вывод основных уравнений модели. // ЖФХ. 1986. Т. 60, № 6. С. 1349–1352.
39. *Ремпель А. А., Гусев А. И.* Термодинамическая модель атомного упорядочения. II. Структурный фазовый переход порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде ниобия. // ЖФХ. 1986. Т. 60, № 6. С. 1353–1357.
40. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Calculating the energy parameters for CV and OPF methods. // Physica status solidi(b). 1987. V. 140, № 2. P. 335–346.
41. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. Москва: Наука, 1988. 308 с.
42. *Gusev A. I.* Atomic ordering and the order parameter functional method. // Philosoph. Mag. B. 1989. V. 60, № 3. P. 307–324.

## Глава 9

### МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА

В предыдущей главе было показано, что для описания такого кооперативного явления как атомное упорядочение достаточно эффективным является метод статических концентрационных волн [1], являющийся вариантом приближения среднего поля [2]. Возникающие при упорядочении корреляции можно учесть с помощью метода вариации кластеров [3–9]. Вместе с тем непосредственное применение этих методов для описания равновесного распределения атомов внедрения и структурных вакансий в сильно нестехиометрических соединениях оказывается невозможным. Это связано со следующим. В методе статических концентрационных волн при записи свободной энергии энергетическими параметрами служат фурье-компоненты потенциалов межатомных взаимодействий, определение которых выходит за рамки метода. В связи с этим А.Г. Хачатурян [1] для определения потенциалов межатомных взаимодействий предложил использовать метод псевдопотенциала, применение которого к соединениям переходных металлов разработано недостаточно. Что касается метода вариации кластеров (CV), то при его использовании для правильного не только качественного, но и количественного описания структурных фазовых переходов порядок–беспорядок необходимо выбирать базисную кластерную фигуру, минимальный размер которой ограничен элементарной ячейкой. В сложных решетках, элементарные ячейки которых содержат несколько десятков атомов, описание превращения порядок–беспорядок таким большим кластером сталкивается с непреодолимыми вычислительными трудностями. Кроме того, для количественного применения CV-метода необходимо иметь большое число энергетических параметров.

А.А. Ремпель и А.И. Гусев [10–19] для описания структурных фазовых превращений порядок–беспорядок в твердых растворах замещения  $A_yB_{1-y}$  и в сильно нестехиометрических соединениях внедрения  $MX_y\Box_{1-y}$ , где раствор замещения образуют неметаллические атомы внедрения X и структурные вакансии  $\Box$  (незанятые узлы неметаллической подрешетки), предложили и развили метод функционала параметров порядка (МФПП или OPF). Этот метод позволяет качественно и количественно описывать атомное упорядочение и сочетает в себе особенности метода вариации кластеров, точно учитывающего взаимодействие частиц внутри кластера и их многочастичные корреляции, и метода статических концентрационных волн, дающего возможность детально учесть симметрию решетки.

#### § 9.1. Основные приближения метода

В методе функционала параметров порядка (МФПП), как и в методе вариации кластеров [5], сохраняется представление кристалла как совокупности фигур с различными конфигурациями  $i$ , каждой из которых соответствуют определенные значения вероятности  $P_i^{(s)}$  и энергии  $\varepsilon_i^{(s)}$ . Благодаря этому конфигурационная энергия решетки упорядочивающегося кристалла (внутренняя энергия кристалла)

рассматривается как алгебраическая сумма (8.88) величин  $\lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} \varepsilon_i^{(s)}$ , пропорциональных вероятностям кластеров и фигур перекрытия. Заметим, что при описании упорядочения как изобарического процесса (для твердых тел полагается, что давление  $p = 0$ ) внутренняя энергия, т. е. конфигурационная энергия решетки  $E$ , совпадает с энтальпией кристалла  $H$ .

Трудности, возникающие в методе вариации кластеров при выборе базисной кластерной фигуры, включающей достаточно большое число частиц, в МФПП устраняются путем представления вероятностей любых фигур через параметры дальнего порядка с помощью функции распределения атомов  $n(\mathbf{r})$  в кристаллической решетке. Действительно, в CV-методе независимых переменных (ими являются вероятности кластеров) может быть очень много и их число зависит от размера базисной кластерной фигуры. В МФПП в результате представления вероятностей кластеров с помощью функции распределения число независимых переменных, по которым минимизируется свободная энергия, невелико и совпадает с числом параметров дальнего порядка. Кроме того, МФПП наряду с точным учетом взаимодействия частиц в кластере любого размера позволяет учитывать симметрию решетки упорядоченной фазы и тем самым дальнедействующие корреляции в кристалле.

Важным отличием метода функционала параметров порядка от других микроскопических методов теории атомного упорядочения является возможность учета температурной зависимости энтальпии реального кристалла. Эта возможность появляется вследствие рассмотрения температурной зависимости энергий кластеров  $\varepsilon_i^{(s)}(T)$ . Из общих термодинамических соображений ясно, что в МФПП при учете температурной зависимости энтальпии упорядочивающегося кристалла энтропия является явной функцией не только параметров порядка, но и температуры. В этом случае температурно-зависимую часть энтропии нужно представить через вероятности кластеров в форме, аналогичной представлению энтальпии (конфигурационной энергии) кристалла. Иначе говоря, при учете температурной зависимости энергии кластеров энтропия упорядочивающегося кристалла складывается из двух частей: остаточной (комбинаторной) энтропии  $S_c$  и энтропии  $S(T)$ , в явной форме зависящей от температуры и определяемой как алгебраическая сумма величин  $\lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} S_i^{(s)}(T)$ , где  $S_i^{(s)}(T) = \int_0^T d\varepsilon_i^{(s)}(T)/T = S_{i298}^{(s)} + \int_0^{298} d\varepsilon_i^{(s)}(T)/T$  — энтропия кластера. Если же энергии кластеров рассматриваются как не зависящие от температуры величины, то и энтропия кристалла является функцией только состава и параметров порядка, но не температуры.

Рассмотрим основные положения метода функционала параметров порядка.

Пусть имеется кристалл, состоящий из  $N$  атомов различных сортов  $\nu = \alpha, \beta, \dots, \tau$ ; будем полагать, что атомы размещаются точно в  $N$  узлах решетки Изинга.

Для описания атомного упорядочения в кристалле необходимо вычислить температурные зависимости параметров дальнего порядка  $\{\eta\}$ . В общем случае для системы, находящейся в термодинамическом равновесии, наблюдаемые при данной температуре  $T$  значения параметров дальнего порядка определяются усреднением по каноническому ансамблю:

$$\eta = Z^{-1} \sum_{\mathbf{r}=1}^{N_{\text{st}}} \eta_{\mathbf{r}} \exp(-E_{\mathbf{r}}/k_{\text{B}}T), \quad (9.1)$$

где  $N_{\text{st}} = N! / \prod_{\nu=\alpha}^{\tau} (N - N_{\nu})!$  — количество всех состояний кристалла (количество вариантов различного расположения атомов сорта  $\alpha, \beta, \dots, \tau$  в решетке из  $N$  узлов;

$Z = \sum_{\kappa=1}^{N_{st}} \exp(-E_{\kappa}/k_B T)$  — статистическая сумма;  $E_{\kappa}$  — конфигурационная энергия кристалла в некотором состоянии  $\kappa$ .

Конфигурационная энергия  $E_{\kappa}$  определяется не только энергетическими характеристиками, но и всем набором величин, с помощью которых задается расположение атомов в конкретной модели описания кристалла. Такими величинами могут быть параметры дальнего порядка, параметры ближнего порядка в разных координационных сферах, всевозможные многочастичные корреляции в расположении атомов. В методе функционала параметров порядка конфигурационная энергия  $E_{\kappa}$  кристалла в состоянии  $\kappa$ , соответствующем параметру дальнего порядка  $\eta_{\kappa}$ , определяется, как и в CV-методе, через энергии  $\varepsilon_i^{(s)}$  конечных групп частиц:

$$E_{\kappa} = N \sum_s y^{(s)} \sum_{i \in s} \varepsilon_i^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_{i\kappa}^{(s)}, \quad (9.2)$$

где  $P_{i\kappa}^{(s)}$  — вероятность фигуры  $s$  с конфигурацией  $i$  в кристалле, находящемся в состоянии  $\kappa$ .

Приближение (9.2), используемое для записи конфигурационной энергии кристалла, предпочтительнее аналогичного выражения в методе [1], поскольку позволяет легко учесть энергии как двух-, так и многочастичных взаимодействий. Кроме того, приближение (9.2) позволяет точно учесть энергии и вероятности фигур перекрытия.

Для определения вероятностей  $P_{i\kappa}^{(s)}$  в кристалле, находящемся в состоянии  $\kappa$ , необходимо провести усреднение по решетке. Пусть кристалл описывается некоторой последовательностью особых фигур  $\{s\}$ , определенной согласно [5]. Если  $x^{(s)}$  — величина, показывающая, во сколько раз количество фигур типа  $s$  больше числа узлов в решетке Изинга, то общее число фигур типа  $s$  в решетке с  $N$  узлами равно  $Nx^{(s)}$ , поэтому вероятность  $P_{i\kappa}^{(s)}$  можно представить как среднюю вероятность по всей решетке:

$$P_{i\kappa}^{(s)} = \frac{1}{Nx^{(s)}} \sum_{j=1}^{Nx^{(s)}} P_{ij\kappa}^{(s)}, \quad (9.3)$$

где  $P_{ij\kappa}^{(s)}$  — вероятность образования конфигурации  $i$  фигуры  $s$  на месте  $j$ -й фигуры  $s$ ; суммирование в (9.3) ведется по всем фигурам типа  $s$  в кристалле.

В методе функционала параметров порядка [10–18] вероятности фигур и, следовательно, энергия  $E_{\kappa}$  (9.2) фактически зависят только от значений параметров дальнего порядка, поэтому энергии состояний кристалла, имеющих одинаковые значения параметров дальнего порядка, равны между собой. Число таких состояний (степень вырождения) обозначим  $g\{\eta\}$ . Если перейти от суммирования по всем состояниям  $\kappa$  кристалла к суммированию по состояниям  $\xi$  с различными  $\{\eta\}$ , то уравнение (9.1) можно записать как

$$\eta = Z^{-1} \sum_{\xi} \eta_{\xi} g_{\xi}\{\eta\} \exp(-E_{\xi}\{\eta\}/k_B T). \quad (9.4)$$

Поскольку энтропия состояния  $\xi$  равна

$$S_{\xi}\{\eta\} = -k_B \ln(g_{\xi}\{\eta\}), \quad (9.5)$$

то, определяя степень вырождения через энтропию и подставляя ее в (9.4), получим

$$\eta = Z^{-1} \sum_{\xi} \eta_{\xi} \exp(-F_{\xi}\{\eta\}/k_B T), \quad (9.6)$$

где  $F_{\xi}\{\eta\}$  — неравновесная свободная энергия кристалла, находящегося в состоянии  $\xi$ , характеризуемом совокупностью параметров дальнего порядка  $\{\eta\}$ .

Из статистической физики известно, что в системе из  $N$  частиц разница между средней энергией кристалла и энергией, соответствующей максимальному слагаемому в (9.6), пропорциональна  $1/\sqrt{N}$  [20], т.е. при больших  $N$  функция  $\exp(-F_{\xi}\{\eta\}/k_B T)$  при некотором  $\{\eta\}_{\min}$  имеет острый пик. Следовательно, пренебрегая флуктуациями энергии кристалла, находящегося в равновесии, статистическую сумму и сумму (9.6) можно заменить максимальными слагаемыми, которым соответствуют минимальные значения свободной энергии. Из этого ясно, что наблюдаемые значения параметров дальнего порядка  $\{\eta\}$  соответствуют совокупности параметров дальнего порядка, описывающей состояние кристалла с минимальной свободной энергией, т.е.  $\{\eta\} = \{\eta\}_{\min}$ . Таким образом, вычисление суммы (9.6), т.е. точное решение задачи Изинга, можно заменить минимизацией свободной энергии  $F$  по параметрам, определяющим распределение атомов по кристаллу; в обсуждаемом методе функционала параметров порядка вычисление этой суммы можно заменить минимизацией  $F$  по параметрам дальнего порядка  $\{\eta\}$ . Поскольку любое состояние  $\varkappa$  (или  $\xi$ ) кристалла однозначно характеризуется совокупностью параметров дальнего порядка  $\{\eta\}$ , то в дальнейшем индекс  $\varkappa$  (или  $\xi$ ) при  $P_{i\varkappa}^{(s)}$ ,  $E_{\varkappa}$  и других величинах для упрощения записи будет опущен.

Рассмотрим более детально переход к записи вероятностей кластеров через функцию распределения  $n(\mathbf{r})$ , непосредственно выражаемую, в соответствии с (8.63), (8.64), через параметры дальнего порядка. Изложенный далее метод представления вероятностей кластеров через функцию распределения  $n(\mathbf{r})$  предложен А. А. Ремпельем.

Представим упорядочивающуюся решетку Изинга как совокупность таких фигур (кластеров)  $s$ , которые позволяют учесть все ее  $N$  узлов. Каждая фигура  $s$  имеет одну из  $i \in s$  возможных конфигураций, а каждая конфигурация  $i$  находится в одном из  $\lambda_i^{(s)}$  возможных для нее положений. Общее число фигур  $s$  в решетке равно  $Nx^{(s)}$ .

Совместим начало координат с любым узлом некоторой фигуры  $s$  в кристалле и поставим этой фигуре в соответствие псевдоузел  $\mathbf{r}_{\varphi}^{(s)}$  (рис. 9.1). При этом узлам

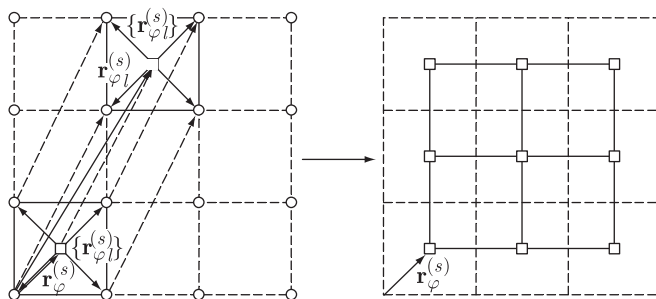


Рис. 9.1. Плоская неупорядоченная решетка и соответствующие ей псевдорешетки при выборе кластера в виде квадрата ( $x^{(s)} = 1$ ), включающего четыре узла:  $\circ$  — узел неупорядоченной решетки,  $\square$  — узел псевдорешетки

рассматриваемой фигуры будет соответствовать определенный набор радиусов-векторов  $\{\mathbf{r}_{\varphi l}^{(s)}\}$ , отсчитанных от псевдоузла  $\mathbf{r}_{\varphi}^{(s)}$ . Транслируя все узлы  $s$  на один и тот же вектор решетки Изинга, получим другую фигуру  $s_j$ . Поставим ей в соответствие псевдоузел с таким радиусом-вектором  $\mathbf{r}_{\varphi j}^{(s)}$ , чтобы отсчитанные от него векторы узлов

фигуры  $s_j$  составили тот же самый набор радиусов-векторов  $\{\mathbf{r}_{\varphi l}^{(s)}\}$ . В этом случае узлы рассматриваемой решетки имеют координаты  $\{\mathbf{r}_{\varphi j}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi l}^{(s)}\}$ . Поскольку различные узлы кристалла связаны между собой векторами трансляции, то координаты псевдоузлов можно представить в виде

$$\mathbf{r}_{\varphi j}^{(s)} = \mathbf{r}_{\varphi}^{(s)} + \sum_{\mu=1}^3 n_{j\mu} \mathbf{a}_{\mu} + \sum_{\mu=1}^{\omega-1} h_{j\mu} \mathbf{u}_{\mu}, \quad (9.7)$$

где  $n_{j\mu}$ ,  $h_{j\mu}$  — целые числа, определяющие трансляции на основные  $\mathbf{a}_{\mu}$  и базисные  $\mathbf{u}_{\mu}$  векторы кристалла;  $\omega$  — число атомов в элементарной ячейке решетки Изинга. Как видно из формулы (9.7), псевдорешетка, образованная псевдоузлами  $\mathbf{r}_{\varphi j}^{(s)}$ , эквивалентна решетке Изинга, смещена относительно нее на вектор  $\mathbf{r}_{\varphi}^{(s)}$  и содержит  $N$  псевдоузлов (рис. 9.1). В общем случае в решетке имеется  $Nx^{(s)}$  фигур типа  $s$ , поэтому всем фигурам  $s$  будет соответствовать  $x^{(s)}$  псевдорешеток; каждая псевдорешетка содержит  $N$  псевдоузлов и смещена относительно решетки Изинга на вектор  $\mathbf{r}_{\varphi}^{(s)}$ , где  $\varphi$  меняется от единицы до  $x^{(s)}$  (рис. 9.2). Напомним, что  $x^{(s)}$  равно числу фигур

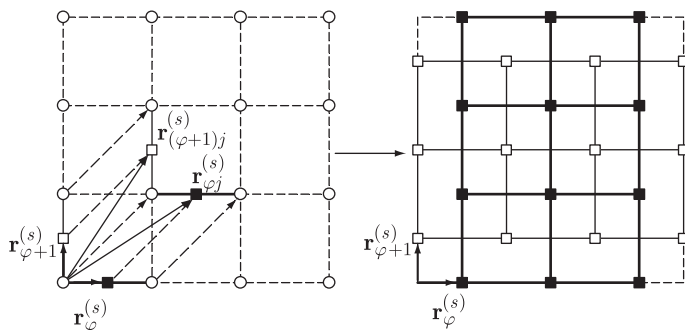


Рис. 9.2. Представление плоской неупорядоченной решетки как совокупности одномерных фигур ( $x^{(s)} = 2$ ), содержащих два узла:  $\circ$  — узел неупорядоченной решетки;  $\square$  и  $\blacksquare$  — псевдоузлы двух псевдорешеток, соответствующих одномерным фигурам, не преобразующимся друг в друга при трансляции на векторы решетки Изинга

$s$ , содержащих общий узел и не преобразующихся друг в друга при трансляции на векторы решетки Изинга.

Вероятность  $P_i^{(s)}$  фигуры  $s$  с  $i$ -конфигурацией можно представить как результат последовательного суммирования и усреднения по псевдоузлам всех  $x^{(s)}$  псевдорешеток с учетом усреднения по  $\lambda_i^{(s)}$  эквивалентным конфигурациям, т. е.

$$P_i^{(s)} = \frac{1}{x^{(s)}} \sum_{\varphi=1}^{x^{(s)}} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{1}{\lambda_i^{(s)}} \sum_{k=1}^{R^{(s)}} c_{ik}(\mathbf{r}_{\varphi j}^{(s)}), \quad (9.8)$$

где  $c_{ik}(\mathbf{r}_{\varphi j}^{(s)})$  — собственное значение обобщенного оператора проектирования  $\hat{P}_{ik}(\mathbf{r}_{\varphi j}^{(s)})$ , равное единице, если псевдоузлу  $\mathbf{r}_{\varphi j}^{(s)}$  соответствует фигура  $s$  с  $i$ -конфигурацией, находящейся в положении  $k$  из  $\lambda_i^{(s)}$  возможных для нее положений; во всех остальных случаях  $c_{ik}(\mathbf{r}_{\varphi j}^{(s)}) = 0$ . Собственные значения обобщенного оператора проектирования можно представить как произведение чисел заполнения

(собственных значений  $\sigma_\nu(\mathbf{r})$  оператора проектирования  $\hat{P}_\nu(\mathbf{r})$ ) узлов  $i$ -конфигурации фигуры  $s$ :

$$c_{ik}(\mathbf{r}_{\varphi j}^{(s)}) = \prod_{l=1}^{R^{(s)}} \sigma_{\nu_{ikl}}(\mathbf{r}_{\varphi j}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi l}^{(s)}), \quad (9.9)$$

где  $R^{(s)}$  — число узлов, входящих в фигуру типа  $s$ ;  $\nu_{ikl}$  — сорт атома, находящегося в узле  $l$  фигуры  $s$  с  $i$ -конфигурацией, занимающей положение  $k$ ;  $\mathbf{r}_{\varphi j}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi l}^{(s)}$  — координаты узла  $l$   $j$ -й фигуры  $s$ , соответствующей псевдоузлу псевдорешетки  $\varphi$ ;  $\sigma_\nu(\mathbf{r}) = 1$ , если в узле с координатами  $\mathbf{r}$  находится атом сорта  $\nu$ , и  $\sigma_\nu(\mathbf{r}) = 0$  в противоположном случае.

Распределение атомов в решетке удобно описывать с помощью функции распределения  $n_\nu(\mathbf{r})$ . При упорядочении решетки Изинга разбивается на  $u$  неэквивалентных подрешеток, которые характеризуются различными вероятностями  $n_\nu(\mathbf{r}_u)$  заполнения их узлов  $\mathbf{r}_u$  атомами сорта  $\nu$  и содержат  $N_u$  узлов каждая. Значение функции распределения на узлах подрешетки  $u$  определяется как среднее значение чисел заполнения, т. е.  $n_\nu(\mathbf{r}_u) = \langle \sigma_\nu(\mathbf{r}_{ju}) \rangle$ .

Любую подрешетку упорядоченного кристалла можно представить как набор примитивных подрешеток, векторы трансляции которых равны основным векторам трансляции упорядоченного кристалла. Количество примитивных подрешеток для данной подрешетки  $u$  упорядоченного кристалла совпадает с кратностью  $g_u$  позиций, занимаемых атомами этой подрешетки. Очевидно, что общее число примитивных подрешеток упорядоченного кристалла равно сумме кратностей  $\sum_u g_u$  кристаллографически неэквивалентных позиций, т. е.  $\Phi$  — числу узлов упорядочивающейся решетки, входящих в элементарную ячейку упорядоченного кристалла. Поскольку все атомы одной и той же подрешетки находятся в кристаллографически эквивалентных позициях, то примитивные подрешетки, на которые разбивается данная подрешетка  $u$ , являются эквивалентными. Это означает, что среднее значение чисел заполнения узлов примитивной подрешетки  $p$  совпадает со значением функции распределения на узлах подрешетки  $u$ , т. е.

$$(1/N_p) \sum_{j_p=1}^{N_p} \sigma_\nu(\mathbf{r}_{j_p}) = n_\nu(\mathbf{r}_u), \quad (9.10)$$

где  $N_p = N/\Phi$  — число атомов в примитивной подрешетке  $p$ .

Псевдорешетка при упорядочении разбивается на  $f = \Phi$  трансляционно неэквивалентных псевдоподрешеток, каждая из которых содержит одинаковое число псевдоузлов  $N_f = N_p$ , обладает трансляционной симметрией упорядоченного кристалла, тождественна примитивным подрешеткам  $p$  упорядоченного кристалла и смещена относительно них на вектор  $\mathbf{r}_\varphi^{(s)}$  (рис. 9.3). Разбиение псевдорешетки на псевдоподрешетки позволяет перейти в уравнении (9.8) от суммирования по псевдоузлам  $j$  псевдорешетки  $\varphi$  к суммированию по псевдоузлам  $j_f$  псевдоподрешеток  $f$ . С учетом этого, а также уравнения (9.9) вероятность  $P_i^{(s)}$  можно представить в виде

$$P_i^{(s)} = \frac{1}{x^{(s)} \lambda_i^{(s)}} \sum_{\varphi=1}^{x^{(s)}} \sum_{k=1}^{\lambda_i^{(s)}} \frac{1}{\Phi} \sum_{f=1}^{\Phi} \frac{1}{N_f} \sum_{j_f=1}^{N_f} \prod_{l=1}^{R^{(s)}} \sigma_{\nu_{ikl}}(\mathbf{r}_{\varphi j_f}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi l}^{(s)}). \quad (9.11)$$

Поскольку псевдоузлы  $\mathbf{r}_{\varphi j_f}^{(s)}$  обладают трансляционной симметрией упорядоченного кристалла и каждому псевдоузлу соответствует некоторая фигура  $s$ , то все ее узлы



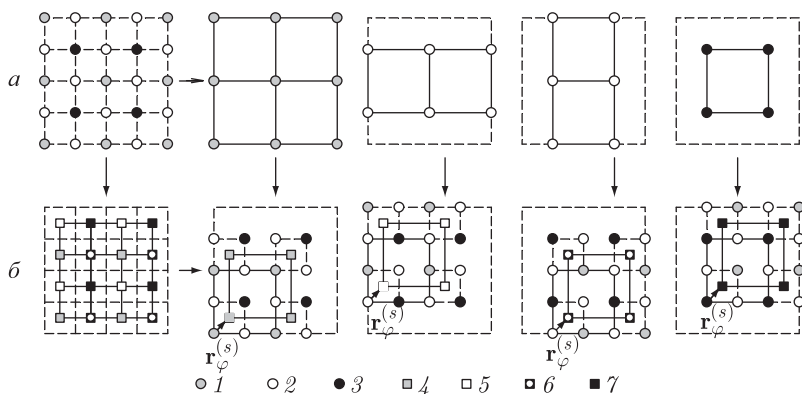


Рис. 9.3. Разбиение решетки и соответствующей ей псевдорешетки при упорядочении: *a* — плоская упорядоченная решетка и ее примитивные подрешетки (1, 2, 3 — узлы первой, второй и третьей подрешеток с кратностями  $g_1 = 1$ ,  $g_2 = 2$  и  $g_3 = 1$ ; вторая подрешетка представляет собой две примитивные подрешетки, смещенные одна относительно другой на вектор неупорядоченной решетки); *б* — плоская упорядоченная псевдорешетка и ее псевдоподрешетки, смещенные на вектор  $\mathbf{r}_\varphi^{(s)}$  относительно примитивных подрешеток плоской упорядоченной решетки (4–7 — узлы псевдоподрешеток)

обладают той же трансляционной симметрией. Отсюда следует, что для данной псевдоподрешетки  $f$  при фиксированных значениях  $\varphi$  и  $l$  векторы  $\mathbf{r}_{\varphi f}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi l}^{(s)} = \mathbf{r}_{\varphi p}^{(s)}$  соответствуют узлам одной и той же примитивной подрешетки  $p$ . Благодаря этому в уравнении (9.11) можно перейти от суммирования по псевдоузлам  $j_f$  псевдоподрешетки  $f$  к суммированию по узлам  $j_p$  примитивной подрешетки  $p$  и, используя приближение среднего поля, заменить среднее от произведения чисел заполнения в (9.11) на произведение средних. В результате, с учетом (9.10), получим выражение, определяющее вероятность  $P_i^{(s)}$  через функцию распределения:

$$P_i^{(s)} = \frac{1}{x^{(s)} \lambda_i^{(s)}} \sum_{\varphi=1}^{x^{(s)}} \sum_{k=1}^{\lambda_i^{(s)}} \frac{1}{\Phi} \sum_{f=1}^{\Phi} \prod_{l=1}^{R^{(s)}} n_{\nu_{ikl}}(\mathbf{r}_{\varphi f}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi l}^{(s)}). \quad (9.12)$$

Выражение (9.12) справедливо для любых  $\mathbf{r}_\varphi^{(s)}$ , однако всегда оказывается более удобным выбрать  $\mathbf{r}_\varphi^{(s)}$  таким образом, чтобы использовать все преимущества, которые дает симметрия упорядоченной фазы. Для этого псевдоузел, соответствующий фигуре  $s$ , необходимо совместить с центром ее симметрии. Тогда, если любая операция точечной группы симметрии упорядоченного кристалла преобразует данный псевдоузел в другой псевдоузел, то сумму по всем  $\Phi$  псевдоузлам, входящим в элементарную ячейку упорядоченного кристалла, можно заменить на сумму по псевдоузлам, находящимся в кристаллографически неэквивалентных позициях. Это позволяет представить вероятность  $P_i^{(s)}$   $i$ -конфигурации фигуры  $s$  в виде

$$P_i^{(s)} = \frac{1}{x^{(s)} \lambda_i^{(s)}} \sum_{\varphi=1}^{x^{(s)}} \frac{1}{\Phi} \sum_{f=1}^M g_f \sum_{k=1}^{\lambda_i^{(s)}} \prod_{l=1}^{R^{(s)}} n_{\nu_{ikl}}(\mathbf{r}_{\varphi f}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi l}^{(s)}), \quad (9.13)$$

где  $M$  — число неэквивалентных позиций псевдоузлов псевдорешетки  $\varphi$ , расположенных в центрах симметрии соответствующих им фигур;  $g_f$  — кратность

неэквивалентных позиций ( $\sum_{f=1}^M g_f = \Phi$ ). Произведение по узлам  $l$  фигуры  $s$  в (9.13) можно разбить на произведения по узлам фигуры  $s$ , занятым атомами одного сорта. Тогда

$$P_i^{(s)} = \frac{1}{x^{(s)} \lambda_i^{(s)}} \sum_{\varphi=1}^{x^{(s)}} \frac{1}{\Phi} \sum_{f=1}^M g_f \sum_{k=1}^{\lambda_i^{(s)}} \prod_{\nu=\alpha}^{\tau} \prod_{l_\nu=0}^{L_\nu^{(s)}} n_\nu(\mathbf{r}_{\varphi f}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi i k l_\nu}^{(s)}), \quad (9.14)$$

где  $\nu = \alpha, \beta, \dots, \tau$  — сорт атомов;  $l_\nu, L_\nu^{(s)}$  — обозначение и число узлов фигуры типа  $s$ , занятых атомами сорта  $\nu$  ( $\sum_{\nu=\alpha}^{\tau} L_\nu^{(s)} = R^{(s)}$ );  $(\mathbf{r}_{\varphi f}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi i k l_\nu}^{(s)})$  — координаты узла  $l_\nu$ , принадлежащего  $i$ -конфигурации фигуры  $s$ , которая находится в положении  $k$  и соответствует неэквивалентным псевдоузлам с радиусом-вектором  $\mathbf{r}_{\varphi f}^{(s)}$ . Легко убедиться, что в отсутствие дальнего порядка, когда  $\eta = 0$  и  $n_\nu(\mathbf{r}) = c_\nu$ , формулы (9.12)–(9.14) описывают вероятности  $P_i^{(s)}$  биномиальным распределением.

Согласно (8.63) и (8.64), функция распределения  $n(\mathbf{r})$  непосредственно зависит от параметров порядка  $\eta$ , поэтому вероятность  $P_i^{(s)}$  (9.14), выраженная через функцию распределения и зависящая от всех значений, которые принимает  $n(\mathbf{r})$  на узлах элементарной ячейки упорядоченного кристалла, является функционалом параметров дальнего порядка.

При учете температурной зависимости энтальпии кристалла энергия решетки определяется выражением (9.2), в котором энергии кластеров  $\varepsilon_i^{(s)}(T)$  являются функциями температуры. Представление вероятностей  $P_i^{(s)}$  неэквивалентных конфигураций различных фигур с помощью уравнения (9.14) позволяет выразить конфигурационную энергию через функцию распределения:

$$E = \frac{N}{\Phi} \sum_s \frac{y^{(s)}}{x^{(s)}} \sum_{i \in s} \varepsilon_i^{(s)}(T) \sum_{\varphi=1}^{x^{(s)}} \sum_{f=1}^M g_f \sum_{k=1}^{\lambda_i^{(s)}} \prod_{\nu=\alpha}^{\tau} \prod_{l_\nu=0}^{L_\nu^{(s)}} n_\nu(\mathbf{r}_{\varphi f}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi i k l_\nu}^{(s)}). \quad (9.15)$$

Для правильного учета далекодействующих корреляций комбинаторную энтропию (остаточную часть энтропии) также следует выразить через функцию распределения

$$S_c = -k_B \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\nu=\alpha}^{\tau} n_\nu(\mathbf{r}) \ln n_\nu(\mathbf{r}), \quad (9.16)$$

где суммирование ведется по всем узлам  $\mathbf{r}$  упорядочивающейся решетки Изинга. При максимальном дальнем порядке, когда  $\eta = 1$ , комбинаторная энтропия  $S_c$ , вычисленная с помощью (9.16), обращается в нуль. Таким образом, функция (9.16) позволяет верно описать зависимость энтропии  $S_c$  от параметра дальнего порядка, поскольку при этом выполняются граничные условия: при  $\eta = 0$  энтропия  $S_c = S_c(y, 0)$  и при  $\eta = 1$  энтропия  $S_c = 0$ . Формула (9.16) эквивалентна формуле (8.94) метода вариации кластеров. Однако нужно заметить, что для получения правильного результата при использовании формулы (8.94) нужно использовать вероятности  $P_i^{(s)}$ , вычисленные без усреднения по уравнениям (9.8), (9.11)–(9.14).

В изобарическом процессе конфигурационная энергия решетки совпадает с энтальпией кристалла, поэтому температурно-зависимая часть энтропии равна  $S(T) = \int_0^T dH/T = \int_0^T dE/T$ ; с использованием выражения (9.15) величину  $S(T)$  можно

представить в виде

$$S(T) = \frac{N}{\Phi} \sum_s \frac{y^{(s)}}{x^{(s)}} \sum_{i \in s} \left[ \int_0^T \frac{d\varepsilon_i^{(s)}(T)}{T} \right] \sum_{\varphi=1}^{x^{(s)}} \sum_{f=1}^M g_f \sum_{k=1}^{\lambda_i^{(s)}} \prod_{\nu=\alpha}^{\tau} \prod_{l_\nu=0}^{L_\nu^{(s)}} n_\nu(\mathbf{r}_{\varphi f}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi i k l_\nu}^{(s)}). \quad (9.17)$$

С учетом выражений (9.15)–(9.17) свободную энергию упорядочивающегося кристалла можно записать в общем виде:

$$F = N \left\{ \frac{1}{\Phi} \sum_s \frac{y^{(s)}}{x^{(s)}} \sum_{i \in s} \left[ \varepsilon_i^{(s)}(T) - T \int_0^T \frac{d\varepsilon_i^{(s)}(T)}{T} \right] \sum_{\varphi=1}^{x^{(s)}} \sum_{f=1}^M g_f \times \right. \\ \left. \times \sum_{k=1}^{\lambda_i^{(s)}} \prod_{\nu=\alpha}^{\tau} \prod_{l_\nu=0}^{L_\nu^{(s)}} n_\nu(\mathbf{r}_{\varphi f}^{(s)} + \mathbf{r}_{\varphi i k l_\nu}^{(s)}) + k_B T \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\nu=\alpha}^{\tau} n_\nu(\mathbf{r}) \ln n_\nu(\mathbf{r}) \right\}. \quad (9.18)$$

Формула (9.18) для свободной энергии кристалла с любой степенью упорядочения является основным соотношением метода функционала параметров порядка. Главной особенностью этого метода является представление вероятностей различных фигур (кластеров) через функцию распределения, что позволяет косвенно учесть дальнедействующие корреляции в кристалле. Учет в явном виде в уравнении (9.18) значений функции распределения, выраженных через параметры дальнего порядка, и последующая минимизация свободной энергии  $F$  кристалла по этим параметрам дают возможность определить основные характеристики фазового перехода порядок–беспорядок: температуру перехода, характер изменения свободной энергии, энтропии, параметра дальнего порядка при переходе и тем самым род фазового перехода. Из изложенного ясно, что в методе функционала параметров порядка последовательно развивается общий способ записи свободной энергии кристалла с произвольной структурой. В этом способе весьма эффективным оказалось рассмотрение псевдорешетки кластерных фигур, которое позволило использовать простой формализм для выражения вероятностей различных конфигураций атомов.

В целом из проведенного рассмотрения следует, что физической основой метода функционала параметров порядка является приближение среднего поля, а по своему формализму этот метод относится к группе кластерных методов, но отличается от них возможностью детального учета симметрии кристалла с любой степенью дальнего порядка.

Практическое использование МФПП возможно в том случае, если известны энергии кластеров  $\varepsilon_i^{(s)}$ , которые можно задать как параметры модели или рассчитать из каких-либо предпосылок. Рассмотрим более подробно предложенный в работе [13] способ расчета энергий  $\varepsilon_i^{(s)}$  из экспериментальных термодинамических данных, характеризующих неупорядоченную фазу.

## § 9.2. Энергии кластеров

Если в методе вариации кластеров переменными величинами, по которым ведется минимизация свободной энергии, являются вероятности, то в МФПП вероятности  $P_i^{(s)}$  в соответствии с (9.13), (9.14) выражаются через функцию распределения  $n(\mathbf{r})$ . Функция распределения непосредственно зависит от параметров дальнего порядка  $\eta$ , поэтому именно они являются переменными в МФПП. Ясно, что в МФПП

число переменных и, следовательно, объем вычислений, связанных с минимизацией свободной энергии, существенно меньше, чем в CV-методе.

Рассмотрим способ расчета энергии различных  $R$ -частичных взаимодействий в кристалле, т. е. энергии различных конфигураций фигуры, включающей в себя  $R$  узлов упорядочивающейся решетки. В основе этого способа лежит представление конфигурационной энергии  $E$  как суммы энергий отдельных конфигураций. Это представление справедливо как в методе вариации кластеров, так и в методе функционала параметров порядка.

В соответствии с (9.18) свободная энергия кристалла, решетка которого при упорядочении разбивается на  $u$  подрешеток, представляется в виде суммы конфигурационной энергии и энтропийного слагаемого. Из уравнения (9.18) ясно, что в МФПП свободная энергия кристалла с любой степенью упорядочения определяется его составом, температурой и параметрами дальнего порядка. В изобарических условиях конфигурационная энергия (9.15) кристалла имеет смысл энтальпии. Энтальпия соединений при 298 К равна энтальпии их образования из элементов, т. е.  $H_{298}^{\circ} \equiv \Delta H_{f298}^{\circ}$  и с учетом температурной зависимости энтальпии  $H(T) = H_{298}^{\circ} + (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}) = \Delta H_{f298}^{\circ} + (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})$ . Это позволяет найти энергии  $\varepsilon_i^{(s)}(T)$ , если для какого-либо состояния кристалла известны все вероятности  $P_i^{(s)}$ , энтальпия образования кристалла в данном состоянии и температурная зависимость энтальпии или теплоемкости. Как показано в [13–15], в качестве такого состояния наиболее удобно выбрать неупорядоченное состояние, для которого параметры дальнего порядка  $\eta$  равны нулю, вследствие чего вероятности  $n_{\nu}(\mathbf{r})$  одинаковы для всех узлов  $\mathbf{r}$  и равны  $c_{\nu}$ . С учетом этого легко показать, что свободная энергия неупорядоченного кристалла записывается одинаково в методах функционала параметров порядка и вариации кластеров. Поскольку в обсуждаемой модели для расчета энергий  $\varepsilon_i^{(s)}(T)$  выбрано именно неупорядоченное состояние, то полученная в работах [13, 15] формула энергии кластера одинаково применима в обоих методах. Рассмотрим вывод формулы для определения энергии кластеров, следуя изложению этого вопроса в работах [13, 15].

Для неупорядоченного бинарного твердого раствора замещения  $A_yB_{1-y}$  или неупорядоченного нестехиометрического соединения  $MX_y$ , в котором раствор замещения образуют атомы внедрения и структурные вакансии,  $n_{\nu}(\mathbf{r}) = y$  ( $\nu$  — атомы сорта  $A$  в твердом растворе или атомы внедрения  $X$  в нестехиометрическом соединении). В соответствии с этим в формуле (9.14) исчезает суммирование по эквивалентным конфигурациям  $k$ , кристаллографически неэквивалентным позициям псевдоузлов псевдоподрешеток  $f$  и по псевдоподрешеткам  $\varphi$ . В результате вероятности различных  $i$ -конфигураций в неупорядоченном кристалле определяются биномиальным распределением

$$P_i^{(s)}(y, 0) = P_i^{(s)\text{bin}} = y^{(R^{(s)}-m)}(1-y)^m, \quad (9.19)$$

где  $m$  — число атомов сорта  $B$  (или структурных вакансий в неметаллической подрешетке в случае нестехиометрического соединения  $MX_y$ ) в  $i$ -конфигурации фигуры типа  $s$ .

Согласно (9.19), вероятности  $P_i^{(s)}(y, 0)$  зависят только от состава кристалла, поэтому температурная зависимость энтальпии  $H(y, 0, T)$  неупорядоченного кристалла свидетельствует о температурной зависимости энергий  $\varepsilon_i^{(s)}$  различных конфигураций фигур. С учетом этого, уравнение, связывающее энергии  $\varepsilon_i^{(s)}$  и энтальпию

неупорядоченного кристалла, имеет следующий вид:

$$N \sum_s y^{(s)} \sum_{i \in s} \varepsilon_i^{(s)}(T) \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)}(y, 0) = H(y, 0, T). \quad (9.20)$$

Однако непосредственное решение относительно  $\varepsilon_i^{(s)}(T)$  системы линейных уравнений вида (9.20), записанных для различных составов  $y$ , невозможно. Дело в том, что в МФПП (как и в CV-методе) кристалл описывается последовательностью особых фигур, включающей базисную кластерную фигуру и фигуры перекрытия. Согласно (8.85), вероятности любых подфигур базисной фигуры (в том числе вероятности фигур перекрытия) являются линейными комбинациями вероятностей различных конфигураций базисной фигуры, вследствие чего система уравнений вида (9.20) является неопределенной. Ее решение возможно лишь в том случае, если дополнительно известны соотношения между энергиями фигур разных типов. Это позволяет разделить конфигурационную энергию кристалла на несколько слагаемых, каждое из которых учитывает энергию конфигураций фигуры только одного типа и имеет вид

$$N \sum_{i \in s} \varepsilon_i^{(s)}(T) \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)}(y, 0) = \varkappa^{(s)} H(y, 0, T), \quad (9.21)$$

где  $\varkappa^{(s)}$  — коэффициент, устанавливающий связь между энтальпией и энергией всех фигур данного типа  $s$  с различными конфигурациями. Коэффициенты  $\varkappa^{(s)}$  и  $y^{(s)}$  связаны между собой условием нормировки  $\sum_s \varkappa^{(s)} y^{(s)} = 1$ .

В общем случае систему линейных уравнений вида (9.21) можно решать численно, однако при некоторых предположениях можно найти ее решение в аналитической форме.

Разложим энтальпию  $H(y, 0, T)$  в степенной ряд по составу  $y$ , т. е.

$$H(y, 0, T) = N \sum_{n=0}^{R^{(s)}} y^n H_n(T). \quad (9.22)$$

Будем полагать, что неэквивалентные конфигурации с одинаковым числом  $m$  атомов одного сорта, но с разным их расположением имеют равные энергии  $\varepsilon_{i \in m}^{(s)} = \varepsilon_m^{(s)}$ . Из формулы (9.19) ясно, что в неупорядоченном состоянии вероятности конфигураций  $i \in m$  с одинаковым числом  $m$  атомов одного сорта равны, т. е.  $P_{i \in m}^{(s)} = P_m^{(s)}$ . Мультиплетности  $\lambda_m^{(s)} = \sum_{i \in m} \lambda_i^{(s)}$   $m$ -конфигурации фигуры  $s$  в соответствии с известными комбинаторными соотношениями равны коэффициентам  $C_{R^{(s)}}^m$  биномиального распределения.

Преобразуя уравнение (9.21) с учетом сделанных приближений и подставляя в него уравнения (9.19) и (9.22), получим

$$\sum_{m=0}^{R^{(s)}} \varepsilon_m^{(s)}(T) C_{R^{(s)}}^m y^{(R^{(s)}-m)} (1-y)^m = \varkappa^{(s)} \sum_{n=0}^{R^{(s)}} y^n H_n(T). \quad (9.23)$$

Разложим  $(1-y)^m$  в ряд:

$$(1-y)^m = \sum_{k=0}^m (-1)^k C_m^k y^k. \quad (9.24)$$

С учетом этого разложения уравнение (9.23) примет вид

$$\sum_{m=0}^{R^{(s)}} \sum_{k=0}^m (-1)^k C_{R^{(s)}}^m C_m^k y^{(R^{(s)}-m+k)} \varepsilon_m^{(s)}(T) = \varkappa^{(s)} \sum_{n=0}^{R^{(s)}} y^n H_n(T). \quad (9.25)$$

Суммирование в левой части уравнения (9.25) ведется по строкам треугольной матрицы  $\mathbf{T} = [t_{mk}]$  с элементами  $t_{mk} = (-1)^k C_{R^{(s)}}^m C_m^k y^{(R^{(s)}-m+k)} \varepsilon_m^{(s)}(T)$ . Проведем в левой части уравнения (9.25) группировку слагаемых с одинаковыми степенями  $y$ . Такая группировка соответствует переходу от суммирования по строкам матрицы  $\mathbf{T}$  к суммированию по главной диагонали и параллельным ей линиям, для каждой из которых сумма  $(R^{(s)} - m + k) = n$  есть постоянная величина. В результате группировки получим

$$\sum_{n=0}^{R^{(s)}} y^n \sum_{m=0}^{R^{(s)}} (-1)^{(n-R^{(s)}+m)} C_{R^{(s)}}^m C_m^{R^{(s)}-n} \varepsilon_m^{(s)}(T) = \varkappa^{(s)} \sum_{n=0}^{R^{(s)}} y^n H_n(T). \quad (9.26)$$

Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях  $y$  в левой и правой частях уравнения (9.26), перейдем к системе из  $(R^{(s)} + 1)$  линейных уравнений, записанных для всех значений  $n$  от нуля до  $R^{(s)}$  и имеющих вид

$$\sum_{m=0}^{R^{(s)}} (-1)^{(n-R^{(s)}+m)} C_{R^{(s)}}^m C_m^{R^{(s)}-n} \varepsilon_m^{(s)}(T) = \varkappa^{(s)} H_n(T). \quad (9.27)$$

Поскольку  $C_{R^{(s)}}^m C_m^{R^{(s)}-n} = C_{R^{(s)}}^n C_n^{R^{(s)}-m}$ , то

$$\sum_{m=0}^{R^{(s)}} (-1)^{(n-R^{(s)}+m)} C_n^{R^{(s)}-m} \varepsilon_m^{(s)}(T) = \varkappa^{(s)} H_n(T) / C_{R^{(s)}}^n, \quad (9.28)$$

где  $(-1)^{(n-R^{(s)}+m)} C_n^{R^{(s)}-m} = \mathbf{a}_{nm}$  — элемент треугольной матрицы  $\mathbf{A} = [\mathbf{a}_{nm}]$ . Это позволяет представить систему, состоящую из уравнений (9.28), записанных для всех значений  $n$ , в матричной форме:

$$\mathbf{A} \varepsilon_m^{(s)}(T) = \varkappa^{(s)} H_n(T) / C_{R^{(s)}}^n, \quad (9.29)$$

откуда

$$\varepsilon_m^{(s)}(T) = \varkappa^{(s)} \mathbf{A}^{-1} H_n(T) / C_{R^{(s)}}^n \equiv \varkappa^{(s)} \sum_n \mathbf{a}_{kn}^{-1} H_n(T) / C_{R^{(s)}}^n. \quad (9.30)$$

Для определения элемента  $\mathbf{a}_{kn}^{-1}$  обратной матрицы  $\mathbf{A}^{-1}$  докажем лемму, согласно которой  $\sum_l (-1)^{(l-m)} C_l^m C_k^l = \delta_{mk}$ , где  $C_l^m$ ,  $C_k^l$  — биномиальные коэффициенты;

$$\delta_{mk} = \begin{cases} 1, & \text{если } k = m, \\ 0, & \text{если } k \neq m. \end{cases}$$

Произведение биномиальных коэффициентов преобразуем следующим образом:

$$C_l^m C_k^l = C_k^m C_{k-m}^{l-m}, \quad (9.31)$$

в соответствии с чем

$$\sum_l (-1)^{(l-m)} C_l^m C_k^l = C_k^m \sum_l (-1)^{(l-m)} C_{k-m}^{l-m}. \quad (9.32)$$

Согласно известным комбинаторным соотношениям,

$$\sum_l (-1)^{(l-m)} C_{k-m}^{l-m} = \begin{cases} 1, & \text{если } k = m, \\ 0, & \text{если } k \neq m. \end{cases} \quad (9.33)$$

Поскольку при  $k = m$  коэффициент  $C_k^m = C_m^m = 1$ , то

$$C_k^m \sum_l (-1)^{(l-m)} C_{k-m}^{l-m} = \begin{cases} 1, & \text{если } k = m, \\ 0, & \text{если } k \neq m, \end{cases} \quad (9.34)$$

или

$$C_k^m \sum_l (-1)^{(l-m)} C_{k-m}^{l-m} = \delta_{mk}. \quad (9.35)$$

С учетом равенства (9.32) получим:

$$\sum_l (-1)^{(l-m)} C_l^m C_k^l = \delta_{mk}, \quad (9.36)$$

что и требовалось доказать.

В частном случае при  $k = m$

$$\sum_l (-1)^{(l-m)} C_l^m C_m^l = \delta_{mm}. \quad (9.37)$$

Входящий в уравнение (9.30) элемент  $\mathbf{a}_{kn}^{-1}$  обратной матрицы  $\mathbf{A}^{-1}$  можно найти, используя соотношение (9.37), которое в этом случае нужно записать в виде  $\sum_n (-1)^{(n-R^{(s)}+m)} C_n^{R^{(s)}-m} C_{R^{(s)}-m}^n = \delta_{mm}$  и условие  $\mathbf{A}\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{I}$ . Тогда  $\mathbf{a}_{kn}^{-1} = \sum_n (-1)^{(n-R^{(s)}+m)} C_n^{R^{(s)}-m} \mathbf{a}_{kn}^{-1} = \delta_{km}$ . Отсюда ясно, что при  $k = m$  элемент  $\mathbf{a}_{kn}^{-1} = C_{R^{(s)}-m}^n$ . После подстановки значения  $\mathbf{a}_{kn}^{-1}$  в (9.30) получим

$$\varepsilon_m^{(s)}(T) = \chi^{(s)} \sum_n H_n(T) C_{R^{(s)}-m}^n / C_{R^{(s)}}^n. \quad (9.38)$$

С учетом преобразования  $C_{R^{(s)}-m}^n / C_{R^{(s)}}^n = C_{R^{(s)}-n}^m / C_{R^{(s)}}^m$  окончательное выражение для энергии  $\varepsilon_m^{(s)}$  имеет следующий вид:

$$\varepsilon_m^{(s)}(T) = (\chi^{(s)} / C_{R^{(s)}}^m) \sum_n C_{R^{(s)}-n}^m H_n(T). \quad (9.39)$$

Из (9.39) ясно, что конкретный вид функций для энергии кластеров зависит от числа узлов  $R^{(s)}$  выбранного базисного кластера, степени  $n$  полинома (9.22), описывающего зависимость энтальпии образования  $H(y, 0, T)$  от  $y$ , и от соотношения между энергиями фигур последовательности  $\{s\}$ , которое определяется коэффициентами  $\chi^{(s)}$ .

Рассмотрим как частный пример вычисление энергии кластеров для нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$ . Далее в разделах 9.3 и 9.5 будет показано, что при описании нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  в качестве базисного кластера используется октаэдр из шести узлов ( $R^{(s)} = 6$ ) неметаллической подрешетки с атомом металла в центре. В этом случае последовательность особых фигур  $\{s\}$  включает базисный октаэдрический кластер (фигура типа  $c$ ) и фигуры перекрытия — связь (фигура типа  $b$  — два соседних узла октаэдра) и узел (фигура типа  $a$ ), причем для нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  коэффициенты  $\chi^{(a)} = \chi^{(b)} = 0$  и  $\chi^{(c)} = 1$ . Пусть полином (9.22) имеет шестую степень, т.е.  $n = 6$ . С учетом значений  $R^{(s)}$ ,



$\varkappa^{(s)}$  и  $n$ , по формуле (9.39) найдем энергии октаэдрических кластеров, содержащих от  $m = 0$  до  $m = 6$  вакантных узлов:

$$\begin{aligned}\varepsilon_0^{(c)} &= H_0(T) + H_1(T) + H_2(T) + H_3(T) + H_4(T) + H_5(T) + H_6(T), \\ \varepsilon_1^{(c)} &= H_0(T) + \frac{5}{6}H_1(T) + \frac{4}{6}H_2(T) + \frac{3}{6}H_3(T) + \frac{2}{6}H_4(T) + \frac{1}{6}H_5(T), \\ \varepsilon_2^{(c)} &= H_0(T) + \frac{10}{15}H_1(T) + \frac{6}{15}H_2(T) + \frac{3}{15}H_3(T) + \frac{1}{15}H_4(T), \\ \varepsilon_3^{(c)} &= H_0(T) + \frac{10}{20}H_1(T) + \frac{4}{20}H_2(T) + \frac{1}{20}H_3(T), \\ \varepsilon_4^{(c)} &= H_0(T) + \frac{5}{15}H_1(T) + \frac{1}{15}H_2(T), \\ \varepsilon_5^{(c)} &= H_0(T) + \frac{1}{6}H_1(T), \\ \varepsilon_6^{(c)} &= H_0(T).\end{aligned}\tag{9.40}$$

Как видно, использование биномиального приближения позволяет достаточно просто выразить энергии кластеров через коэффициенты полинома (9.22), описывающего зависимость энтальпии образования  $H(y, 0, T)$  от относительного содержания атомов внедрения  $y$ .

В МФПП энтропия упорядоченного кристалла складывается из двух частей: комбинаторной энтропии  $S_c$  и энтропии  $S(T)$ , в явной форме зависящей от температуры. Поскольку энтальпия  $H(T)$  определена через стандартное значение энтальпии  $H_{298}$  при 298 К и изменение энтальпии с температурой ( $H_T - H_{298}$ ), то для сохранения единства записи энтропию  $S(T)$  следует представить через стандартное значение  $S_{298}$  и температурную часть  $S(T)$ :

$$S(T) = S_{298} + \int_{298}^T d(H_T - H_{298})/T.\tag{9.41}$$

Легко показать, что для неупорядоченного соединения уравнение (9.17) приобретает следующий вид:

$$N \sum_s y^{(s)} \sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)}(y, 0) S_i^{(s)}(T) = S(y, 0, T).\tag{9.42}$$

Раскладывая энтропию неупорядоченного соединения в степенной ряд, аналогичный (9.22),

$$S(y, 0, T) = N \sum_n^{R^{(s)}} y^n S_n(T),\tag{9.43}$$

где  $S_n(T) = S_{n298} + \int_{298}^T dH_n(T)/T$ , и проводя такие же преобразования, как при выводе выражения для энергии кластеров, получим:

$$S_m^{(s)}(T) = (\varkappa^{(s)} / C_{R^{(s)}}^m) \sum_n C_{R^{(s)}-n}^m S_n(T),\tag{9.44}$$

т. е.

$$S_m^{(s)}(T) = S_{m298}^{(s)} + \int_{298}^T d\varepsilon_m^{(s)}(T)/T.\tag{9.45}$$

Таким образом, получены аналитическая формула для расчета энергии кластеров через коэффициенты полинома, аппроксимирующего концентрационную зависимость энтальпии неупорядоченного кристалла, и аналогичная формула для расчета

энтропии кластеров. Рассмотренный способ расчета энергии кластеров, в отличие от имеющихся трудоемких и приближенных методов, позволяет достаточно просто вычислить абсолютные значения энергии кластеров с учетом ее температурной зависимости. Использование значений энергий, найденных по предложенному способу, позволяет с большой точностью определять абсолютные значения температур превращения порядок–беспорядок. Применение этого способа для расчета фазовых диаграмм не требует согласования с экспериментальными фазовыми диаграммами при помощи энергетических параметров.

### § 9.3. Выбор базисной кластерной фигуры

Для описания с помощью МФПП атомного упорядочения в сильно нестехиометрических соединениях внедрения необходимо выбрать базисную кластерную фигуру, найти фигуры перекрытия и в результате определить последовательность особых фигур  $\{s\}$ .

Особенность строения сильно нестехиометрических соединений со структурой  $B1$  состоит в наличии металлической и неметаллической ГЦК подрешеток, смещенных одна относительно другой. В нестехиометрических соединениях с такой структурой первая координационная сфера любого атома металла образована шестью узлами неметаллической подрешетки, каждый из которых может быть вакантен или занят атомом внедрения. Если не учитывать атомных смещений, то шесть узлов неметаллической подрешетки образуют правильный октаэдр с атомом металла в центре. Выбор такого октаэдрического кластера как базисной фигуры позволяет учесть наиболее важные для нестехиометрических соединений межатомные взаимодействия металл–неметалл и многочастичные корреляции в первой координационной сфере атома металла. Кроме того, выбор октаэдра в качестве базисной кластерной фигуры дает возможность учесть все без исключения узлы кристаллической решетки, так как каждый узел решетки принадлежит как минимум одному октаэдру.

В МФПП к базисной кластерной фигуре предъявляются те же требования, что и в методе вариации кластеров. В частности, базисная фигура должна быть «закрытой», т. е. не содержать отдельно связанных узлов. Для проверки выполнения этого условия нужно найти последовательность фигур перекрытия. В решетке со структурой  $B1$  первым поколением фигур перекрытия являются ребра октаэдра, объединяющие два ближайших узла неметаллической подрешетки, т. е. парные связи. Фигурами перекрытия связей служат узлы неметаллической подрешетки. Таким образом, в обсуждаемом случае последовательность особых фигур  $\{s\}$  включает три фигуры: узел неметаллической подрешетки (фигура типа  $a$ ); связь между соседними узлами неметаллической подрешетки, находящимися на расстоянии, равном ребру октаэдра (фигура типа  $b$ ); октаэдр из шести узлов неметаллической подрешетки с атомом металла в центре (фигура типа  $c$ ). Октаэдр удовлетворяет определению [5] «закрытой» фигуры, поскольку любой из шести узлов октаэдра является его вершиной и принадлежит одновременно четырем ребрам-связям, т. е. более чем одной особой фигуре  $b$ .

Во избежание переучета узлов решетки из-за перекрытия фигур (например, каждый узел неметаллической подрешетки одновременно входит в шесть смежных октаэдров и двенадцать связей) необходимо определить коэффициенты переоценки  $y^{(s)}$ . Для этого нужно решить систему линейных уравнений вида (8.84), записанных

для выбранной последовательности фигур  $\{s\}$ :

$$\begin{aligned} u^{(a)(a)}y^{(a)} + u^{(a)(b)}y^{(b)} + u^{(a)(c)}y^{(c)} &= x^{(a)}, \\ u^{(b)(a)}y^{(a)} + u^{(b)(b)}y^{(b)} + u^{(b)(c)}y^{(c)} &= x^{(b)}, \\ u^{(c)(a)}y^{(a)} + u^{(c)(b)}y^{(b)} + u^{(c)(c)}y^{(c)} &= x^{(c)}. \end{aligned} \quad (9.46)$$

Необходимые для решения элементы матрицы  $|u^{(m)(s)}|$ , устанавливающие связь между особыми фигурами последовательности  $\{s\}$ , и коэффициенты  $x^{(m)}$ , а также рассчитанные на их основе коэффициенты  $y^{(s)}$  для решетки типа *B1* приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1. Элементы матрицы  $|u^{(m)(s)}|$  и коэффициенты переоценки  $y^{(s)}$  для решетки со структурой *B1* при выборе базисного кластера в виде октаэдра

Фигура $m$	Фигура $s$			$x^{(m)}$
	$a$	$b$	$c$	
$a$	1	2	6	1
$b$	0	1	12	6
$c$	0	0	1	1
$y^{(s)}$	7	−6	1	

Коэффициент  $x^{(m)}$  показывает, во сколько раз количество фигур типа  $m$  больше количества узлов  $N$  решетки Изинга. Коэффициент  $x^{(m)}$  равен числу фигур типа  $m$ , одновременно содержащих любой произвольно выбранный узел рассматриваемой решетки, деленному на число узлов в фигуре типа  $m$ .

Узлы одной и той же фигуры могут быть заняты атомами или быть вакантными, поэтому каждой фигуре выбранной последовательности  $\{s\}$  соответствует несколько вариантов взаимного расположения занятых и вакантных узлов, т.е. несколько различных  $i$ -конфигураций с вероятностями  $P_i^{(s)}$ . Для фигуры  $a$  (узел) возможны две неэквивалентные конфигурации — узел, занятый атомом X (вероятность конфигурации  $P_0^{(a)}$ ) и вакантный узел (вероятность конфигурации  $P_1^{(a)}$ ). Вероятности  $P_0^{(b)}$ ,  $P_1^{(b)}$  и  $P_2^{(b)}$  соответствуют фигуре  $b$  (связь) со следующими конфигурациями: X–X, X–□ и □–□. Для базисной кластерной фигуры в виде октаэдра возможны десять неэквивалентных конфигураций — комплектный кластер (все шесть узлов заняты атомами), кластер с одной вакансией и т.д. вплоть до полностью дефектного кластера (все шесть узлов вакантны), которым соответствуют вероятности от  $P_0^{(c)}$  до  $P_9^{(c)}$ . Все неэквивалентные конфигурации выбранной последовательности  $\{s\} = \{a, b, c\}$  показаны на рис. 9.4.

Помимо неэквивалентных конфигураций имеются эквивалентные. Эквивалентными конфигурациями являются конфигурации, совпадающие друг с другом под действием операций симметрии точечной группы, соответствующей неупорядоченной решетке; в данном случае под действием операций симметрии точечной группы  $m\bar{3}m$ . Например, эквивалентны конфигурации X–□ и □–X. Мультиплетности  $\lambda_i^{(s)}$  рассчитываются по уравнению

$$\lambda_i^{(s)} = n(G_0^{(s)})/n(G_i^{(s)}), \quad (9.47)$$

где  $n(G)$  — порядок группы  $G$ . Значения мультиплетностей  $\lambda_i^{(s)}$  всех конфигураций выбранной последовательности фигур приведены в табл. 9.2.

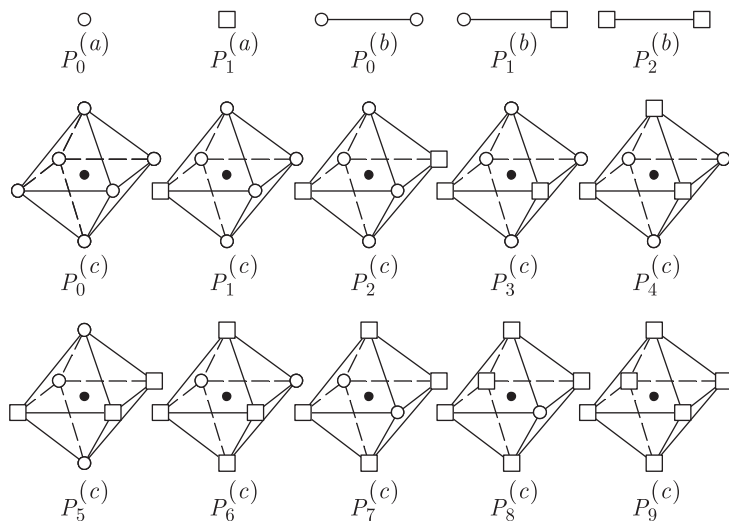


Рис. 9.4. Неэквивалентные конфигурации фигур  $a$  (узел),  $b$  (связь) и  $c$  (октаэдр) последовательности  $\{s\}$ , необходимой для описания сильно нестехиометрических соединений внедрения  $\text{MX}_y$  с базисной структурой  $B1$ :  $\circ$  — атом внедрения,  $\square$  — вакансии,  $\bullet$  — атом металла

Таблица 9.2. Мультиплетности  $\lambda_i^{(s)}$   $i$ -конфигураций фигур  $s$ , входящих в последовательность  $\{s\}$  особых фигур, используемую для описания решетки со структурой  $B1$

Тип фигуры $s$	$i$									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$a$	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—
$b$	1	2	1	—	—	—	—	—	—	—
$c$	1	6	3	12	8	12	12	3	6	1

## § 9.4. Вероятности кластеров и подфигур

Необходимое условие применения МФПП — правильное представление вероятностей различных конфигураций фигур последовательности  $\{s\}$  через функцию распределения  $n(\mathbf{r})$  или, точнее, через те значения функции  $n(\mathbf{r})$ , которые она принимает на узлах рассматриваемой фигуры с данной конфигурацией.

В общем случае функция распределения принимает несколько значений. Для бинарного твердого раствора замещения  $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$  или нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  эти значения можно представить в следующем виде:

$$n_j = y + \sum_s \mu_{js} \eta_s, \quad (9.48)$$

где  $s$  — номер параметра порядка, совпадающий с номером звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$ ;  $\mu_{js}$  — численный коэффициент, стоящий перед  $\eta_s$  в формулах, определяющих значения функций распределения (см. табл. 5.1–5.11, 5.13, 5.14, 5.16–5.21).

Каждую структуру можно охарактеризовать совокупностью значений соответствующей функции распределения и величинами  $K_j$  — относительными долями узлов упорядоченной решетки, на которых данная функция распределения принимает

значение  $n_j$ . Для любой функции распределения, принимающей  $u$  значений, величины  $K_j$  подчиняются обычному условию нормировки  $\sum_{j=1}^u K_j = 1$  и условию нормировки на состав

$$\sum_{j=1}^u K_j n_j = y. \quad (9.49)$$

В методе функционала параметров порядка [15] показано, что вероятности  $P_i^{(s)}$  определяются как средние по вероятностям  $P_{if}^{(s)}$  кристаллографически неэквивалентных фигур  $f$ , соответствующих кристаллографически неэквивалентным псевдоузлам:

$$P_i^{(s)} = (1/\Phi) \sum_{f=1}^M g_f P_{if}^{(s)}. \quad (9.50)$$

Пусть  $K_{jf}$  — доля узлов  $f$ , на которых функция распределения принимает значение  $n_j$ . Из определения  $K_{jf}$  следует условие нормировки  $\sum_{j=1}^u K_{jf} = 1$  и равенство, связывающее  $K_{jf}$  и  $K_j$ :

$$K_j = (1/\Phi) \sum_{f=1}^M g_f K_{jf}. \quad (9.51)$$

С учетом уравнений (9.49) и (9.51) можно легко получить еще одно полезное соотношение,

$$\sum_{j=1}^u \mu_{js} K_j = 0, \quad (9.52)$$

позволяющее быстро убедиться в правильности найденных значений функции распределения.

Рассмотрим практическое определение вероятности  $P_i^{(s)}$  некоторой конфигурации базисного кластера на примере обсуждаемых сверхструктур сильно нестехиометрических карбидов.

При упорядочении в карбидах перераспределяются атомы углерода и вакансии. Для фигур в виде октаэдра коэффициент  $x^{(c)} = 1$  (см. табл. 9.1), поэтому фигурам типа  $c$  соответствует одна псевдорешетка и в формулах (9.12)–(9.14) суммирование по псевдорешеткам  $\varphi$  снимается. Если псевдоузлы, соответствующие октаэдрическим конфигурациям, совместить с атомами металла, которые находятся в центрах симметрии октаэдров, то суммирование по всем  $\Phi$  псевдоузлам элементарной ячейки упорядоченного кристалла можно заменить суммированием по псевдоузлам, которые совпадают с атомами металла, занимающими кристаллографически неэквивалентные позиции. Типы неэквивалентных позиций атомов металла и их кратность  $g_f$  для различных сверхструктур твердых растворов (сплавов) и нестехиометрических соединений приведены в табл. 5.1–5.11, 5.13, 5.14, 5.16–5.21. Распределение узлов по подрешеткам упорядоченного кристалла находится с помощью соответствующей функции распределения. Распределения узлов по подрешеткам и значения функций распределения на этих узлах приведены в тех же таблицах.

Например, в моноклинной упорядоченной структуре  $M_6X_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ) имеются две неэквивалентные позиции атомов металла с кратностями 4 и 8 (см. табл. 5.11). Соответствующие этим позициям распределения узлов неметаллической подрешетки, образующих первую и третью координационные сферы атомов металла (вторая координационная сфера образована металлическими атомами), показана на рис. 9.5.

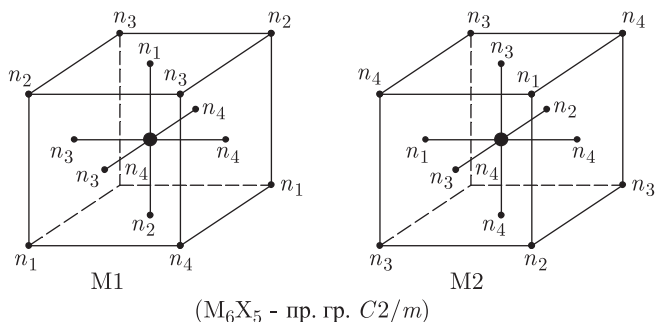


Рис. 9.5. Значения функции распределения (5.72) на узлах неметаллической подрешетки, образующих первую и третью координационные сферы атомов металла, занимающих кристаллографически неэквивалентные позиции в моноклинной (пр. гр. C2/m) сверхструктуре M<sub>6</sub>X<sub>5</sub> (нумерация атомов металла согласно табл. 5.11)

Октаэдрический кластер включает шесть узлов первой координационной сферы, а элементарная ячейка сверхструктуры M<sub>6</sub>X<sub>5</sub> (пр. гр. C2/m) содержит двенадцать псевдоузлов, соответствующих фигурам типа *c* (октаэдрам). В качестве примера определим вероятность  $P_2^{(c)}$  кластера с двумя вакансиями (см. рис. 9.4) в этой сверхструктуре. Сверхструктура M<sub>6</sub>X<sub>5</sub> (пр. гр. C2/m) в самом общем случае описывается тремя параметрами дальнего порядка  $\eta_9$ ,  $\eta_4$  и  $\eta_3$ . При разных значениях параметров  $\eta$  функция распределения  $n(\mathbf{r})$  (5.72) принимает четыре значения (табл. 5.11), непосредственно зависящие от  $\eta_9$ ,  $\eta_4$  и  $\eta_3$ . Распределение вакансий описывается функцией  $n_{\square}(\mathbf{r}) = 1 - n(\mathbf{r})$ . С учетом значений  $n(\mathbf{r})$  (табл. 5.11) и  $\lambda_2^{(c)} = 3$  (табл. 9.2) по формуле (9.14) вероятность  $P_2^{(c)}$  будет равна

$$\begin{aligned}
 P_2^{(c)} &= \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{12} \cdot \{4[(1 - n_1)(1 - n_2)n_3^2n_4^2 + 2(1 - n_3)(1 - n_4)n_1n_2n_3n_4] + \\
 &+ 8[(1 - n_1)(1 - n_4)n_2n_3^2n_4 + (1 - n_2)(1 - n_3)n_1n_3n_4^2 + (1 - n_3)(1 - n_4)n_1n_2n_3n_4]\} = \\
 &= \frac{1}{9} \cdot [(1 - n_1)(1 - n_2)n_3^2n_4^2 + 2(1 - n_1)(1 - n_4)n_2n_3^2n_4 + 2(1 - n_2)(1 - n_3)n_1n_3n_4^2 + \\
 &+ 4(1 - n_3)(1 - n_4)n_1n_2n_3n_4]. \quad (9.53)
 \end{aligned}$$

Вероятность  $P_i^{(c)}$  любой другой октаэдрической конфигурации упорядоченных фаз сильно нестехиометрических срединений можно определить аналогично.

Часто бывает необходимо определить вероятность конфигурации фигуры, которая по размеру меньше, чем базисный кластер. Такая задача была решена комбинаторным методом в работе [13]. Способ решения предложен А. А. Ремпелем.

Рассмотрим упорядочивающееся нестехиометрическое соединений MX<sub>y</sub>. Выберем для описания кристалла фигуру типа *s*, включающую  $R^{(s)}$  узлов упорядочивающейся решетки. Любая фигура, образованная *n* узлами фигуры  $s$  ( $n < R^{(s)}$ ), является ее *n*-подфигурой. Наименьшая возможная подфигура — узел ( $n = 1$ ); следующая подфигура — пара узлов ( $n = 2$ ) и т. д. Отметим, что узлы фигуры *s* могут быть расположены друг относительно друга в различных координационных сферах. По этой причине *n*-подфигура может иметь различную геометрическую форму или (при одинаковой геометрической форме) различные размеры. Общее число всех конфигураций данной *n*-подфигуры (с учетом всех возможных для нее геометрических форм) в фигуре *s* равно числу сочетаний из  $R^{(s)}$  узлов по *n* узлов, т. е.  $N^{(n)}(s) = C_{R^{(s)}}^n$ .

Поскольку каждая конфигурация  $n$ -подфигуры входит в одну или несколько конфигураций фигуры  $s$ , то вероятность  $P_g^{(n)}$  некоторой  $g$ -конфигурации  $n$ -подфигуры можно выразить через вероятности  $P_i^{(s)}$  различных  $i$ -конфигураций фигуры  $s$  с помощью постоянных соотношений (8.85).

С учетом (8.85) для  $n$ -подфигуры сумма вероятностей всех конфигураций  $g \in h$  с одинаковым числом вакансий, равным  $h$ , определяется выражением

$$\sum_{g \in h} \lambda_g^{(n)} P_g^{(n)(s)} = \sum_{g \in h} \sum_{i \in s} k_{gi}^{(n)(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)}. \quad (9.54)$$

Правую часть выражения (9.54) можно преобразовать, изменяя порядок суммирования:

$$\sum_{g \in h} \sum_{i \in s} k_{gi}^{(n)(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} = \sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} \sum_{g \in h} k_{gi}^{(n)(s)} = \sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} k_{hi}^{(n)(s)}. \quad (9.55)$$

Коэффициент  $k_{hi}^{(n)(s)} = N_{hi}^{(n)(s)} / N^{(n)(s)}$  есть относительная доля  $h$ -конфигураций  $n$ -подфигуры среди всех ее конфигураций, входящих в  $i$ -конфигурацию фигуры  $s$ . К  $h$ -конфигурациям  $n$ -подфигуры относятся все ее конфигурации, содержащие  $h$  вакансий, независимо от взаимного расположения занятых и вакантных узлов. Общее число  $N_{hi}^{(n)(s)}$  таких  $h$ -конфигураций в  $i$ -конфигурации фигуры  $s$  для всех  $i \in m$  зависит только от  $m$  — числа вакансий в  $i$ -конфигурации фигуры  $s$ . Отсюда следует, что для всех конфигураций  $i \in m$  фигуры  $s$  выполняются равенства  $N_{hi}^{(n)(s)} = N_{hm}^{(n)(s)}$  и  $k_{hi}^{(n)(s)} = k_{hm}^{(n)(s)}$ . С учетом последнего равенства разобьем сумму по  $i \in s$  в (9.55) на суммы по конфигурациям  $i \in m$ :

$$\sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} k_{hi}^{(n)(s)} = \sum_{m=0}^{R^{(s)}} \sum_{i \in m} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} k_{hm}^{(n)(s)} = \sum_{m=0}^{R^{(s)}} k_{hm}^{(n)(s)} \sum_{i \in m} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)}. \quad (9.56)$$

Величина  $N_{hm}^{(n)(s)}$  равна произведению числа сочетаний из  $(R^{(s)} - m)$  заполненных узлов  $i$ -конфигурации фигуры  $s$  по  $(n - h)$  заполненных узлов на число сочетаний из  $m$  вакансий  $i$ -конфигурации фигуры  $s$  по  $h$ , т.е.  $N_{hm}^{(n)(s)} = C_{R^{(s)}-m}^{n-h} C_m^h$ . С учетом всех сделанных преобразований выражение (9.54) можно записать в виде

$$\sum_{g \in h} \lambda_g^{(n)} P_g^{(n)(s)} = \sum_{m=0}^{R^{(s)}} (C_{R^{(s)}-m}^{n-h} C_m^h / C_{R^{(s)}}^n) \sum_{i \in m} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)}. \quad (9.57)$$

Поскольку  $\sum_{g \in h} \lambda_g^{(n)} P_g^{(n)(s)} = C_n^h P_h^{(n)(s)}$ , то вероятность любой подфигуры можно найти по формуле

$$C_n^h P_h^{(n)(s)} = \sum_{m=0}^{R^{(s)}} (C_{R^{(s)}-m}^{n-h} C_m^h / C_{R^{(s)}}^n) \sum_{i \in m} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)}. \quad (9.58)$$

В частном случае при  $h = 0$ , с учетом  $C_{R^{(s)}-m}^n / C_{R^{(s)}}^n = C_{R^{(s)}-n}^m / C_{R^{(s)}}^m$ , получим формулу для вычисления вероятности комплектной (не содержащей вакансий)  $n$ -подфигуры фигуры  $s$ :

$$P_0^{(n)(s)} = \sum_{m=0}^{R^{(s)}} (C_{R^{(s)}-n}^m / C_{R^{(s)}}^m) \sum_{i \in m} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)}. \quad (9.59)$$



При  $n = 0$  формула (9.59) сводится к обычному условию нормировки вероятностей:

$$P_0^{(0)} = P_0^{(0)(s)} = \sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} \equiv 1. \quad (9.60)$$

При  $n = 1$  найдем вероятность узла, занятого атомом, т.е. получим второе условие нормировки, связывающее вероятности  $P_i^{(s)}$  с составом кристалла. Для соединения  $\text{MX}_y$  вероятность  $P_0^{(1)} = y$ . Учитывая, что  $C_{R^{(s)}-1}^m = C_{R^{(s)}}^m [(R^{(s)} - m)/R^{(s)}]$ , где  $(R^{(s)} - m)/R^{(s)}$  — относительная доля узлов конфигурации  $i \in m$  фигуры  $s$ , занятых атомами внедрения, получаем, что

$$P_0^{(1)} = P_0^{(1)(s)} = \sum_{i \in s} [(R^{(s)} - m)/R^{(s)}] \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} \equiv y. \quad (9.61)$$

## § 9.5. Условия минимума свободной энергии

**Преобразование свободной энергии.** В упорядоченных структурах вероятности  $P_i^{(s)}$  различных конфигураций базисной кластерной фигуры описываются простыми, но громоздкими и не всегда удобными для практического использования выражениями. При некоторых приближениях можно преобразовать свободную энергию кристалла с любой степенью порядка к такому виду, когда необходимость в определении вероятностей  $P_i^{(s)}$  многих кластеров отпадает.

С учетом температурной зависимости энергий  $\varepsilon_i^{(s)}(T)$  свободная энергия кристалла с любой степенью упорядочения, выраженная через вероятности  $P_i^{(s)}$ , равна

$$F = N \left\{ \sum_s y^{(s)} \sum_{i \in s} [\varepsilon_i^{(s)}(T) - TS_i^{(s)}(T)] \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} - TS_c \right\}. \quad (9.62)$$

Разобьем сумму по  $i \in s$  в (9.62) на суммы по  $i \in m$ ; тогда в приближении равенства энергий  $\varepsilon_{i \in m}^{(s)} = \varepsilon_m^{(s)}$  и энтропий  $S_{i \in m}^{(s)} = S_m^{(s)}$  получим

$$F = N \left\{ \sum_s y^{(s)} \sum_{m=0}^{R^{(s)}} [\varepsilon_m^{(s)}(T) - TS_m^{(s)}(T)] \sum_{i \in m} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} - TS_c \right\}. \quad (9.63)$$

В разделе 9.2 показано, что при разложении энтальпии неупорядоченного кристалла в степенной ряд (9.22) энергии кластеров  $\varepsilon_m^{(s)}$  можно найти в аналитическом виде (9.39). Аналогичное выражение (9.44) было получено для энтропии кластеров. После подстановки (9.39) и (9.44) в (9.63) и замены  $F_n(T) = H_n(T) - TS_n(T)$  получим

$$F = N \left[ \sum_s \chi^{(s)} y^{(s)} \sum_{n=0}^{R^{(s)}} F_n(T) \sum_{m=0}^{R^{(s)}} (C_{R^{(s)}-n}^m / C_{R^{(s)}}^m) \sum_{i \in m} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} - TS_c \right]. \quad (9.64)$$

С учетом (9.59) свободную энергию (9.64) можно представить в виде

$$F = N \left[ \sum_s \chi^{(s)} y^{(s)} \sum_{n=0}^{R^{(s)}} F_n(T) P_0^{(n)(s)} - TS_c \right]. \quad (9.65)$$

Согласно (9.60) и (9.61), вероятности  $P_0^{(0)} = 1$  и  $P_0^{(1)} = y$ , поэтому свободную энергию можно записать следующим образом:

$$F = N \left\{ \sum_s \mathcal{K}^{(s)} y^{(s)} [F_0(T) + y F_1(T) + \sum_{n \geq 2} F_n(T) P_0^{(n)(s)}] - T S_c \right\}. \quad (9.66)$$

При  $\eta = 0$  вероятность  $P_0^{(n)(s)} \equiv y^n$ . С учетом этого и условия нормировки  $\sum_s \mathcal{K}^{(s)} y^{(s)} = 1$  (см. п. 9.2) свободная энергия  $F(y, 0, T)$  неупорядоченного ( $\eta = 0$ ) кристалла имеет вид

$$F(y, 0, T) = N \left[ \sum_n y^n F_n(T) - T S_c(y, 0) \right]. \quad (9.67)$$

Слагаемые  $F_0(T)$  и  $y F_1(T)$  не зависят от степени порядка в кристалле, поэтому разность свободных энергий упорядоченной и неупорядоченной фаз,  $\Delta F = F(y, \eta, T) - F(y, 0, T)$ , равна

$$\Delta F = N \left\{ \sum_s \mathcal{K}^{(s)} y^{(s)} \sum_{n \geq 2} \left[ P_0^{(n)(s)}(y, \eta) - P_0^{(n)(s)}(y, 0) \right] F_n(T) - T [S_c(y, \eta) - S_c(y, 0)] \right\}, \quad (9.68)$$

где  $S_c(y, \eta)$  и  $S_c(y, 0)$  — комбинаторная энтропия (9.16) упорядоченного и неупорядоченного кристалла, соответственно;  $P_0^{(n)(s)}(y, 0) \equiv y^n$ .

Из уравнения (9.68) следует, что разность  $\Delta F$  не зависит от коэффициентов  $H_0(T)$ ,  $H_1(T)$ ,  $S_0(T)$  и  $S_1(T)$  при линейных членах разложений (9.22) и (9.43). В общем случае  $[S_c(y, \eta) - S_c(y, 0)] < 0$ , поэтому при линейных зависимостях энтальпии и энтропии неупорядоченного кристалла от состава,  $H(y, 0, T) = N[H_0(T) + y H_1(T)]$  и  $S(y, 0, T) = N[S_0(T) + y S_1(T)]$ , разность  $\Delta F = F(y, \eta, T) - F(y, 0, T) > 0$  и упорядоченная фаза не образуется.

Таким образом, в рамках сделанных приближений необходимым условием упорядочения нестехиометрического соединения является наличие нелинейной зависимости энтальпии и энтропии от состава  $\text{MX}_y$ . Аналогично, необходимое условие упорядочения твердого раствора замещения — нелинейная зависимость теплоты смешения от состава  $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$ , т. е. неидеальный характер твердого раствора.

Для вычисления свободной энергии кристалла по уравнению (9.62) необходимо определить вероятности  $P_i^{(s)}$  всех конфигураций базисной фигуры и фигур перекрытия через функцию распределения. Преобразование свободной энергии к виду (9.66) позволяет значительно сократить объем вычислений, так как в этом случае через функцию распределения нужно выразить только вероятности  $P_0^{(n)}$  нескольких комплектных подфигур базисной фигуры. Количество учитываемых комплектных подфигур определяется порядком полиномов (9.22) и (9.43), аппроксимирующих зависимости энтальпии и энтропии кристалла от его состава. Большинство имеющихся экспериментальных данных по энтальпии и энтропии нестехиометрических соединений или по теплоте смешения твердых растворов (сплавов) можно с достаточной точностью описать полиномами невысоких степеней. С учетом этого, использование формулы (9.66) позволяет свести до минимума объем численных расчетов, необходимых для определения равновесных термодинамических параметров структурных фазовых переходов порядок–беспорядок и порядок–порядок, а также построения фазовых диаграмм упорядочивающихся систем.

**Условия минимума свободной энергии.** Как показано в п. 9.3, в МФПП для описания сильно нестехиометрических соединений внедрения применяется последовательность фигур  $\{s\}$ , включающая базисный кластер в виде октаэдра и фигуры перекрытия — связь и узел. Использование базисного кластера в виде правильного октаэдра с атомом металла в центре дает возможность учесть все (металлические и неметаллические) узлы кристаллической решетки. Кроме того, энергия базисного кластера  $\varepsilon_i^{(c)}$  в неявном виде включает энергии М–М- и М–Х-взаимодействий, которые в нестехиометрических соединениях являются основными.

Результаты многочисленных исследований, обобщенные в работах [15, 21, 22], указывают на очень малую величину энергий  $\varepsilon_i^{(a)}$  и  $\varepsilon_i^{(b)}$  по сравнению с  $\varepsilon_{\text{М–М}}$  и  $\varepsilon_{\text{М–Х}}$ . Из этого следует, что  $\varepsilon_i^{(a)}$  и  $\varepsilon_i^{(b)}$  пренебрежимо малы в сравнении с  $\varepsilon_i^{(c)}$ , поэтому соответствующие им коэффициенты  $\chi^{(a)} = \chi^{(b)} = 0$ . Коэффициент  $\chi^{(c)}$  можно найти из условия  $\sum_s \chi^{(s)} y^{(s)} = 1$ ; поскольку  $y^{(c)} = 1$  (см. табл. 9.1), то при  $\chi^{(a)} = \chi^{(b)} = 0$  коэффициент  $\chi^{(c)} = 1$ .

Анализ экспериментальных данных [22–26] по теплоте образования и температурным зависимостям энтальпии и теплоемкости неупорядоченных нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  показал [15, 17, 27], что для этих соединений разложение  $H(y, 0, T)$  в степенной ряд (9.22) является квадратичной функцией:

$$H(y, 0, T) = N[H_0(T) + yH_1(T) + y^2H_2(T)]. \quad (9.69)$$

Вывод о нелинейной зависимости теплоты образования  $\Delta H_{f298}^\circ$  от состава карбида титана  $\text{TiC}_y$  сделан также в работе [28] на основе анализа экспериментальных результатов [29–34] по  $\Delta H_{f298}^\circ(y)$  неупорядоченного карбида титана с разным содержанием углерода. С учетом (9.68), и значений коэффициентов  $\chi^{(a)} = \chi^{(b)} = 0$ ,  $\chi^{(c)} = 1$  и  $y^{(c)} = 1$  свободная энергия (9.65) в расчете на один моль нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  с любой степенью упорядочения имеет вид

$$F\{n_j\} = F_0(T) + yF_1(T) + F_2(T)P_0^{(2)}\{n_j\} - TS_c\{n_j\}, \quad (9.70)$$

где  $\{n_j\}$  — множество значений функции распределения  $n(\mathbf{r})$ , которые она принимает на узлах кристаллической решетки. В (9.70) и далее при описании нестехиометрических соединений вероятность комплектной пары ( $n = 2$ ) базисного кластера (фигура типа  $c$ ) для упрощения записи будет обозначаться как  $P_0^{(2)}$  ( $P_0^{(2)} \equiv P_0^{(2)(c)}$ ).

Для твердых растворов (сплавов) энергия парных связей вносит основной вклад в общую энергию, поэтому  $\chi^{(b)} \neq 0$ . Анализ экспериментальных данных [35] по теплоте образования (смещения)  $H(y, 0, T)$  неупорядоченных твердых растворов (сплавов)  $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$  показывает, что для них разложение  $H(y, 0, T)$  в степенной ряд по составу  $y$  также описывается квадратичной функцией (9.69). С учетом этого свободную энергию (9.66) в расчете на один моль твердого раствора  $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$  с любой степенью упорядочения можно представить в виде

$$F\{n_j\} = \sum_s \chi^{(s)} y^{(s)} [F_0(T) + yF_1(T) + F_2(T)P_0^{(2)(s)}\{n_j\}] - TS_c\{n_j\}. \quad (9.71)$$

В неупорядоченном состоянии, когда все параметры дальнего порядка равны 0 и все значения функции распределения равны  $y$ ,  $P_0^{(n)(s)} = y^n$  и  $P_0^{(2)(s)} = y^2$ . С учетом этого и условия нормировки  $\sum_s \chi^{(s)} y^{(s)} = 1$  (см. п. 9.2) свободная энергия неупорядоченного нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  или твердого раствора  $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$  имеет вид

$$F(y, 0, T) = F_0(T) + yF_1(T) + y^2F_2(T) - TS_c(y, 0). \quad (9.72)$$

Рассмотрим зависимость свободной энергии  $F(y)$  (без учета конфигурационного слагаемого) от состава неупорядоченного соединения  $\text{MX}_y$ . Сам факт существования нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  указывает на то, что его свободная энергия во всей области гомогенности меньше аддитивной суммы свободных энергий компонентов, из которых состоит соединение, т.е.  $F_{\text{MX}_y}(T) < F_{\text{M}}(T) + yF_{\text{X}}(T)$ . Кроме того, зависимость свободной энергии нестехиометрического соединения от его состава должна описываться вогнутой кривой (рис. 9.6). Действительно, только

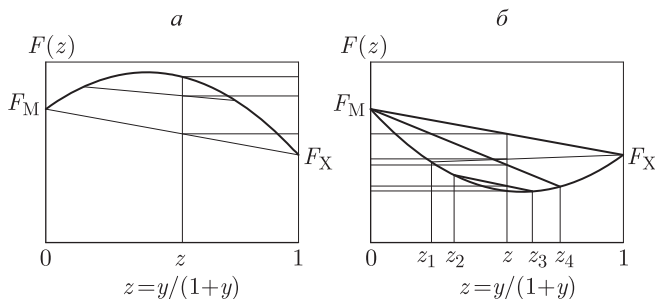


Рис. 9.6. Форма зависимости свободной энергии  $F(z) \equiv F(y)$  от состава нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y \equiv \text{M}_{1-z}\text{X}_z$  ( $z = y/(1+y)$ ): а — нестехиометрическое соединение, свободная энергия которого описывается выпуклой кривой, не может существовать, так как будет распадаться на гетерофазную смесь, имеющую меньшую свободную энергию; б — нестехиометрическое соединение  $\text{MX}_y \equiv \text{M}_{1-z}\text{X}_z$ , свободная энергия которого описывается вогнутой кривой, всегда имеет меньшую свободную энергию, чем смесь любых двух фаз (М и X; М и  $\text{M}_{1-z_4}\text{X}_{z_4}$ ;  $\text{M}_{1-z_1}\text{X}_{z_1}$  и X;  $\text{M}_{1-z_2}\text{X}_{z_2}$  и  $\text{M}_{1-z_3}\text{X}_{z_3}$ )

в этом случае свободная энергия соединения  $\text{MX}_y$  (или  $\text{M}_{1-z}\text{X}_z$ , где  $z = y/(1+y)$ ) будет меньше свободной энергии любой двухфазной системы независимо от состава образующих ее фаз (М и X; М и  $\text{M}_{1-z_4}\text{X}_{z_4}$ ;  $\text{M}_{1-z_1}\text{X}_{z_1}$  и X;  $\text{M}_{1-z_2}\text{X}_{z_2}$  и  $\text{M}_{1-z_3}\text{X}_{z_3}$ ) (см. рис. 9.6).

Таким образом, зависимость свободной энергии (без учета конфигурационного слагаемого) от состава неупорядоченного соединения или твердого раствора является вогнутой кривой; в противоположном случае соединение, имеющее область гомогенности, или твердый раствор будут термодинамически нестабильны и должны самопроизвольно распадаться [17, 36, 37]. С учетом (9.72) вогнутость кривой  $F(y)$  возможна только в случае, если  $F_2(T) > 0$ . Из этого следует, что для обсуждаемых неупорядоченных нестехиометрических соединений и твердых растворов, свободная энергия которых описывается выражением (9.72), энергетический параметр  $F_2(T)$  всегда положителен, т.е.  $F_2(T) > 0$ .

Оценим вероятность  $P_0^{(2)(s)}\{n_j\}$  комплектной пары, являющейся подфигурой фигуры  $s$  (например, базисного кластера), которая содержит  $R^{(s)}$  узлов упорядочиваемой решетки. Пусть в кристаллической решетке упорядоченного соединения  $\text{MX}_y$  имеются несколько конфигураций базисного кластера, различающиеся числом узлов, на которых функция распределения  $n(\mathbf{r})$  принимает те или иные значения. Например, в кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) сверхструктуре  $\text{M}_4\text{X}_3$  есть октаэдрические кластеры, на всех шести узлах которых функция распределения (5.68) принимает значение  $n_2$  (таких кластеров одна четверть из всех); для остальных октаэдрических кластеров (их доля равна 3/4) функция (5.68) на двух узлах принимает значение  $n_1$ , а на четырех узлах принимает значение  $n_2$  (см. рис. 5.20). Обозначим долю кластеров

с разными конфигурациями в кристаллической решетке некоторой сверхструктуры как  $l_q$ . Легко понять, что в границах фигуры  $s$  вероятность  $P_0^{(2)(s)}\{n_j\}$  равна

$$P_0^{(2)(s)}\{n_j\} = \frac{1}{R^{(s)}(R^{(s)} - 1)} \sum_q l_q \sum_{\substack{i, j = 1 \\ i \neq j}}^{R^{(s)}} n_i^{(q)} n_j^{(q)}. \quad (9.73)$$

Поскольку

$$\left[ \sum_{j=1}^{R^{(s)}} n_j^{(q)} \right]^2 = \sum_{j=1}^{R^{(s)}} (n_j^{(q)})^2 + \sum_{\substack{i, j = 1 \\ i \neq j}}^{R^{(s)}} n_i^{(q)} n_j^{(q)}, \quad (9.74)$$

то, с учетом (9.74),

$$P_0^{(2)(s)}\{n_j\} = \frac{1}{R^{(s)}(R^{(s)} - 1)} \sum_q l_q \left\{ \left[ \sum_{j=1}^{R^{(s)}} n_j^{(q)} \right]^2 - \sum_{j=1}^{R^{(s)}} (n_j^{(q)})^2 \right\}. \quad (9.75)$$

Для коэффициентов  $l_q$  и значений  $n_j^{(q)}$  выполняется условие нормировки

$$\sum_q l_q \sum_{j=1}^{R^{(s)}} n_j^{(q)} = yR^{(s)}, \quad (9.76)$$

поэтому

$$\left[ \sum_q l_q \sum_{j=1}^{R^{(s)}} n_j^{(q)} \right]^n = (yR^{(s)})^n. \quad (9.77)$$

Из выражения (9.77) следует, что

$$\sum_q l_q \left[ \sum_{j=1}^{R^{(s)}} n_j^{(q)} \right]^n \leq (yR^{(s)})^n. \quad (9.78)$$

Правая и левая части функции (9.78) равны, когда сверхструктура описывается единственной конфигурацией базисного кластера, т.е. при  $q = 1$  и  $l_q = 1$ . В общем случае сверхструктуры описываются несколькими конфигурациями базисного кластера и для них из (9.78) следует равенство, которое справедливо для любой сверхструктуры:

$$\sum_q l_q \left[ \sum_{j=1}^{R^{(s)}} n_j^{(q)} \right]^n = (yR^{(s)})^n + \sum_q l_q \Delta_q \sum_{j=1}^{R^{(s)}} (n_j^{(q)})^n, \quad (9.79)$$

где  $0 \leq \Delta_q \leq 1$ . После подстановки выражения (9.79), записанного для  $n = 2$ , в (9.75) получим

$$P_0^{(2)(s)}\{n_j\} = \frac{y^2 R^{(s)}}{R^{(s)}(R^{(s)} - 1)} - \frac{1}{R^{(s)}(R^{(s)} - 1)} \sum_q l_q (1 - \Delta_q) \sum_{j=1}^{R^{(s)}} (n_j^{(q)})^2. \quad (9.80)$$

Если  $u$  — максимальное количество разных значений функции распределения на всем множестве узлов упорядочивающейся решетки, то комбинаторная энтропия  $S_c\{n_j\}$  равна

$$S_c\{n_j\} = -k_B \sum_{j=1}^u K_j [n_j \ln n_j + (1 - n_j) \ln(1 - n_j)]. \quad (9.81)$$

Заметим, что при фиксированном составе упорядочивающегося соединения  $MX_y$  или твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  на значения функции распределения накладывается ограничение (9.49). В этом случае поиск минимума свободной энергии сводится к нахождению условного минимума функции  $F\{n_j\}$  и может быть выполнен методом неопределенных множителей Лагранжа. С учетом условия нормировки (9.49) функция Лагранжа будет иметь вид

$$\Phi = F\{n_j\} + \lambda(y - \sum_{j=1}^u K_j n_j), \quad (9.82)$$

где  $\lambda$  — множитель Лагранжа.

Необходимое условие минимума свободной энергии  $F$  определяется решением системы уравнений  $\partial\Phi/\partial n_j = 0$ . Рассмотрим свободную энергию  $F$ , записанную в более общем виде (9.71); зависимость (9.70) является ее частным случаем. С учетом (9.71) и (9.81),

$$\partial\Phi/\partial n_j = \partial F/\partial n_j - \lambda K_j = K_j[X(n_j) - \lambda], \quad (9.83)$$

где

$$X(n_j) = (1/K_j) \sum_{s \neq a} \varkappa^{(s)} y^{(s)} F_2(T) \frac{\partial P_0^{(2)(s)}\{n_j\}}{\partial n_j} + k_B T \ln[n_j/(1 - n_j)], \quad (9.84)$$

где

$$\frac{\partial P_0^{(2)(s)}\{n_j\}}{\partial n_j} = -\frac{2R^{(s)}}{R^{(s)}(R^{(s)} - 1)} \sum_q l_q (1 - \Delta_q) n_j^{(q)} \equiv -\frac{R^{(s)}}{C_{R^{(s)}}^2} \sum_q l_q (1 - \Delta_q) n_j^{(q)}. \quad (9.85)$$

Таким образом, необходимое условие минимума свободной энергии  $F$  определяется системой, состоящей из уравнений вида

$$X(n_j) - \lambda = 0. \quad (9.86)$$

Систему уравнений (9.86) можно записать в другой форме:

$$X(n_j) - X(n_1) = 0. \quad (9.87)$$

Рассмотрим вид функции  $X(n_j)$  (9.84). Из уравнения (9.85) видно, что производные  $\partial P_0^{(2)(s)}\{n_j\}/\partial n_j < 0$  и являются линейными функциями от  $n_j$ . Энергетический параметр  $F_2(T) > 0$  и коэффициент  $K_j > 0$ . Если в последовательности  $\{s\}$  особых фигур каждая фигура с большим числом узлов, чем предшествующая, вносит в общую энергию кристалла вклад, понижающий эту энергию, то все величины  $\varkappa^{(s)}$  положительны и не превышают единицы, т. е.  $0 \leq \varkappa^{(s)} \leq 1$ . Поскольку величины  $K_j$ ,  $F_2(T)$  и  $\varkappa^{(s)}$  положительны, а производная  $\partial P_0^{(2)(s)}\{n_j\}/\partial n_j$  отрицательна, то первое слагаемое в (9.84) является отрицательной линейной функцией от  $n_j$ . С учетом этого функцию  $X(n_j)$  (9.84) можно представить в форме

$$X(n_j) = -bn_j + k_B T \ln[n_j/(1 - n_j)], \quad (9.88)$$

где  $b > 0$  — коэффициент пропорциональности.

Вид функции  $X(n_j)$  (9.84) (или (9.88)) показан на рис. 9.7. Как ясно из этого

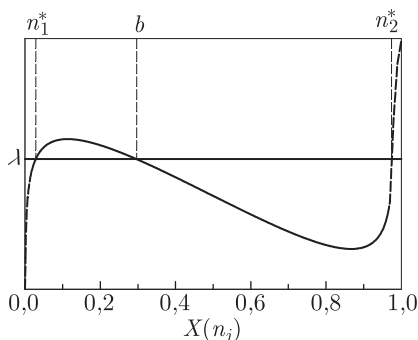


Рис. 9.7. Вид функции  $X(n_j)$  и анализ возможных решений системы уравнений вида (9.86)

рисунка, ниже температуры перехода в упорядоченное состояние любое уравнение вида (9.86) или (9.87) имеет не более трех решений, которыми являются значения функции распределения.

Для выполнения достаточных условий локального минимума свободной энергии  $F$  второй дифференциал функции Лагранжа,

$$d^2 \Phi = \sum_j \sum_m \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_j \partial n_m} dn_j dn_m, \quad (9.89)$$

должен быть положительно определенной квадратичной формой. Вторая производная

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_j \partial n_m} = \delta_{jm} K_j \partial X(n_j) / \partial n_j, \quad (9.90)$$

где  $\delta_{jm} = \begin{cases} 1, & \text{если } j = m \\ 0, & \text{если } j \neq m \end{cases}$  — символ Кронекера. С учетом (9.90) приведем квадратичную форму  $d^2 \Phi$  к каноническому виду:

$$d^2 \Phi = \sum_j K_j \frac{\partial X(n_j)}{\partial n_j} (dn_j)^2. \quad (9.91)$$

Ясно, что квадратичная форма (9.91) является положительно определенной в том и только в том случае, если  $\partial X(n_j) / \partial n_j > 0$ . Следовательно, необходимым и достаточным условием существования локального минимума свободной энергии  $F$  в точках, удовлетворяющих системе уравнений

$$\begin{cases} X(n_j) - X(n_1) = 0, \\ y - \sum_{j=1}^u K_j n_j = 0, \end{cases}, \quad (9.92)$$

является неотрицательность функции  $\partial X(n_j) / \partial n_j$ . Иначе говоря,

$$\partial X(n_j) / \partial n_j > 0 \quad (9.93)$$

для значений  $n_j$ , принимаемых функцией распределения  $n(\mathbf{r})$ .



С учетом условия (9.93) из рис. 9.7 ясно, что в равновесном состоянии максимальное количество различных значений функции распределения равно двум ( $n_1^*$  и  $n_2^*$ ), так как для третьего решения уравнения (9.86) (точка  $n_j = b$  на рис. 9.7) производная  $\partial X(n_j)/\partial n_j < 0$ .

Таким образом, необходимые и достаточные условия локального минимума свободной энергии  $F$  накладывают очень жесткие ограничения на значения функции распределения и, следовательно, на параметры дальнего порядка. Как показал выполненный анализ, для кристалла в равновесном состоянии все возможные значения функции распределения вырождаются в два значения  $n_1^*$  и  $n_2^*$ . Это всегда выполняется для упорядоченных структур, описываемых одним параметром дальнего порядка. Для сверхструктур, описываемых более чем одним параметром дальнего порядка, такая ситуация возможна, если все параметры порядка, кроме одного, равны нулю. Однако наиболее вероятным случаем вырождения функции распределения является равенство всех параметров дальнего порядка. Таким образом, необходимые и достаточные условия локального минимума свободной энергии выполняются при равенстве параметров дальнего порядка. Поэтому при последующем анализе свободной энергии упорядоченных фаз, описываемых несколькими параметрами дальнего порядка, вместо совокупности параметров порядка будет рассматриваться один параметр  $\eta = \eta_1 = \eta_2 = \dots = \eta_m$ . Сделанный теоретический вывод о равенстве параметров дальнего порядка в условиях равновесия подтверждается численными расчетами на ЭВМ. Действительно, минимизации свободной энергии по нескольким параметрам дальнего порядка всегда приводит к тому, что эти параметры порядка равны между собой.

Для сверхструктур, описываемых одним параметром дальнего порядка, минимум свободной энергии однозначно определяется равновесной величиной  $\eta_{eq}$  этого параметра.

**Анализ условий превращения беспорядок–порядок.** При равенстве параметров дальнего порядка любая функция распределения  $n(\mathbf{r})$  вырождается и на всем множестве узлов упорядоченной решетки сверхструктур типа  $M_{2t}X_{2t-1}$  или  $A_{2t-1}B$ , которые образуются в соединении  $MX_y$  или в твердом растворе  $A_yB_{1-y}$ , принимает два значения

$$\begin{aligned} n_1^{(d)} &= y - \eta(2t - 1)/2t, \\ n_2^{(d)} &= y + \eta/2t. \end{aligned} \quad (9.94)$$

Значение  $n_1^{(d)}$  представляет собой вероятность обнаружения атома внедрения на узле вакансионной подрешетки (или атома А на узле подрешетки атомов В), а  $n_2^{(d)}$  есть вероятность обнаружения атома внедрения на узле подрешетки атомов внедрения (или атома А на узле подрешетки атомов А) упорядоченной структуры  $M_{2t}X_{2t-1}$  (или  $A_{2t-1}B$ ).

Поскольку минимум свободной энергии достигается при равенстве параметров дальнего порядка, то в этом случае вероятность  $P_0^{(2)(s)}$  зависит только от двух значений (9.94) функции распределения. Вероятность  $P_0^{(2)(s)}$  комплектной пары можно определить по формуле (9.12); с учетом значений  $n_1^{(d)}$  и  $n_2^{(d)}$  получим

$$P_0^{(2)} \equiv P_0^{(2)(s)} = y^2 - a^{(s)}\eta^2/4t^2, \quad (9.95)$$

где коэффициент  $a^{(s)}$  зависит от типа и структуры упорядоченной фазы, а также от размера и формы базисного кластера [38, 39]. Формулу (9.95) для вероятности комплектной пары как подфигуры базисного кластера можно получить, используя введенное авторами [40, 41] понятие о сверхструктурном ближнем порядке (см. п. 6.2).

Сверхструктурный ближний порядок — часть ближнего порядка, непосредственно обусловленная наличием дальнего порядка. Параметр сверхструктурного ближнего порядка в  $j$ -й координационной сфере  $\alpha_j(y, \eta)$  сверхструктуры  $M_{2t}X_{2t-1}$  ( $A_{2t-1}B$ ) описывается формулой (6.21) или (6.22). При отсутствии корреляций в расположении атомов вероятность обнаружения атома внедрения X (или атома A) в  $j$ -й координационной сфере, построенной вокруг атома X соединения  $MX_y$  (или атома A твердого раствора  $A_yB_{1-y}$ ), упорядоченного по типу  $M_{2t}X_{2t-1}$  (или  $A_{2t-1}B$ ), определяется только сверхструктурным ближним порядком:

$$P_{X(X)} = P_{A(A)} = y + \alpha_j(y, \eta)(1 - y). \quad (9.96)$$

В кластере  $s$  узлы упорядочивающейся решетки и расположенные на них атомы находятся на разных расстояниях друг от друга (в различных координационных сферах). Пусть в пределах базисного кластера некоторый узел  $q$  имеет окружение  $\{z_{jq}^{(s)}\}$ , где  $z_{jq}^{(s)}$  — число узлов базисного кластера  $s$ , входящих в  $j$ -ю координационную сферу узла  $q$ . Из всех узлов  $R_q^{(s)}$  кластера окружение  $\{z_{jq}^{(s)}\}$  имеют  $R_q^{(s)}$  узлов. Усредненную в пределах кластера  $s$  вероятность  $P_{X(X)}^{av}$  можно найти как результат последовательного усреднения по координационным сферам  $j$  и по узлам  $q$ :

$$P_{X(X)}^{av} = (\sum_q R_q^{(s)} \sum_j z_{jq}^{(s)} P_{X(X)}) / (\sum_q R_q^{(s)} \sum_j z_{jq}^{(s)}). \quad (9.97)$$

Для соединения  $MX_y$  вероятность заполнения атомом внедрения X узла, являющегося центром  $j$ -й координационной сферы, равна  $y$ . В соответствии с этим вероятность комплектной пары  $P_0^{(2)(s)} = yP_{X(X)}^{av}$  или, с учетом (9.96) и (9.97),

$$P_0^{(2)(s)} = y^2 + y(1 - y) \left[ \sum_q R_q^{(s)} \sum_j z_{jq}^{(s)} \alpha_j(y, \eta) \right] / \left[ \sum_q R_q^{(s)} \sum_j z_{jq}^{(s)} \right]. \quad (9.98)$$

Суммирование по  $j$  и  $q$  в формуле (9.98) ведется в границах кластера  $s$ , причем  $\sum_q R_q^{(s)} = R^{(s)}$  и  $\sum_j z_{jq}^{(s)} = (R^{(s)} - 1)$ . С учетом этого и формулы (6.22) для  $\alpha_j(y, \eta)$  вероятность комплектной пары можно представить в виде

$$P_0^{(2)(s)} = y^2 - (\eta^2/4t^2) \{1 - 2t + [2t/R^{(s)}(R^{(s)} - 1)] \sum_q R_q^{(s)} \sum_j z_{jq}^{(s)} m_{21}^{(j)}\}. \quad (9.99)$$

Из сопоставления выражений (9.95) и (9.99) следует, что коэффициент  $a^{(s)}$  в формуле (9.95) описывается полученным в работе [39] выражением

$$a \equiv a^{(s)} = 1 - 2t + \left[ 2t/R^{(s)}(R^{(s)} - 1) \right] \sum_q R_q^{(s)} \sum_j z_{jq}^{(s)} m_{21}^{(j)}. \quad (9.100)$$

Формула (9.100) позволяет рассчитать коэффициенты  $a$  для всех обсуждаемых сверхструктур; необходимые для расчета величины  $m_{21}^{(j)}$ , характеризующие ближний порядок в сверхструктурах, можно найти с помощью соотношения  $m_{21}^{(j)} = y_{st}[1 - \alpha_j(y_{st}, \eta_{max})]$ , используя приведенные в табл. 6.4 и 6.5 численные значения  $\alpha_j(y_{st}, \eta_{max})$ .

Теперь, определив вероятность  $P_0^{(2)}$  при равенстве параметров дальнего порядка, можно проанализировать условия перехода беспорядок–порядок  $MX_y$ – $M_{2t}X_{2t-1}$  (или  $A_yB_{1-y}$ – $A_{2t-1}B$ ).

Итак, в условиях равновесия (т. е. при равенстве параметров дальнего порядка) свободная энергия нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  с любой степенью порядка описывается выражением

$$F(y, \eta, T) = F_0(T) + yF_1(T) + P_0^{(2)}F_2(T) - TS_c(y, \eta), \quad (9.101)$$

где конфигурационная энтропия  $S_c(y, \eta)$  зависит только от двух значений функции распределения:

$$S_c(y, \eta) = -(k_B/2t) \left\{ n_1^{(d)} \ln n_1^{(d)} + (1 - n_1^{(d)}) \ln(1 - n_1^{(d)}) + \right. \\ \left. + (2t - 1)[n_2^{(d)} \ln n_2^{(d)} + (1 - n_2^{(d)}) \ln(1 - n_2^{(d)})] \right\}. \quad (9.102)$$

Легко видеть, что при  $\eta = 0$  выражение (9.102) преобразуется к виду (9.72), описывающему только неупорядоченное состояние нестехиометрического соединения. Из этого ясно, что величины  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$  и  $F_2(T)$ , являющиеся параметрами описания в МФПП, можно найти путем разложения свободной энергии неупорядоченного соединения (без учета конфигурационной энтропии) в степенной ряд по  $y$ .

При достижении температуры превращения беспорядок–порядок  $T_{tr}$  свободные энергии неупорядоченной и упорядоченной фаз равны, поэтому  $\Delta F = F(y, \eta, T) - F(y, 0, T) = 0$ . С другой стороны, при достижении равновесного значения  $\eta$  свободная энергия  $F(y, \eta, T)$  минимальна, и, следовательно,  $\partial F(y, \eta, T)/\partial \eta = 0$ . Таким образом, равновесные условия превращения беспорядок–порядок с учетом (9.94) и  $P_0^{(2)}$  в виде (9.95) определяются уравнениями

$$\Delta F(\eta) = -a^{(s)}\eta^2 F_2(T)/4t^2 - T[S_c(y, \eta) - S_c(y, 0)] = 0, \quad (9.103)$$

$$\partial F(y, \eta, T)/\partial \eta = -(a^{(s)}/2t^2)\eta F_2(T) - T\partial S_c(y, \eta)/\partial \eta = 0. \quad (9.104)$$

Решением системы уравнений (9.103), (9.104) являются равновесное значение параметра дальнего порядка в точке превращения беспорядок–порядок  $\eta_{tr}$  и температура фазового превращения беспорядок–порядок  $T_{tr}$ . Решение системы уравнений существенно упрощается, если из обоих уравнений найти  $T$  и приравнять правые части. Тогда получим уравнение для  $\eta_{tr}$ :

$$(\eta_{tr}/2)[\partial S_c(y, \eta)/\partial \eta]_{\eta=\eta_{tr}} - S_c(y, \eta_{tr}) + S_c(y, 0) = 0. \quad (9.105)$$

Равновесные условия перехода порядок–порядок имеют вид

$$\Delta F(y, \eta_l, \eta_h, T) = \left[ \frac{a_h^{(s)}\eta_h^2}{4t_h^2} - \frac{a_l^{(s)}\eta_l^2}{4t_l^2} \right] F_2(T) - T[S_{c,l}(y, \eta_l) - S_{c,h}(y, \eta_h)] = 0, \quad (9.106)$$

$$\partial F(y, \eta_l, T)/\partial \eta_l = -(a_l^{(s)}/2t_l^2)\eta_l F_2(T) - T\partial S_{c,l}(y, \eta_l)/\partial \eta_l = 0, \quad (9.107)$$

$$\partial F(y, \eta_h, T)/\partial \eta_h = -(a_h^{(s)}/2t_h^2)\eta_h F_2(T) - T\partial S_{c,h}(y, \eta_h)/\partial \eta_h = 0, \quad (9.108)$$

где подстрочные индексы  $l$  и  $h$  соответствуют низкотемпературной и высокотемпературной фазам. Решением системы уравнений (9.106)–(9.108) являются температура перехода  $T_{tr}$  и величины  $\eta_{tr}$  — равновесные значения параметров дальнего порядка в точке перехода для каждой фазы. В случае перехода порядок–порядок значения параметров дальнего порядка в точках перехода, т. е. значения  $\eta_{tr,l}$  и  $\eta_{tr,h}$ ,

соответствующие низкотемпературной и высокотемпературной фазам, можно найти самосогласованным решением уравнений:

$$\left\{ \frac{\eta_l}{2} \frac{\partial S_{c,l}(y, \eta_l)}{\partial \eta_l} - S_{c,l}(y, \eta_l) \right\}_{\eta_l = \eta_{tr,l}} = \left\{ \frac{\eta_h}{2} \frac{\partial S_{c,h}(y, \eta_h)}{\partial \eta_h} - S_{c,h}(y, \eta_h) \right\}_{\eta_h = \eta_{tr,h}},$$

$$\left\{ \frac{t_l^2}{a_l^{(s)} \eta_l} \frac{\partial S_{c,l}(y, \eta_l)}{\partial \eta_l} \right\}_{\eta_l = \eta_{tr,l}} = \left\{ \frac{t_h^2}{a_h^{(s)} \eta_h} \frac{\partial S_{c,h}(y, \eta_h)}{\partial \eta_h} \right\}_{\eta_h = \eta_{tr,h}}. \quad (9.109)$$

То, что в уравнения (9.105) и (9.109) не входит величина  $F_2(T)$ , характеризующая термодинамические свойства кристалла, свидетельствует о зависимости  $\eta_{tr}$  только от состава упорядочивающегося соединения и типа образующейся сверхструктуры.

Определив из (9.105) величину  $\eta_{tr}$  и подставив ее в (9.104), найдем температуру перехода беспорядок–порядок  $T_{tr}$ . Температуру перехода порядок–порядок можно найти, определив с помощью (9.109) величины  $\eta_{tr,l}$  и  $\eta_{tr,h}$  и подставив эти величины в уравнения (9.107) или (9.108), соответственно. Если превращения беспорядок–порядок или порядок–порядок являются переходами первого рода, то температура перехода равна

$$T_{tr} = -\frac{a^{(s)}}{2t^2} F_2(T_{tr}) \eta_{tr} \left[ \frac{\partial S_c(\eta)}{\partial \eta} \right]_{\eta = \eta_{tr}}^{-1} =$$

$$= \frac{2a^{(s)}}{(2t-1)} \frac{F_2(T_{tr})}{k_B} \eta_{tr} \left\{ \ln \left[ \frac{n_2^{(d)}(1-n_1^{(d)})}{n_1^{(d)}(1-n_2^{(d)})} \right]_{\eta = \eta_{tr}} \right\}^{-1}. \quad (9.110)$$

Заметим, что производная  $\partial S_c(y, \eta)/\partial \eta$  всегда меньше нуля, а выражение, стоящее в формуле (9.110) в фигурных скобках, всегда положительно. С учетом этого из формул (9.104) и (9.110) ясно, что при  $F_2(T) > 0$  упорядочение возможно лишь в том случае, если коэффициент  $a^{(s)} > 0$ . При отрицательном коэффициенте  $a^{(s)}$  упорядочение невозможно, так как не существует нестехиометрических соединений с  $F_2(T) < 0$  (см. рис. 9.6).

При переходах порядок–порядок в равновесии находятся две упорядоченные фазы. В точке перехода в каждой упорядоченной фазе устанавливается свое равновесное значение параметра дальнего порядка  $\eta_{eq} = \eta_{tr}^{ord-ord}$ . Подставляя в формулу (9.110) значение  $\eta_{tr}^{ord-ord}$ , а также  $a^{(s)}$  и  $t$  для любой из двух находящихся в равновесии упорядоченных фаз, найдем температуру перехода порядок–порядок.

Скачок энтропии  $\Delta S_{tr}$  при переходе первого рода порядок–порядок или порядок–беспорядок можно найти по формуле

$$\Delta S_{tr} = \left[ \frac{a_l^{(s)} \eta_{tr,l}^2}{4t_l^2} - \frac{a_h^{(s)} \eta_{tr,h}^2}{4t_h^2} \right] S_2(T_{tr}) + S_c(y, \eta_{tr,h}) - S(y, \eta_{tr,l}), \quad (9.111)$$

где  $\eta_{tr,l}$  и  $\eta_{tr,h}$  — равновесные значения параметров дальнего порядка в точке перехода, соответствующие низкотемпературной и высокотемпературной фазам;  $S_2(T) \equiv -\partial F_2(T)/\partial T$ . При переходах порядок–беспорядок высокотемпературная фаза является неупорядоченной и для нее  $\eta_{tr,h} = 0$ .

При фазовых переходах беспорядок–порядок второго рода, когда параметр дальнего порядка плавно изменяется от  $\eta = 0$  до  $\eta_{eq}$  при  $T \leq T_{tr}$ , формулу (9.110) можно преобразовать:

$$T_{tr} = -\frac{a^{(s)}}{2t^2} F_2(T_{tr}) \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \frac{\eta}{\partial S_c(\eta)/\partial \eta} \right]. \quad (9.112)$$

С учетом правила Лопиталья

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \frac{\eta_{tr}}{\partial S_c(\eta)/\partial \eta} \right] = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \frac{\eta'}{\partial^2 S_c(\eta)/\partial \eta^2} \right] = \frac{1}{\lim_{\eta \rightarrow 0} [\partial^2 S_c(\eta)/\partial \eta^2]}. \quad (9.113)$$

Поскольку

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_c(\eta)}{\partial \eta} &= -\frac{k_B(2t-1)}{4t^2} \ln \left[ \frac{n_2^{(d)}(1-n_1^{(d)})}{n_1^{(d)}(1-n_2^{(d)})} \right] \equiv \\ &\equiv -\frac{k_B(2t-1)}{4t^2} \ln \left[ 1 + \frac{\eta}{n_1^{(d)}(1-n_2^{(d)})} \right] \end{aligned} \quad (9.114)$$

и

$$\frac{\partial^2 S_c(\eta)}{\partial \eta^2} = -\frac{k_B(2t-1)}{4t^2} \left\{ \frac{n_1^{(d)}(1-n_2^{(d)}) + (\eta/2t)[n_1^{(d)} + (2t-1)(1-n_2^{(d)})]}{n_1^{(d)}(1-n_2^{(d)})[\eta + n_1^{(d)}(1-n_2^{(d)})]} \right\}, \quad (9.115)$$

то

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} [\partial^2 S_c(\eta)/\partial \eta^2] = -\frac{k_B(2t-1)}{4t^2} \frac{1}{y(1-y)}. \quad (9.116)$$

После подстановки (9.116) в (9.113) получим

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \frac{\eta_{tr}}{\partial S_c(\eta)/\partial \eta} \right] = -y(1-y) \frac{4t^2}{k_B(2t-1)}, \quad (9.117)$$

с учетом чего из (9.112) следует, что для фазовых переходов второго рода температуру перехода беспорядок–порядок  $T_{tr}$  можно найти по формуле

$$T_{tr} = \frac{2a^{(s)}}{(2t-1)} y(1-y) \frac{F_2(T_{tr})}{k_B}, \quad (9.118)$$

аналогичной формуле для температуры перехода в приближении среднего поля. Из формулы (9.118) следует, что при фазовых переходах второго рода зависимость температуры упорядочения от состава соединения  $MX_y$  или твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  представляет собой симметричную параболу с максимумом при  $y = 1/2$ . Из (9.118) ясно, что упорядочение, происходящее по механизму фазового перехода второго рода, возможно лишь в случае, когда  $a^{(s)} > 0$ . При  $a^{(s)} < 0$  величина  $F_2(T)$  должна быть отрицательной, а это, как уже было отмечено, невозможно.

Вывод о невозможности образования сверхструктур с  $a^{(s)} < 0$  относится только к рассмотренному случаю, когда энтальпия образования соединения  $MX_y$  является квадратичной функцией от  $y$  и свободная энергия  $F$  неупорядоченного соединения записывается в виде (9.72). Если в разложении энтальпии образования в ряд по  $y$  имеются члены более высокого порядка, чем второй, то равновесные условия превращения беспорядок–порядок будут иными и ограничение на возможность образования упорядоченных фаз с  $a^{(s)} < 0$  может быть более мягким.

Анализ уравнения (9.104) показывает, что в общем случае оно может иметь одно, два или три решения, при этом одно из них всегда равно нулю,  $\eta = 0$ . Если уравнение (9.104) имеет одно решение  $\eta = 0$ , то при заданных температуре и составе равновесным состоянием кристалла является неупорядоченное состояние. Если уравнение (9.104) имеет два или три корня, то равновесному состоянию кристалла соответствует то значение  $\eta$ , при котором величина  $\Delta F(\eta)$  минимальна.

## Литература к главе 9

1. *Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
2. *Кривоглаз М. А., Смирнов А. А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз, 1958. 388 с.
3. *Kikuchi R.* Theory of cooperative phenomena. // *Phys. Rev.* 1951. V. 81, № 6. P. 988–1003.
4. *Kurata M., Kikuchi R., Watari T.* Theory of cooperative phenomena. Detailed discussions of the cluster variation method. // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21, № 3. P. 434–448.
5. *Hijmans J., de Boer J.* Approximation method for order–disorder problem. // *Physica.* 1955. V. 21, № 6. P. 471–516.
6. *Kikuchi R., Brush S. G.* Improvement of the cluster-variation method. // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47, № 1. P. 195–203.
7. *Sanchez J. M., de Fontaine D.* The f.c.c Izing model in the cluster variation approximation. // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 17, № 12. P. 2926–2936.
8. *Вакс В. Г., Зиненко В. И., Шнейдер В. Е.* Микроскопические теории структурных фазовых переходов типа порядок–беспорядок в кристаллах. // *УФН.* 1983. Т. 141, № 4. С. 629–673.
9. *Голосов В. С.* Метод вариации кластеров в теории атомного упорядочения. // *Изв. ВУЗов. Физика.* 1976, № 8. С. 64–82.
10. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Order parameter functional method in the theory of atomic ordering. // *Physica status solidi (b).* 1985. V. 131, № 1. P. 43–51.
11. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Термодинамическая модель атомного упорядочения. Вывод основных уравнений модели. // *ЖФХ.* 1986. Т. 60, № 6. С. 1349–1352.
12. *Ремпель А. А., Гусев А. И.* Термодинамическая модель атомного упорядочения. II. Структурный фазовый переход порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде ниобия. // *ЖФХ.* 1986. Т. 60, № 6. С. 1353–1357.
13. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Calculating the energy parameters for CV and OPF methods. // *Physica status solidi (b).* 1987. V. 140, № 2. P. 335–346.
14. *Гусев А. И., Ремпель А. А., Липатников В. Н.* Термодинамическая модель атомного упорядочения. III. Расчет энергии кластеров. // *ЖФХ.* 1987. Т. 61, № 4. С. 916–921.
15. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
16. *Gusev A. I.* Atomic ordering and the order parameter functional method. // *Philosoph. Mag. B.* 1989. V. 60, № 3. P. 307–324.
17. *Гусев А. И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
18. *Ремпель А. А.* Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Екатеринбург: Наука, 1992. 232 с.
19. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Phase diagrams of metal-carbon and metal-nitrogen systems and ordering in strongly nonstoichiometric carbides and nitrides. // *Physica status solidi (a).* 1997. V. 163, № 2. P. 273–304.
20. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1. 584 с.
21. *Гольдшмидт Х. Дж.* Сплавы внедрения. М.: Мир, 1971. В 2-х т. 888 с.
22. *Тот Л.* Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 296 с.

23. Швейкин Г. П., Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Гусев А. И., Губанов В. А., Курмаев Э. З. Соединения переменного состава и их твердые растворы. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1984. 292 с.
24. Гусев А. И., Ремпель А. А. Термодинамика структурных вакансий в нестехиометрических фазах внедрения. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 114 с.
25. Болгар А. С., Турчанин А. Г., Фесенко В. В. Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наукова думка, 1973. 272 с.
26. Болгар А. С., Литвиненко В. Ф. Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наукова думка, 1980. 282 с.
27. Липатников В. Н., Гусев А. И. Упорядочение в карбидах титана и ванадия. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 265 с.
28. Seifert H. J., Lukas H. L., Petzow G. Thermodynamic optimization of the Ti-C system. // J. Phase Equilibria. 1996. V. 17, № 1. P. 24–35.
29. Humphrey G. L. The heat of combustion and formation of titanium nitride TiN and titanium carbide TiC. // J. Amer. Ceram. Soc. 1951. V. 73, № 10. P. 2261–2263.
30. Fujishiro S., Goksen N. A. Thermodynamic properties of TiC at high temperatures. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65, № 1. P. 161–163.
31. Lowell C. E., Williams W. S. High temperature calorimeter for the determination of heats of formation of refractory compounds. // Rev. Sci. Instrum. 1961. V. 32, № 10. P. 1120–1123.
32. Морозова М. П., Хрипун М. К., Ария С. М. Энтальпия образования карбидов и оксикарбидов титана. // ЖОХ. 1962. Т. 32, № 7. С. 2072–2076.
33. Маслов В. М., Неганов А. С., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез как метод определения теплот образования тугоплавких соединений. // Физ. горен. взрыва. 1978. Т. 14, № 6. С. 73–82.
34. Berkane R. Thermodynamic study of chromium, titanium, zirconium and hafnium carbides by high temperature calorimetry numerical modeling of the phase diagrams. Ph.D Thesis. Nancy: Universite de Nancy I, 1989.
35. Вол А. Е., Казан И. К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3, 816 с.
36. Гусев А. И. Термодинамические условия конгруэнтного испарения неупорядоченных нестехиометрических соединений. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311, № 3. С. 631–635.
37. Гусев А. И. Термодинамика конгруэнтного испарения нестехиометрических тугоплавких соединений. // ТВТ. 1991. Т. 29, № 4. С. 695–701.
38. Гусев А. И. Фазовые диаграммы упорядочивающихся систем в методе функционала параметров порядка. // ФТТ. 1990. Т. 32, № 9. С. 2752–2760.
39. Гусев А. И., Ремпель А. А. Термодинамическая модель атомного упорядочения. Фазовые диаграммы упорядоченных систем. // ЖФХ. 1991. Т. 65, № 3. С. 625–633.
40. Ремпель А. А., Гусев А. И. Ближний порядок в упорядоченных сплавах и фазах внедрения. // ФТТ. 1990. Т. 32, № 1. С. 16–24.
41. Rempel A. A., Gusev A. I. Short-range order in superstructures. // Physica status solidi (b). 1990. V. 160, № 2. P. 389–402.



## Глава 10

# РАВНОВЕСНЫЕ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

В период 1799–1806 гг. французский ученый Ж. Пруст на основе тщательных количественных исследований состава оксидов, хлоридов и сульфидов металлов пришел к выводу о постоянстве состава химических соединений. Пруст утверждал, что всякое химически чистое вещество имеет постоянный состав независимо от его местонахождения и способа получения. Это утверждение известно как закон постоянства состава. В 1803 г. английский ученый Дж. Дальтон теоретически предсказал и открыл закон кратных отношений, согласно которому массы элементов, образующих соединение, относятся друг к другу как небольшие целые числа. Первые экспериментальные доказательства этого закона Дальтон получил при анализе состава метана и этилена. Закон постоянства состава и закон кратных отношений стали эмпирической базой химической атомистики и классической атомно-молекулярной теории.

Противником идей Пруста был французский ученый К. Бертолле. На основе исследования сплавов и наблюдений за выпадением осадков из растворов Бертолле пришел к выводу о том, что состав веществ может изменяться непрерывно. Иначе говоря, Бертолле считал, что возможны соединения переменного состава. Полемика между Прустом и Бертолле по вопросу о постоянном или непостоянном составе соединений продолжалась с 1800 по 1808 год и закончилась поражением Бертолле. Взгляды Пруста и Дальтона более чем на сто лет заняли господствующее положение в химии.

Законы постоянства состава и кратных отношений с одной стороны способствовали многим успехам в химии и металлургии, а с другой стороны препятствовали развитию теории твердого тела. Вплоть до XX века твердые тела рассматривали как абсолютно инертные. Только после исследований, обнаруживших растворение золота в свинце при комнатной температуре, в науке возникли представления о диффузии в твердом теле. Следствием неограниченного применения закона кратных отношений было утверждение, что составы сплавов и даже жидких растворов ограничены определенными соотношениями, что противоречило экспериментальным фактам.

Результаты большого числа исследований двойных и более сложных систем, проведенных Н. С. Курнаковым и Г. Тамманом в начале XX века, показали наличие двух типов соединений. Свойства одних соединений монотонно меняются при изменении состава, однако кристаллическая структура остается неизменной; таким образом, оказывается, что соединение имеет переменный состав. Для других соединений на зависимостях «свойство–состав» наблюдаются сингулярности, причем состав, соответствующий сингулярной точке, является стехиометрическим, т. е. его можно представить с помощью простых целочисленных коэффициентов. В этом случае можно говорить о соединениях постоянного состава. Соединения переменного состава Курнаков назвал бертоллидами, а соединения постоянного состава — дальтонидами. Бертоллиды или соединения переменного состава, в отличие от дальтоидов, существуют в некотором интервале концентраций и для них нельзя указать

определенную химическую формулу только с целочисленными коэффициентами. Было также показано, что помимо соединений переменного состава существуют твердые растворы, т.е. фазы переменного химического состава, в которых атомы разных элементов расположены на узлах одной кристаллической решетки. Таким образом, даже правильные идеи, будучи абсолютизированы (как это случилось с законами постоянства состава и кратных отношений), со временем могут тормозить развитие науки, а смена господствующей научной парадигмы способствует переходу к новому уровню понимания природы [1]. Благодаря работам Курнакова и Таммана, заложившим основы физико-химического анализа, учение Дж. Гиббса о фазовых равновесиях перестало быть только высокой и недоступной теорией и непосредственно вошло в физику и физическую химию конденсированного состояния, стало использоваться в таких прикладных науках как металловедение и металлургия. Исключительно важное место в изучении и применении фазовых равновесий принадлежит фазовым диаграммам.

Что такое фазовая диаграмма? Фазовая диаграмма — это графический объект, который чаще всего определен экспериментально и указывает фазовые соотношения в термодинамическом пространстве. Обычно одна из координатных осей представляет собой температуру; другие могут соответствовать давлению, объему, концентрации различных компонентов и т.д.

На первых фазовых диаграммах твердые вещества изображались только как стехиометрические соединения, но вскоре появились доказательства существования соединений, имеющих области гомогенности, и твердых растворов. Следующим шагом в развитии фазовых диаграмм стало понимание того, что на них можно отобразить переходы «твердое–твердое». В частности, после обнаружения на фазовой диаграмме системы Fe–C перехода «твердое–твердое» стала понятна роль термообработки в фазовых превращениях.

Действительно, фазовые диаграммы являются источником существенной информации для понимания и конструирования материалов, благодаря чему они исключительно значимы для материаловедения. Многие двойные (бинарные) фазовые диаграммы, представляющие технический интерес, экспериментально известны, по крайней мере, частично. Возникает вопрос: зачем пытаться строить двойные фазовые диаграммы теоретически, если они уже есть? Имеется несколько причин для этого. Во-первых, многие потенциально интересные двойные системы являются неполными, положение фазовых границ на них установлено примерно. Во-вторых, экспериментальное построение фазовых диаграмм часто является долгой, тяжелой и очень дорогой задачей, а в некоторых случаях практически невыполнимо. Хотя многие двойные фазовые диаграммы эмпирически известны, знания о многокомпонентных (тройных, четверных и более сложных) фазовых диаграммах являются очень скудными. Для изучения и построения фазовых диаграмм многокомпонентных систем более целесообразны теоретические, а не экспериментальные методы. Кроме того, экспериментальное определение фазовых диаграмм обычно обеспечивает только понимание взаимосвязи фаз, но не дает таких количественных термодинамических характеристик как свободная энергия.

Одной из привлекательных сторон изучения экспериментальных и теоретических фазовых диаграмм является их большое топологическое разнообразие при наличии строгих термодинамических ограничений. Даже для двойных систем существуют разнообразные формы и виды фазовых диаграмм.

Наряду с чистыми элементами на фазовых диаграммах конденсированных систем обычно представлены стехиометрические соединения, которые отображаются в определенном интервале температур как вертикальные линии, а также твердые растворы с беспорядком замещения. Наличие беспорядка замещения является предпосылкой

для появления на фазовой диаграмме упорядоченных фаз. Кроме того, на фазовой диаграмме могут присутствовать фазы с топологическим беспорядком (жидкие или аморфные фазы, в которых позиции атомов не связаны с узлами кристаллической решетки, как в твердых фазах).

Наиболее распространенными являются фазовые диаграммы «концентрация–температура». Существуют три типа расчетных фазовых диаграмм — аппроксимированные, модельные и первопринципные. Аппроксимированными диаграммами являются те, чьи энергетические параметры определены из известных экспериментальных диаграмм, или те, при расчете которых используют эмпирические термодинамические данные. Модельные диаграммы рассчитывают в предположении, что энергетические параметры известны *a priori* или заданы произвольным образом. Первопринципные диаграммы рассчитывают на основе энергетических параметров, вычисленных для каждого элемента в результате решения уравнения Шредингера. Достаточно подробно состояние первопринципных расчетов фазовых диаграмм конденсированных систем рассмотрено в работе [2].

Термодинамической функцией, которая требуется для расчета фазового равновесия, является свободная энергия Гельмгольца  $F = E - TS$ , которая при нулевом давлении совпадает со свободной энергией Гиббса. Для конденсированных материалов (твердые тела, жидкости) влияние давления незначительно. Именно поэтому при расчете фазовых диаграмм конденсированных веществ используют как свободную энергию  $F$ , так и свободную энергию Гиббса  $G$ . При любом методе расчета теоретическое определение фазовой диаграммы конденсированной системы без учета жидких и аморфных фаз сводится к расчету и сравнению свободной энергии всех конкурирующих кристаллических фаз, упорядоченных или неупорядоченных, как функции концентрации и температуры. При этом, как правило, давление принимается равным нулю.

В настоящее время самым распространенным методом расчета фазовых равновесий и фазовых диаграмм является CALPHAD. В этом методе любая система разбивается на двойные системы, для которых и рассчитываются фазовые равновесия (при известных из эксперимента или модельных величинах). Свободные энергии исходных компонентов двойной системы определяют, как правило, из известных термодинамических данных и экспериментально построенных фазовых равновесий. В основе метода CALPHAD лежат приближение регулярных растворов и идея об оценке избыточной энергии смешения бинарного твердого раствора как суммы нескольких параметров взаимодействия в жидкой и твердой фазах, сформулированная Л. Кауфманом и Х. Бернштейном [3]. Они же предложили первый вариант программного обеспечения расчетов фазовых диаграмм, написанный на языке Fortran. Более тонкий учет межатомных взаимодействий и усовершенствование расчетных схем привели к возникновению различных версий CALPHAD'a. Наиболее удобной из них является версия Thermo-Calc, развиваемая с 1981 Б. Сундманом (см., например, [4]). Эта версия включает обширную базу данных по термодинамическим свойствам чистых элементов и двойных соединений и предназначена для расчетов многокомпонентных систем с большими отклонениями от идеальности. Из сказанного ясно, что методом CALPHAD рассчитывают аппроксимированные диаграммы.

Однако даже последние расчеты фазовых диаграмм систем металл–углерод или металл–азот (Ti–C [5, 6], Ti–N [7], Nb–C [8], V–C [9]) и других систем с нестехиометрическими соединениями, выполненные с помощью различных версий CALPHAD и Thermo-Calc, не дали информации об упорядочении в этих системах, хотя экспериментально оно обнаружено.

Для расчета фазовых диаграмм упорядочивающихся систем необходимо особым образом учесть ближний и дальний порядок.

В этой связи альтернативным методом расчета фазовых диаграмм с упорядочением является метод вариации кластеров (CVM), предложенный Р. Кикучи [10, 11]. Метод вариации кластеров позволяет точно учесть взаимодействие частиц внутри кластера, т.е. ближний порядок и многочастичные корреляции, но не учитывает взаимодействие кластера с окружением. По этой причине CV-метод мало применим к системам, где образование дальнего порядка происходит скачкообразно как превращение первого рода. Для проведения конкретных расчетов упорядочения с помощью метода вариации кластеров нужно знать энергии всех конфигураций базисного кластера и фигур перекрытия; число таких параметров расчета зависит от размера базисного кластера и в общем случае достаточно велико. В настоящее время есть разные варианты метода вариации кластеров, но ни один из них не применялся для расчета упорядочения в системах с нестехиометрией, где очень важны дальнедействующие взаимодействия и упорядочение происходит как переход первого рода.

Для описания структурных фазовых переходов порядок–беспорядок в системах с замещением А.Г. Хачатуряном [12] был предложен вариант приближения среднего поля, названный методом статических концентрационных волн. Ключевым моментом метода статических концентрационных волн является понятие функции распределения  $n(\mathbf{r})$ , представляющей собой вероятность обнаружения атома данного сорта в узле  $\mathbf{r}$  кристаллической решетки. В неупорядоченном кристалле вероятности  $n(\mathbf{r})$  одинаковы для всех узлов  $\mathbf{r}$  и совпадают с относительной долей узлов, занятой атомами данного сорта, т.е. с концентрацией. При упорядочении функция распределения может принимать несколько значений на всем множестве узлов решетки, т.е. описывает несколько подрешеток, на которые разбивается решетка неупорядоченного кристалла. Функция распределения непосредственно зависит от параметров дальнего порядка, поэтому представление свободной энергии через функцию распределения и последующая минимизация свободной энергии по параметрам дальнего порядка позволяет определить те упорядоченные или неупорядоченные фазы, которые равновесны в данных условиях. Энергетическими параметрами метода статических концентрационных волн являются фурье-компоненты потенциалов парных или многочастичных межатомных взаимодействий. Однако задача определения потенциалов взаимодействия в методе статических концентрационных волн не решается и поэтому теоретическое определение этим методом равновесных сверхструктур в реальных системах не реализовано.

В последние десятилетия в теории фазовых превращений и, в частности, в расчетах фазовых равновесий активно развивается математическое моделирование методами молекулярной динамики и Монте–Карло. В частности, метод Монте–Карло был применен для анализа упорядочения в нестехиометрических карбиде и нитриде титана [13–15]. Метод Монте–Карло — это универсальный численный метод решения математических задач при помощи моделирования случайных величин [16, 17]. До появления ЭВМ он не мог найти сколько-нибудь широкого применения из-за очень большого объема вычислительных операций. Сейчас метод Монте–Карло используется для анализа любых кооперативных явлений, в которых важную роль играют вероятностные факторы.

При использовании метода Монте–Карло выделяется некоторая часть кристалла, содержащая достаточно большое (не менее 1000) число атомов. Выделенная часть кристалла рассматривается как система, являющаяся представительной для всего бесконечного кристалла. Любую равновесную характеристику такой системы из  $N$  частиц можно найти усреднением по каноническому конфигурационному ансамблю  $g(1 \dots N) \sim \exp[-\beta U(1 \dots N)]$ , где  $U$  — внутренняя энергия системы. Пусть в некоторой исходной конфигурации атомы расположены в точках  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ . С помощью

генератора случайных чисел  $i$ -й атом перемещается на вектор  $\mathbf{R}'_i - \mathbf{R}_i = \delta$ . Длина шага  $\delta$  выбирается произвольно таким образом, чтобы за обозримое число шагов можно было обойти всю систему. После каждого шага вычисляется изменение энергии системы  $\Delta U$ ; если  $\Delta U \leq 0$ , то новая полученная конфигурация подходит в качестве следующего шага. Системы, полученные случайным блужданием частиц, образуют канонический ансамбль. Обычно энергию кристалла представляют через энергии парных (двухчастичных) взаимодействий. В результате последовательной процедуры при заданных параметрах межчастичных взаимодействий в системе достигается некоторое равновесное распределение атомов по узлам решетки, которому соответствует минимальная энергия. Из отмеченного следуют две основные особенности метода Монте–Карло. Первая особенность — достаточно простая структура вычислительного алгоритма, а вторая — пропорциональность ошибки расчетов величине  $1/\sqrt{N}$ .

В работах [13–15], посвященных упорядочению в нестехиометрических карбидах титана и ниобия и в нитриде титана, был применен обратный метод Монте–Карло, когда на основе нейтронографических дифракционных данных по ближнему порядку вычисляли энергии парных взаимодействий в неметаллической подрешетке. Для моделирования использовали ячейку размером  $18 \times 17 \times 17 = 5202$  элементарных ГЦК ячеек, содержащую 20808 узлов неметаллической подрешетки.

Эффективным и по существу единственным методом описания структурных фазовых превращений порядок–беспорядок в твердых растворах замещения  $A_yB_{1-y}$  и в сильно нестехиометрических соединениях внедрения  $MX_y\Box_{1-y}$ , пригодным для расчета фазовых диаграмм упорядочивающихся систем с нестехиометрией, является метод функционала параметров порядка (МФПП) [18–21], предложенный А. И. Гусевым и А. А. Ремпелем. Этот метод позволяет не только качественно, но и количественно описывать атомное упорядочение и сочетает в себе особенности метода вариации кластеров, точно учитывающего взаимодействие частиц внутри кластера и их многочастичные корреляции, и метода статических концентрационных волн, дающего возможность детально учесть симметрию решетки. Физической основой МФПП является приближение среднего поля, а по своему формализму он относится к группе кластерных методов, но отличается от них возможностью детального учета симметрии кристалла с любой степенью дальнего порядка. В МФПП кристалл описывается как совокупность фигур с различными конфигурациями  $i$ , которым соответствуют определенные значения вероятности и энергии. Благодаря этому конфигурационная энергия решетки упорядочивающегося кристалла (внутренняя энергия кристалла) рассматривается как алгебраическая сумма величин, пропорциональных вероятностям кластеров и фигур перекрытия. Вероятности любых фигур в МФПП выражаются через функцию распределения  $n(\mathbf{r})$ , поэтому число независимых переменных невелико и совпадает с числом параметров дальнего порядка. Таким образом, метод функционала параметров порядка наряду с точным учетом взаимодействия частиц в кластере любого размера позволяет учитывать симметрию решетки упорядоченной фазы и тем самым дальнедействующие корреляции в кристалле. Кроме того, важным отличием МФПП от других методов теории атомного упорядочения является возможность учета температурной зависимости энтальпии реального кристалла.

С помощью МФПП впервые с учетом упорядочения сильно нестехиометрических соединений были рассчитаны фазовые диаграммы систем Ti–C, Ti–B–C, Zr–C, Hf–C, V–C, Nb–C, Ta–C, Zr–Nb–C [22–30].

Расчет любого фазового равновесия сводится к определению и сравнению свободных энергий находящихся в равновесии фаз, благодаря чему можно найти интервалы температур и концентраций, в пределах которых термодинамически равновесна та или иная фаза. В случае превращений беспорядок–порядок сравнивают свободные энергии неупорядоченной и различных упорядоченных фаз, а для превращений

порядок–порядок сравнивают свободные энергии различных упорядоченных фаз и находят температурные и концентрационные интервалы их существования. Таким образом, конечным результатом расчета упорядочения является построение фазовой диаграммы. Расчет фазовых диаграмм систем, в которых происходит упорядочение, является одной из самых сложных задач по расчету любых фазовых диаграмм. Применительно к нестехиометрическим соединениям внедрения (карбиды, нитриды, оксиды переходных металлов и их взаимные твердые растворы) эту задачу стали решать только после 1985 года с помощью метода функционала параметров порядка, который подробно описан в предыдущей главе.

В этой главе будут рассмотрены особенности описания фазовых равновесий с помощью МФПП, обобщены данные по фазовым равновесиям в двойных системах М–С и М–N и приведены их фазовые диаграммы, рассчитанные с учетом упорядочения методами функционала параметров порядка и Монте–Карло, а также фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем, рассчитанные в приближении субрегулярных растворов. Построение фазовых диаграмм важно не только теоретически, но и практически, так как позволяет найти температурно-концентрационные области существования неупорядоченной и упорядоченных фаз, заметно отличающихся структурой и свойствами [31–34].

### § 10.1. Расчет превращений беспорядок–порядок в нестехиометрических соединениях

Как показано в параграфе 8.1, условие равновесия (8.10) для многофазных систем выполняется в том случае, если химические потенциалы  $\mu_i$  вещества во всех фазах равны, т. е.  $\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n$ . Для многокомпонентных систем условие равновесия (8.10) выполняется для каждого из компонентов системы; иначе говоря, в условиях равновесия многофазной многокомпонентной системы должны быть равны между собой химические потенциалы каждого данного компонента во всех фазах.

Рассмотрим упорядочение нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y\Box_{1-y}$ , т. е. упорядочение в двухкомпонентной системе  $\text{X}-\Box$ . В этом случае при изучении двухфазного равновесия необходимо решить систему уравнений

$$\begin{cases} \mu_1^{(\text{X})} = \mu_2^{(\text{X})}, \\ \mu_1^{(\Box)} = \mu_2^{(\Box)}, \end{cases} \quad (10.1)$$

где химические потенциалы  $\mu^{(\text{X})}$  и  $\mu^{(\Box)}$  выражаются через свободную энергию соответствующей фазы:

$$\begin{cases} \mu^{(\text{X})} = F(y, T) + (1 - y)\partial F(y, T)/\partial y, \\ \mu^{(\Box)} = F(y, T) - y\partial F(y, T)/\partial y. \end{cases} \quad (10.2)$$

Как показано в предыдущем разделе, в методе функционала параметров порядка свободная энергия нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  ( $\text{MX}_y\Box_{1-y}$ ) с любой степенью порядка описывается формулой (9.71). При  $\eta = 0$  выражение (9.71) преобразуется к виду (9.72), описывающему только неупорядоченное состояние. С учетом этого и формулы (10.2) рассмотрим условия равновесия неупорядоченной фазы  $\text{MX}_y$  и упорядоченной фазы  $\text{M}_{2t}\text{X}_{2t-1}$ , которые имеют свободные энергии  $F(y, 0, T)$  и  $F(y, \eta, T)$ .



Равновесие неупорядоченной и упорядоченной фаз описывается системой уравнений

$$\frac{\partial F(y_1, 0, T)}{\partial y_1} = \frac{\partial F(y_2, \eta, T)}{\partial y_2}, \quad (10.3)$$

$$F(y_1, 0, T) - y_1 \frac{\partial F(y_1, 0, T)}{\partial y_1} = F(y_2, \eta, T) - y_2 \frac{\partial F(y_2, \eta, T)}{\partial y_2}, \quad (10.4)$$

где  $y_1$  и  $y_2$  — относительное содержание компонента X в неупорядоченной и упорядоченной фазах, соответственно.

Пусть равновесное состояние кристалла таково, что все возможные значения функции распределения вырождаются в два значения  $n_1^{(d)}$  и  $n_2^{(d)}$  (9.94), соответствующие равенству параметров дальнего порядка  $\eta_1 = \eta_2 = \dots = \eta_m = \eta$ . Согласно работе [35] в этом случае после подстановки (9.66), (9.67) и (9.102) в систему уравнений (10.3), (10.4) и их преобразования с учетом (9.94) получим условия равновесия неупорядоченной фазы  $A_y B_{1-y}$  (или  $MX_y$ ) и упорядоченной фазы  $A_{2t-1} B$  (или  $M_{2t} X_{2t-1}$ ):

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{R^{(s)}} y_1^{(n-1)} [n + (1-n)y_1] F_n(T) + k_B T \ln y_1 = \\ & = \sum_s \mathcal{X}^{(s)} y^{(s)} \left\{ \sum_{n=0}^{R^{(s)}} \left[ P_0^{(n)(s)} + (1-y_2) \frac{\partial P_0^{(n)(s)}}{\partial y_2} \right] F_n(T) - \right. \\ & \quad \left. - \eta \sum_{n=0}^{R^{(s)}} \frac{\partial P_0^{(n)(s)}}{\partial \eta} F_n(T) + \frac{k_B T}{2t} [\ln n_1^{(d)} + (2t-1) \ln n_2^{(d)}] \right\}_{\eta=\eta_{eq}}, \\ & \sum_{n=0}^{R^{(s)}} (1-n) y_1^n F_n(T) + k_B T \ln(1-y_1) = \\ & = \sum_s \mathcal{X}^{(s)} y^{(s)} \left\{ \sum_{n=0}^{R^{(s)}} \left[ P_0^{(n)(s)} - y_2 \frac{\partial P_0^{(n)(s)}}{\partial y_2} \right] F_n(T) - \eta \sum_{n=0}^{R^{(s)}} \frac{\partial P_0^{(n)(s)}}{\partial \eta} F_n(T) + \right. \\ & \quad \left. + \frac{k_B T}{2t} [\ln(1-n_1^{(d)}) + (2t-1) \ln(1-n_2^{(d)})] \right\}_{\eta=\eta_{eq}}. \quad (10.5) \end{aligned}$$

Аналогично можно записать условия равновесия двух упорядоченных фаз типа  $A_{2t_i-1} B$  или  $M_{2t_i} X_{2t_i-1}$ , где  $i = 1$  или  $2$ :

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^2 (-1)^i \sum_s \mathcal{X}^{(s)} y^{(s)} \left\{ \sum_{n=0}^{R^{(s)}} \left[ P_{0i}^{(n)(s)} + (1-y_i) \frac{\partial P_{0i}^{(n)(s)}}{\partial y_i} \right] F_n(T) - \eta_i \sum_{n=0}^{R^{(s)}} \frac{\partial P_{0i}^{(n)(s)}}{\partial \eta_i} F_n(T) + \right. \\ & \quad \left. + \frac{k_B T}{2t_i} [\ln n_{1,i}^{(d)} + (2t_i-1) \ln n_{2,i}^{(d)}] \right\}_{\eta_i=\eta_{i,eq}} = 0, \end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^2 (-1)^i \sum_s \mathcal{X}^{(s)} y^{(s)} \left\{ \sum_{n=0}^{R^{(s)}} \left[ P_{0i}^{(n)(s)} - y_i \frac{\partial P_{0i}^{(n)(s)}}{\partial y_i} \right] F_n(T) - \eta_i \sum_{n=0}^{R^{(s)}} \frac{\partial P_{0i}^{(n)(s)}}{\partial \eta_i} F_n(T) + \right.$$



$$+ \frac{k_B T}{2t_i} \left[ \ln(1 - n_{1,i}^{(d)}) + (2t_i - 1) \ln(1 - n_{2,i}^{(d)}) \right] \Bigg\}_{\eta_i = \eta_{i,eq}} = 0. \quad (10.6)$$

В (10.6)  $y_i$ ,  $P_{0i}^{(n)(s)}$ ,  $\eta_i$ ,  $t_i$ ,  $n_{1,i}^{(d)}$  и  $n_{2,i}^{(d)}$  — соответствующие величины для упорядоченной фазы  $A_{2t_i-1}B$  (или  $M_{2t_i}X_{2t_i-1}$ ).

Равновесное значение параметра дальнего порядка  $\eta_{eq}$  в упорядоченной фазе  $A_{2t-1}B$  (или  $M_{2t}X_{2t-1}$ ) можно найти из условия минимума свободной энергии этой фазы, когда достигается термодинамическое равновесие, т.е. из условия  $\partial F(y, \eta, T)/\partial \eta = 0$ ; с учетом (9.66) и (9.102) оно имеет вид

$$\sum_s \varkappa^{(s)} y^{(s)} \left\{ \sum_{n=0}^{R^{(s)}} \frac{\partial P_0^{(n)(s)}}{\partial \eta} F_n(T) - k_B T \frac{2t-1}{4t^2} \ln \left[ n_2^{(d)}(1 - n_1^{(d)})/n_1^{(d)}(1 - n_2^{(d)}) \right] \right\}_{\eta = \eta_{eq}} = 0. \quad (10.7)$$

Уравнения (10.5)–(10.7) позволяют рассчитать равновесные фазовые диаграммы двойных систем, в которых возможно упорядочение. Параметрами расчета являются коэффициенты  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$ , ...,  $F_n(T)$  разложения (9.67) свободной энергии неупорядоченного кристалла. Таким образом, в МФПП для расчета переходов беспорядок–порядок и порядок–порядок и равновесных структурных состояний достаточно знать свободную энергию только неупорядоченного состояния кристалла. Она может быть задана модельно или получена из экспериментальных термодинамических данных.

В разделе 9.5 показано, что разложения энтальпии образования (9.22) и свободной энергии (9.67) неупорядоченных нестехиометрических соединений  $MX_y$  ограничены членами второго порядка по  $y$  и имеют вид (9.69) и (9.72). Поскольку для реальных нестехиометрических соединений  $F_{n>2}(T) \equiv 0$ ,  $\varkappa^{(a)} = \varkappa^{(b)} = 0$  и  $\varkappa^{(c)} = 1$ , то система уравнений (10.5), описывающая равновесие неупорядоченной фазы  $MX_y$  и упорядоченной фазы  $M_{2t}X_{2t-1}$ , приобретает вид

$$\begin{aligned} y_1(2 - y_1) + \frac{k_B T}{F_2(T)} \ln y_1 &= \\ &= y_2(2 - y_2) + \frac{a^{(s)}}{4t^2} \eta_{eq}^2 + \frac{1}{2t} \frac{k_B T}{F_2(T)} \left[ \ln n_1^{(d)} + (2t - 1) \ln n_2^{(d)} \right]_{\eta = \eta_{eq}}, \\ y_1^2 - \frac{k_B T}{F_2(T)} \ln(1 - y_1) &= \\ &= y_2^2 - \frac{a^{(s)}}{4t^2} \eta_{eq}^2 - \frac{1}{2t} \frac{k_B T}{F_2(T)} \left[ \ln(1 - n_1^{(d)}) + (2t - 1) \ln(1 - n_2^{(d)}) \right]_{\eta = \eta_{eq}}. \end{aligned} \quad (10.8)$$

Условия равновесия двух упорядоченных фаз  $M_{2t_i}X_{2t_i-1}$  (где  $i = 1$  или  $2$ ) имеют вид

$$\sum_{i=1}^2 (-1)^i \{ y_i(2 - y_i) + \frac{a_i^{(s)}}{4t_i^2} \eta_{i,eq}^2 + \frac{1}{2t_i} \frac{k_B T}{F_2(T)} \left[ \ln n_{1,i}^{(d)} + (2t_i - 1) \ln n_{2,i}^{(d)} \right]_{\eta_i = \eta_{i,eq}} \} = 0,$$

$$\sum_{i=1}^2 (-1)^i \left\{ y_i^2 - \frac{a_i^{(s)}}{4t_i} \eta_{i,\text{eq}}^2 - \frac{1}{2t_i} \frac{k_B T}{F_2(T)} \left[ \ln(1 - n_{1,i}^{(d)}) + (2t_i - 1) \ln(1 - n_{2,i}^{(d)}) \right]_{\eta_i = \eta_{i,\text{eq}}} \right\} = 0. \quad (10.9)$$

Решая системы уравнений (10.8) и (10.9) для всех двойных равновесий, возможных в упорядочивающемся соединении  $MX_y$ , можно найти положение фазовых границ и построить равновесную фазовую диаграмму.

Учитывая (9.95), (9.101) и значения  $\chi^{(s)}$  и  $y^{(s)}$ , выражение (10.7) для равновесного параметра дальнего порядка можно представить в виде

$$\frac{1}{\eta_{\text{eq}}} \ln \left[ \frac{n_2^{(d)}(1 - n_1^{(d)})}{n_1^{(d)}(1 - n_2^{(d)})} \right]_{\eta = \eta_{\text{eq}}} = \frac{2a^{(s)}}{(2t - 1)} \frac{F_2(T)}{k_B T}. \quad (10.10)$$

Как видно из уравнения (10.10), равновесный параметр дальнего порядка является функцией не только от  $y$  и  $T$ , но и от энергетического параметра  $F_2(T)$ , т. е. зависит от природы нестехиометрического соединения, в котором происходит упорядочение.

В целом использование уравнений (9.72), (9.94), (9.95), (9.101), (9.102), (9.105), (9.110), (9.111), (9.118), (10.8)–(10.10) позволяет не только построить фазовые диаграммы систем с упорядочением, но и рассчитать зависимости свободной энергии, энтропии, параметра дальнего порядка от температуры и состава соединения  $MX_y$ , определить скачки энтропии и параметра порядка в точке фазового превращения первого рода и величину энтальпии (теплоты) фазового превращения.

## § 10.2. Учет упорядочения соединения $MX_y$ на модельной фазовой диаграмме системы $M-X$

Согласно работам [31–40] и результатам структурных исследований, которые обобщены в главе 3, в нестехиометрических соединениях  $MX_y$  с базисной структурой  $B1$  с точки зрения кристаллографии возможно образование сверхструктур типа  $M_2X$ ,  $M_3X_2$ ,  $M_4X_3$ ,  $M_6X_5$  и  $M_8X_7$ . Детальное кристаллографическое описание этих сверхструктур  $M_{2t}X_{2t-1}$  и функций распределения атомов внедрения в них дано в главе 5; значения коэффициентов  $t$  и  $a^{(s)}$  для всех сверхструктур приведены в табл. 10.1.

В параграфе 9.5 показано, что для неупорядоченных нестехиометрических соединений  $MX_y$ , свободная энергия которых имеет вид (9.72), энергетический параметр  $F_2(T)$  положителен. Поскольку  $T_{\text{tr}}$  всегда положительна, то из формул (9.110) и (9.118) следует, что коэффициент  $a^{(s)}$  может быть только положительным. Таким образом, предположение об образовании в соединении  $MX_y$  с базисной структурой  $B1$  тригональной (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) сверхструктуры типа  $M_3X_2$ , для которой  $a^{(s)} < 0$  (табл. 10.1), можно сразу отбросить. Поэтому далее при упоминании упорядоченной фазы  $M_3X_2$  будут иметься в виду только ромбические (пр. гр.  $Immm$  и  $C222_1$ ) и моноклинная (пр. гр.  $P2$ ) сверхструктуры этого типа.

Зная величины  $a^{(s)}$  и  $t$ , можно по формулам (9.105) и (9.109) рассчитать значения параметров  $\eta_{\text{tr}}$  при образовании в нестехиометрическом соединении  $MX_y$  сверхструктур типа  $M_3X_2$ ,  $M_4X_3$ ,  $M_6X_5$  и  $M_8X_7$  (табл. 10.2) и значения параметров  $\eta_{\text{tr}}$  в упорядоченных фазах при переходах порядок–порядок  $M_2X$ – $M_3X_2$  и  $M_3X_2$ – $M_6X_5$  (табл. 10.3).

Общий вид модельной равновесной фазовой диаграммы системы  $M-X$  с упорядочивающимся нестехиометрическим соединением  $MX_y$ , в котором возможно полное

Таблица 10.1. Структурные характеристики возможных упорядоченных фаз  $M_{2t}X_{2t-1}$  сильно нестехиометрических соединений  $MX_y$  с базисной структурой типа  $B1$  (NaCl)

Тип упорядоченной фазы	Пространственная группа	$m_{21}^{(1)}$	$m_{21}^{(2)}$	$t$	$a^{(s)}$	$2a^{(s)}/(2t-1)$
$M_2X$	$R\bar{3}m, Fd\bar{3}m$	1/2	1	1	0,2	0,4
$M_2X$	$I4_1/amd$	2/3	1/3	1	0,2	0,4
$M_2X$	$P4/mmm$	2/3	0	1	0,067 (1/15)	0,133 (2/15)
$M_3X_2$	$Immm, P2$	5/6	2/3	1,5	0,4	0,4
$M_3X_2$	$C222_1$	3/4	1	1,5	0,4	0,4
$M_3X_2$	$P\bar{3}m1$	1/2	1	1,5	-0,2	-0,2
$M_4X_3$	$Pm\bar{3}m$	1	0	2	0,2	0,133 (2/15)
$M_4X_3$	$I4/mmm$	1	1/3	2	0,467 (7/15)	0,311 (14/45)
$M_6X_5$	$C2/m, P3_1, C2$	1	1	3	1,0	0,4
$M_8X_7$	$Fm\bar{3}m, P4_332$	1	1	4	1,0	0,286 (2/7)

замещение всех неметаллических атомов внедрения  $X$  структурными вакансиями, т.е.  $y$  изменяется от 0 до 1, найден в работе [11].

Согласно результатам термодинамических расчетов [22, 25, 26, 31–35] и кристаллографического анализа [40] (см. также раздел 5.5), образование сверхструктур типа  $M_3X_2$ ,  $M_4X_3$ ,  $M_6X_5$  и  $M_8X_7$  является фазовым переходом первого рода, тогда как сверхструктура типа  $M_2X$  может формироваться по механизму фазового перехода второго рода. Превращения одной упорядоченной фазы в другую являются переходами первого рода.

Из уравнений (9.110) и (9.118) следует, что величина  $T_{tr}$  зависит от коэффициента  $2a^{(s)}/(2t-1)$ . Для сверхструктур типа  $M_2X$  (пр. гр.  $R\bar{3}m, Fd\bar{3}m, I4_1/amd$ ),  $M_3X_2$  (пр. гр.  $Immm, C222_1, P2$ ) и  $M_6X_5$  (пр. гр.  $C2/m, C2, P3_1$ ) этот коэффициент наибольший и равен 0,4, а наименьшее положительное значение он имеет для тетрагональной (пр. гр.  $P4/mmm$ )  $M_2X$  и кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ )  $M_4X_3$  сверхструктур (табл. 10.1). Из этого ясно, что для сверхструктур типа  $M_2X$  (пр. гр.  $R\bar{3}m, Fd\bar{3}m, I4_1/amd$ ),  $M_3X_2$  (пр. гр.  $Immm, C222_1, P2$ ) и  $M_6X_5$  (пр. гр.  $C2/m, C2, P3_1$ ) температуры перехода порядок–беспорядок сравнимы по величине и на равновесной фазовой диаграмме эти сверхструктуры устойчивы в близких температурных, но различных концентрационных интервалах. Тетрагональная (пр. гр.  $I4/mmm$ )  $M_4X_3$ , кубическая (пр. гр.  $Fm\bar{3}m, P4_332$ )  $M_8X_7$  и, особенно, тетрагональная (пр. гр.  $P4/mmm$ )  $M_2X$  и кубическая (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ )  $M_4X_3$  сверхструктуры могут быть устойчивы только в низкотемпературной области.

Модельная фазовая диаграмма упорядочивающегося нестехиометрического соединения  $MX_y$  ( $0 < y < 1$ ) рассчитана и построена для интервала температур от 300 К до температуры перехода  $T_{tr}$  [22]. Для нестехиометрических карбидов и нитридов в этой области температур величина  $k_B T/F_2(T)$  является монотонной возрастающей функцией от  $T$ ; это позволило построить фазовую диаграмму с использованием безразмерной приведенной температуры  $k_B T/F_2(T)$  (для обсуждаемых соединений приведенная температура  $k_B T/F_2(T) = 0,02$  соответствует примерно 300 К). Из рассчитанной фазовой диаграммы (рис. 10.1) следует, что при упорядочении нестехиометрического соединения  $MX_y$  образуются упорядоченные фазы типа  $M_2X$ ,  $M_3X_2$  и  $M_6X_5$ . На фазовой диаграмме имеются также четыре двухфазные области:  $M_2X + M_3X_2$ ,  $M_3X_2 + M_6X_5$ ,  $M_6X_5 + MX_y$  и  $M_3X_2 + MX_y$ . В узком концентрационном интервале

$0,5236 \leq y \leq 0,5255$  ( $y \equiv X/M$ ) при приведенной температуре  $k_B T/F_2(T) = 0,09981$  фаза  $M_6X_5$  может образовываться по перитектоидной реакции  $M_3X_2 + MX_y \rightarrow M_6X_5$  (рис. 10.1, вставка). В точке (2) перитектоидного превращения (рис. 10.1, вставка) концентрационные зависимости свободных энергий фаз  $M_3X_2$ ,  $MX_y$  и  $M_6X_5$  имеют общую касательную, причем минимум свободной энергии неупорядоченной фазы  $MX_y$  соответствует большей величине  $y$ , чем минимумы свободных энергий упорядоченных фаз  $M_3X_2$  и  $M_6X_5$ .

Упорядоченные фазы типа  $M_2X$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ),  $M_4X_3$  и  $M_8X_7$  даже в низкотемпературной области (при  $k_B T/F_2(T)$ , близкой к 0,02) имеют малые значения параметра  $\eta_{eq}$ , а их свободная энергия больше свободной энергии других сверхструктур. По этой причине в условиях равновесия упорядоченные фазы типа  $M_2X$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ),  $M_4X_3$  и  $M_8X_7$  не могут возникать в нестехиометрических соединениях  $MX_y$  с базисной структурой  $B1$ .

Таким образом, при упорядочении нестехиометрического соединения  $MX_y$  образуются упорядоченные фазы типа  $M_2X$ ,  $M_3X_2$  и  $M_6X_5$ . На рис. 10.2 показаны зависимости параметров  $\eta_{tr}$  и  $\eta_{max}$  от состава нестехиометрического соединения  $MX_y$

Таблица 10.2. Равновесные значения параметра дальнего порядка в точке перехода,  $\eta_{tr}$ , при образовании в нестехиометрическом соединении  $MX_y$  сверхструктур типа  $M_{2t}X_{2t-1}$

$y$	$\eta_{tr}$				$y$	$\eta_{tr}$			
	$M_3X_2$ $t = 1,5$	$M_4X_3$ $t = 2$	$M_6X_5$ $t = 3$	$M_8X_7$ $t = 4$		$M_3X_2$ $t = 1,5$	$M_4X_3$ $t = 2$	$M_6X_5$ $t = 3$	$M_8X_7$ $t = 4$
0,01	0,000	0,002	0,002	0,001	0,26	0,003	0,025	0,025	0,025
0,02	0,000	0,002	0,003	0,003	0,27	0,003	0,025	0,025	0,025
0,03	0,001	0,004	0,003	0,004	0,28	0,003	0,025	0,025	0,025
0,04	0,001	0,005	0,004	0,004	0,29	0,003	0,025	0,025	0,025
0,05	0,001	0,006	0,005	0,005	0,30	0,003	0,025	0,025	0,025
0,06	0,001	0,007	0,006	0,006	0,31	0,003	0,025	0,025	0,025
0,07	0,002	0,008	0,007	0,007	0,32	0,003	0,025	0,025	0,025
0,08	0,002	0,009	0,008	0,008	0,33	0,004	0,025	0,025	0,025
0,09	0,002	0,010	0,009	0,009	0,34	0,004	0,026	0,025	0,025
0,10	0,002	0,011	0,009	0,010	0,35	0,004	0,026	0,025	0,026
0,11	0,002	0,011	0,010	0,011	0,36	0,004	0,026	0,026	0,032
0,12	0,002	0,012	0,010	0,013	0,37	0,005	0,027	0,035	0,036
0,13	0,002	0,012	0,011	0,013	0,38	0,005	0,039	0,039	0,038
0,14	0,002	0,013	0,012	0,014	0,39	0,005	0,040	0,040	0,039
0,15	0,002	0,014	0,013	0,015	0,40	0,006	0,040	0,040	0,039
0,16	0,002	0,015	0,014	0,016	0,41	0,006	0,041	0,040	0,040
0,17	0,002	0,016	0,016	0,017	0,42	0,007	0,042	0,041	0,041
0,18	0,003	0,017	0,018	0,018	0,43	0,007	0,043	0,042	0,042
0,19	0,003	0,018	0,018	0,019	0,44	0,008	0,044	0,043	0,043
0,20	0,003	0,019	0,019	0,020	0,45	0,009	0,046	0,044	0,044
0,21	0,003	0,020	0,020	0,020	0,46	0,010	0,047	0,046	0,046
0,22	0,003	0,021	0,021	0,021	0,47	0,011	0,050	0,046	0,048
0,23	0,003	0,022	0,022	0,022	0,48	0,012	0,052	0,051	0,051
0,24	0,003	0,023	0,023	0,023	0,49	0,013	0,056	0,055	0,054
0,25	0,003	0,025	0,025	0,024	0,50	0,015	0,061	0,059	0,059

Таблица 10.2 (продолжение)

$y$	$\eta_{tr}$				$y$	$\eta_{tr}$			
	$M_3X_2$ $t = 1,5$	$M_4X_3$ $t = 2$	$M_6X_5$ $t = 3$	$M_8X_7$ $t = 4$		$M_3X_2$ $t = 1,5$	$M_4X_3$ $t = 2$	$M_6X_5$ $t = 3$	$M_8X_7$ $t = 4$
0,51	0,027	0,062	0,066	0,065	0,76	0,299	0,467	0,566	0,571
0,52	0,039	0,071	0,075	0,074	0,77	0,293	0,467	0,583	0,591
0,53	0,056	0,084	0,087	0,085	0,78	0,287	0,465	0,598	0,611
0,54	0,074	0,100	0,102	0,100	0,79	0,279	0,459	0,612	0,631
0,55	0,096	0,118	0,119	0,117	0,80	0,270	0,451	0,623	0,650
0,56	0,114	0,139	0,139	0,137	0,81	0,260	0,440	0,632	0,668
0,57	0,134	0,160	0,160	0,158	0,82	0,250	0,427	0,636	0,684
0,58	0,153	0,181	0,182	0,179	0,83	0,239	0,411	0,635	0,699
0,59	0,172	0,203	0,205	0,201	0,84	0,227	0,394	0,629	0,712
0,60	0,190	0,225	0,228	0,223	0,85	0,215	0,375	0,616	0,721
0,61	0,205	0,246	0,250	0,245	0,86	0,202	0,354	0,596	0,725
0,62	0,219	0,267	0,273	0,267	0,87	0,190	0,332	0,570	0,720
0,63	0,233	0,288	0,295	0,289	0,88	0,176	0,309	0,538	0,705
0,64	0,247	0,308	0,317	0,312	0,89	0,162	0,286	0,502	0,678
0,65	0,260	0,328	0,340	0,334	0,90	0,148	0,261	0,462	0,638
0,66	0,271	0,347	0,362	0,356	0,91	0,134	0,236	0,420	0,588
0,67	0,281	0,365	0,383	0,378	0,92	0,120	0,211	0,377	0,531
0,68	0,289	0,382	0,405	0,400	0,93	0,106	0,185	0,332	0,470
0,69	0,296	0,398	0,427	0,421	0,94	0,091	0,159	0,285	0,406
0,70	0,301	0,414	0,448	0,443	0,95	0,075	0,133	0,239	0,340
0,71	0,304	0,427	0,469	0,465	0,96	0,060	0,106	0,191	0,273
0,72	0,307	0,439	0,489	0,486	0,97	0,045	0,080	0,144	0,205
0,73	0,306	0,450	0,509	0,508	0,98	0,030	0,053	0,096	0,137
0,74	0,305	0,458	0,529	0,529	0,99	0,015	0,027	0,048	0,069
0,75	0,303	0,464	0,548	0,550	1,00	0	0	0	0

при образовании в нем по механизму фазовых переходов первого рода сверхструктур типа  $M_3X_2$  и  $M_6X_5$ .

При расчете упорядочения в реальных нестехиометрических соединениях необходимо дополнительно учитывать краевые (граничные) условия равновесия. Например, в системе V–C верхней границей области гомогенности неупорядоченного кубического карбида ванадия  $VC_y$  соответствует  $VC_{0,875}$  (для всех других карбидов и нитридов со структурой B1 верхней границей области гомогенности является соединение, по составу близкое или совпадающее с  $MX_{1,00}$ ). Именно граничный эффект является причиной того, что только в карбиде ванадия образуется кубическая упорядоченная фаза  $V_8C_7$  (пр. гр.  $P4_132$  или  $P4_332$ ). В других карбидах и нитридах равновесная кубическая упорядоченная фаза типа  $M_8X_7$  не образуется.

В реальных нестехиометрических соединениях  $MX_y$  полное замещение неметаллических атомов вакансиями невозможно, так как симметрия кристаллической решетки металла M отличается от симметрии металлической подрешетки нестехиометрического соединения [31–34]; наконец, в системе M–X могут существовать и другие (кроме  $MX_y$ ) соединения. Например, переходные металлы V группы образуют с углеродом и азотом не только кубические карбиды и нитриды  $MX_y$  со

Таблица 10.3. Равновесные значения параметра дальнего порядка в точке перехода,  $\eta_{tr}$ , при переходах порядок–порядок  $M_2X-M_3X_2$  и  $M_3X_2-M_6X_5$

$\eta_{tr}$			$\eta_{tr}$		
переход $M_2X-M_3X_2$			переход $M_3X_2-M_6X_5$		
$y$	фаза $M_2X$	фаза $M_3X_2$	$y$	фаза $M_3X_2$	фаза $M_6X_5$
0,52	0,259	0,240	0,52	0,075	0,078
0,53	0,380	0,363	0,53	0,078	0,094
0,54	0,499	0,480	0,54	0,120	0,136
0,55	0,591	0,582	0,55	0,161	0,178
0,56	0,682	0,6825	0,56	0,203	0,219
0,57	0,777	0,7917	0,57	0,245	0,261
0,58	0,835	0,8667	0,58	0,283	0,295
0,583	0,8338	0,8744	0,59	0,319	0,335
			0,60	0,357	0,375
			0,61	0,395	0,415
			0,62	0,433	0,454
			0,63	0,471	0,494
			0,64	0,509	0,535
			0,65	0,548	0,576
			0,66	0,586	0,616
			0,67	0,624	0,655
			0,68	0,659	0,694
			0,69	0,690	0,732
			0,70	0,718	0,767
			0,71	0,744	0,801
			0,72	0,763	0,833
			0,73	0,775	0,862
			0,74	0,770	0,8847
			0,75	0,7496	0,9000
			0,752	0,7439	0,9024

структурой  $B1$ , но и соединения  $M_2X_y$  с гексагональной структурой. В связи с этим при построении фазовых диаграмм реальных систем  $M-X$  наряду с упорядочением нужно дополнительно рассчитывать равновесия с металлом  $M$  или соединением  $M_2X_y$  ( $M_2X(\text{comp})$ ).

Равновесие между металлом  $M$  и упорядоченной фазой  $M_{2t}X_{2t-1}$ , т. е. положение фазовой границы между двухфазной областью ( $M + M_{2t}X_{2t-1}$ ) и упорядоченной фазой  $M_{2t}X_{2t-1}$  описывается [22] выражением

$$F_M(T) = F_0(T) - y^2 F_2(T) + \frac{a^{(s)}}{4t^2} \eta_{eq}^2 F_2(T) + \frac{k_B T}{2t} \left[ \ln(1 - n_1^{(d)}) + (2t - 1) \ln(1 - n_2^{(d)}) \right]_{\eta=\eta_{eq}}, \quad (10.11)$$

где  $F_M(T)$  — свободная энергия металла  $M$ .

Равновесие между упорядоченной фазой  $M_{2t}X_{2t-1}$  и соединением  $MX_{y_b}$  ( $y_b$  — максимальное относительное содержание неметаллических атомов  $X$  на верхней

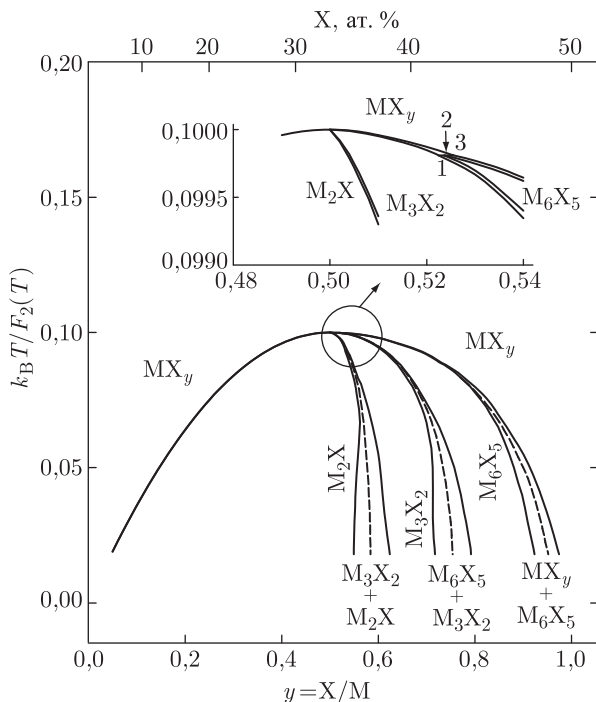


Рис. 10.1. Модельная равновесная фазовая диаграмма системы М-Х, построенная [22] с учетом упорядочения атомов внедрения Х и структурных вакансий □ в нестехиометрическом соединении внедрения  $MX_y$  ( $MX_y \square_{1-y}$ ) в предположении полного замещения всех неметаллических атомов внедрения Х вакансиями □. Сплошные линии — фазовые границы, пунктир — линии фазовых переходов порядок-порядок и порядок-беспорядок первого рода; для перехода  $MX_y \leftrightarrow M_2X$  второго рода фазовая граница и линия фазового перехода совпадают. На вставке показана увеличенная часть области упорядочения, где приведенной температуре  $k_B T / F_2(T) = 0,09981$  происходит перитектонное превращение  $M_3X_2 + MX_y \rightarrow M_6X_5$ ; координаты  $y = X/M$  точек 1, 2 и 3 равны 0,5236, 0,524 и 0,5255, соответственно

границе области гомогенности) описывается [25] уравнением

$$F_{MX_{yb}(\text{comp})}(T) = F_0(T) + y_b F_1(T) + y(2y_b - y)F_2(T) + \frac{a^{(s)}}{4t^2} \eta_{\text{eq}}^2 F_2(T) + \frac{k_B T}{2t} \left\{ \ln \left[ (n_1^{(d)})^{y_b} (1 - n_1^{(d)})^{(1-y_b)} \right] + (2t - 1) \ln \left[ (n_2^{(d)})^{y_b} (1 - n_2^{(d)})^{(1-y_b)} \right] \right\}_{\eta=\eta_{\text{eq}}}. \quad (10.12)$$

В соответствии с (10.12) положение нижней границы области гомогенности упорядоченной фазы  $M_{2t}X_{2t-1}$ , которая находится в равновесии с соединением  $M_2X(\text{comp})$  (или  $MX_{0,5}(\text{comp})$ , т. е.  $y_b = 0,5$ ), можно рассчитать по уравнению

$$0,5F_{M_2X(\text{comp})}(T) = F_0(T) + 0,5F_1(T) + y(1 - y)F_2(T) + \frac{a^{(s)}}{4t^2} \eta_{\text{eq}}^2 F_2(T) + \frac{k_B T}{4t} \left\{ \ln \left[ n_1^{(d)} (1 - n_1^{(d)}) \right] + (2t - 1) \ln \left[ n_2^{(d)} (1 - n_2^{(d)}) \right] \right\}_{\eta=\eta_{\text{eq}}}, \quad (10.13)$$



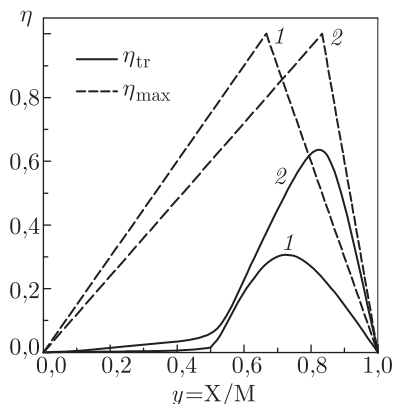


Рис. 10.2. Зависимость равновесного параметра дальнего порядка в точке перехода  $\eta_{tr}$  и максимального значения параметра дальнего порядка  $\eta_{max}$  от состава соединения  $\text{MX}_y$  при образовании упорядоченных фаз типа  $\text{M}_3\text{X}_2$  (1) и  $\text{M}_6\text{X}_5$  (2)

где  $F_{\text{M}_2\text{X}(\text{comp})}$  — свободная энергия низшего гексагонального карбида или нитрида. В неупорядоченном состоянии, когда  $\eta = 0$ , уравнения (10.11) и (10.13) описывают положение нижней границы области гомогенности неупорядоченного нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$ . Таким образом, эти уравнения позволяют рассчитать равновесие с нестехиометрическим соединением  $\text{MX}_y$ , которое может находиться в состоянии с любой степенью дальнего порядка от  $\eta_{max}$  до 0.

Рассмотрим более подробно, как можно определить параметры  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$  и  $F_2(T)$  свободной энергии неупорядоченного нестехиометрического соединения, необходимые для расчета фазовых равновесий.

При описании термодинамики твердого тела давление рассматривается как постоянная величина (обычно полагают, что  $p = 0$ ). В изобарических условиях внутренняя энергия, т.е. конфигурационная энергия кристалла  $E$  совпадает с энтальпией  $H$ . Энтальпия соединения при температуре 298 К равна энтальпии образования этого соединения из элементов, т.е.  $H_{298}^\circ \equiv \Delta H_{f298}^\circ$ . Отсюда с учетом температурной зависимости энтальпии нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  следует, что

$$E(y, T) = H(y, T) = H_{298}^\circ(y) + (H_T^\circ - H_{298}^\circ)_{\text{MX}_y} \equiv \Delta H_{f298}^\circ(y) + (H_T^\circ - H_{298}^\circ)_{\text{MX}_y}. \quad (10.14)$$

Как показано в параграфе 9.5, свободная энергия неупорядоченного нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  описывается выражением (9.72)

$$F(y, 0, T) = E(y, T) - T[S(y, 0, T) + S_c(y, 0)] \equiv F_0(T) + yF_1(T) + y^2F_2(T) - TS_c(y, 0) \quad (10.15)$$

и включает в себя конфигурационную энергию и энтропийное слагаемое. В выражении (10.15) величины  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$  и  $F_2(T)$  есть энергетические параметры свободной энергии, а энтропия кристалла складывается из комбинаторной (конфигурационной) энтропии  $S_c(y, 0)$ , которая не зависит от температуры, и из неконфигурационной энтропии  $S(y, 0, T)$ , в явном виде зависящей от температуры. Температурную зависимость энтропии можно представить через ее стандартное значение и изменение

с температурой в виде  $S(T) = S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T [d(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T] \equiv S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T (C_p/T)dT$ ,  
поэтому

$$S(y, 0, T) = S_{298}^{\circ}(y) + \int_{298}^T [d(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{MX_y}/T] \equiv S_{298}^{\circ}(y) + \int_{298}^T (C_p(y)/T)dT. \quad (10.16)$$

Как видно из (10.15), та часть свободной энергии неупорядоченного соединения  $MX_y$ , которая не включает слагаемое, учитывающее вклад конфигурационной энтропии  $S_c(y, 0)$ , равна

$$F_0(T) + yF_1(T) + y^2F_2(T) \equiv E(y, T) - TS(y, 0, T), \quad (10.17)$$

или, с учетом (10.14) и (10.16),

$$\begin{aligned} F_0(T) + yF_1(T) + y^2F_2(T) &= \Delta H_{f298}^{\circ}(y) + \\ &+ (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{MX_y} - T \left\{ S_{298}^{\circ}(y) + \int_{298}^T [d(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{MX_y}/T] \right\} \equiv \\ &\equiv \Delta H_{f298}^{\circ}(y) + \int_{298}^T C_p(y)dT - T \left\{ S_{298}^{\circ}(y) + \int_{298}^T (C_p(y)/T)dT \right\}. \end{aligned} \quad (10.18)$$

Используя в явном виде экспериментальные или модельные зависимости энтальпии образования  $\Delta H_{f298}^{\circ}(y)$ , энтальпии  $(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{MX_y}$  или теплоемкости  $C_p(y)$ , неконфигурационной энтропии  $S_{298}^{\circ}(y)$  от состава соединения  $MX_y$ , в соответствии с (10.18) можно найти выражение, которое в численном виде описывает часть свободной энергии  $[F_0(T) + yF_1(T) + y^2F_2(T)]$  неупорядоченного нестехиометрического соединения  $MX_y$ .

Зависимости энтальпии образования  $\Delta H_{f298}^{\circ}(y)$ , неконфигурационной энтропии  $S_{298}^{\circ}(y)$  и энтальпии  $(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{MX_y}$  от состава неупорядоченных

Таблица 10.4. Зависимости энтальпии образования  $\Delta H_{f298}^{\circ}(y)$  и неконфигурационной энтропии  $S_{298}^{\circ}(y)$  от состава неупорядоченных нестехиометрических карбидов и нитридов  $MX_y$  ( $M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta; X = C, N$ ), энтальпия образования  $\Delta H_{f298}^{\circ}$  и энтропия  $S_{298}^{\circ}$  низших гексагональных карбидов  $M_2C$

Соединение	Энтальпия образования $\Delta H_{f298}^{\circ}(y)$ или $\Delta H_{f298}^{\circ}$ (кДж · моль <sup>-1</sup> )	Энтропия $S_{298}^{\circ}(y)$ или $S_{298}^{\circ}$ (кДж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup> )
TiC <sub>y</sub>	16,75 – 304,49y + 89,04y <sup>2</sup> ± 10,0	20,62 + 3,62y
ZrC <sub>y</sub>	27,97 – 347,40y + 112,80y <sup>2</sup> ± 10,0	29,43 + 4,08y
HfC <sub>y</sub>	42,52 – 378,00y + 101,41y <sup>2</sup> ± 10,0	35,22 + 4,36y
VC <sub>y</sub>	104,78 – 437,73y + 224,02y <sup>2</sup> ± 10,0	40,21 – 32,77y + 17,22y <sup>2</sup>
β-V <sub>2</sub> C	–147,4 ± 21,0	58,53 · 10 <sup>-3</sup>
NbC <sub>y</sub>	27,63 – 297,05y + 128,74y <sup>2</sup> ± 10,0	32,73 – 9,05y + 11,29y <sup>2</sup>
β-Nb <sub>2</sub> C	–195,1 ± 14,0	67,0 ± 4,0
TaC <sub>y</sub>	56,39 – 343,40y + 144,40y <sup>2</sup> ± 6,0	42,14 – 14,90y + 16,18y <sup>2</sup>
α-Ta <sub>2</sub> C	–197,6 ± 14,0	81,6 ± 4,0
TiN <sub>y</sub>	3,75 – 417,90y + 92,81y <sup>2</sup> ± 10,0	6,6 + y + 13,7y <sup>2</sup>

Таблица 10.5. Зависимость энтальпии  $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_{MX_y}$  от состава неупорядоченных нестехиометрических карбидов и нитридов  $MX_y$  ( $M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$ ;  $X = \text{C, N}$ ), энтальпия  $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_{M_2C}$  низших гексагональных карбидов  $M_2C$

Соединение	Энтальпия $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_{MX_y}$ или $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_{M_2C}$ (кДж·моль <sup>-1</sup> )
$TiC_y$ (298–1500 K)	$(15,87 + 1,20 \cdot 10^{-2}T + 9,67 \cdot 10^{-6}T^2 - 6052T^{-1}) +$ $+(-22,80 + 0,62 \cdot 10^{-2}T - 3,09 \cdot 10^{-6}T^2 + 6328T^{-1})y +$ $+(-5,68 + 1,91 \cdot 10^{-2}T)y^2$
$ZrC_y$ (298–1500 K)	$(59,97 - 4,46 \cdot 10^{-2}T + 30,38 \cdot 10^{-6}T^2 - 14714T^{-1}) +$ $+(-74,32 + 9,01 \cdot 10^{-2}T - 40,84 \cdot 10^{-6}T^2 + 15228T^{-1})y +$ $+(-1,20 + 13,50 \cdot 10^{-6}T^2)y^2$
$HfC_y$ (298–1500 K)	$(96,51 - 11,17 \cdot 10^{-2}T + 119,49 \cdot 10^{-6}T^2 - 22001T^{-1}) +$ $+(-109,59 + 16,42 \cdot 10^{-2}T - 243,25 \cdot 10^{-6}T^2 + 24513T^{-1})y +$ $+(-11,24 + 126,54 \cdot 10^{-6}T^2)y^2$
$VC_y$ (298–2000 K)	$(-7,69 + 2,70 \cdot 10^{-2}T + 11,84 \cdot 10^{-6}T^2 - 416T^{-1}) +$ $+(0,24 - 1,83 \cdot 10^{-2}T - 11,75 \cdot 10^{-6}T^2 + 1864T^{-1})y +$ $+(-12,66 + 4,25 \cdot 10^{-2}T)y^2$
$\beta\text{-}V_2C$ (298–1600 K)	$-33,58 + 8,31 \cdot 10^{-2}T + 1,70 \cdot 10^{-6}T^2 + 2580T^{-1}$
$NbC_y$ (298–1800 K)	$(-13,65 + 1,21 \cdot 10^{-2}T + 8,00 \cdot 10^{-6}T^2 + 2781T^{-1}) +$ $+(12,06 + 3,26 \cdot 10^{-2}T - 4,40 \cdot 10^{-6}T^2 - 6373T^{-1})y +$ $+4493T^{-1}y^2$
$\beta\text{-}Nb_2C$ (298–2500 K)	$-23,25 + 6,65 \cdot 10^{-2}T + 6,28 \cdot 10^{-6}T^2 + 858T^{-1}$
$TaC_y$ (298–1800 K)	$(-15,05 + 3,13 \cdot 10^{-2}T - 3,04 \cdot 10^{-6}T^2 + 1785T^{-1}) +$ $+(12,62 + 0,69 \cdot 10^{-2}T + 10,48 \cdot 10^{-6}T^2 - 4650T^{-1})y +$ $+(-1,80 \cdot 10^{-6}T^2 + 3000T^{-1})y^2$
$\alpha\text{-}Ta_2C$ (298–2500 K)	$-23,31 + 6,65 \cdot 10^{-2}T + 6,90 \cdot 10^{-6}T^2 + 858T^{-1}$
$TiN_y$ (298–2200 K)	$(-9,75 + 3,02 \cdot 10^{-2}T + 8,40 \cdot 10^{-6}T^2) +$ $+(-3,52 + 0,94 \cdot 10^{-2}T + 8,20 \cdot 10^{-6}T^2)y +$ $+(1,67 - 18,8 \cdot 10^{-6}T^2)y^2$

нестехиометрических карбидов и нитридов  $MX_y$ , полученные с использованием имеющихся в литературе экспериментальных данных, приведены в табл.10.4 и 10.5. В этих же таблицах приведены энтальпия образования  $\Delta H_{f298}^\circ$ , энтропия  $S_{298}^\circ$  и энтальпия  $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_{M_2C}$  низших гексагональных карбидов  $M_2C$ .

Численные значения энергетических параметров  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$  и  $F_2(T)$  (табл. 10.6), необходимые для расчета фазовых диаграмм, были получены [25, 31, 35] путем разложения свободной энергии (без учета вклада от конфигурационной энтропии) неупорядоченных соединений  $MC_y$  и  $MN_y$  в степенной ряд второго порядка по  $y$ ; каждый энергетический параметр  $F(T)$  был представлен многочленом

$$F(T) = f_0 + f_1T + f_2T^2 + f_3T^{-1} + f_4T \ln T. \quad (10.19)$$

Таблица 10.6. Коэффициенты полиномов (10.19), описывающих параметры  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$  и  $F_2(T)$  свободной энергии  $F(y, 0, T)$  неупорядоченных нестехиометрических соединений  $MX_y$  и свободные энергии  $F(T)$  металлов  $M$  и низших гексагональных карбидов и нитридов  $M_2X$

Фаза	Параметры свободной энергии	Коэффициенты				
		$f_0$ , кДж/моль	$f_1 \cdot 10^2$ , кДж/(моль·К)	$f_2 \cdot 10^6$ , кДж/(моль·К <sup>2</sup> )	$f_3$ , кДж·К/моль	$f_4 \cdot 10^2$ , кДж/(моль·К)
TiC <sub>y</sub>	$F_0$ (298–1500 K)	32,61	3,16	–9,67	–3026	– 1,20
	$F_1$ (298–1500 K)	–327,29	7,15	3,09	3164	– 0,62
	$F_2$ (298–1500 K)	83,36	12,77	–	–	– 1,91
α-Ti	$F$ (298–1150 K)	–7,02	12,00	–5,28	–	2,20
β-Ti	$F$ (1150–2000 K)	–6,91	18,05	–	–	– 3,14
ZrC <sub>y</sub>	$F_0$ (298–1500 K)	87,93	–39,28	–30,38	–7357	4,46
	$F_1$ (298–1500 K)	–421,72	66,07	40,84	7614	– 9,01
	$F_2$ (298–1500 K)	111,60	0,80	–13,50	–	–
α-Zr	$F$ (298–1140 K)	–9,93	15,60	–2,34	182	– 2,86
β-Zr	$F$ (1140–2200 K)	–4,90	16,19	–	–	– 3,04
HfC <sub>y</sub>	$F_0$ (298–1500 K)	139,03	–83,59	–119,49	–11001	11,17
	$F_1$ (298–1500 K)	–487,59	108,80	243,25	12257	– 16,42
	$F_2$ (298–1500 K)	90,18	7,54	–126,54	–	–
α-Hf	$F$ (298–2500 K)	–7,58	11,37	–1,09	–	– 2,56
VC <sub>y</sub>	$F_0$ (298–2000 K)	97,09	14,50	–11,84	–208	– 2,70
	$F_1$ (298–2000 K)	–437,49	–8,62	11,75	932	1,83
	$F_2$ (298–2000 K)	211,36	26,72	0	0	– 4,25

Таблица 10.6 (продолжение)

Фаза	Параметры свободной энергии	Коэффициенты				
		$f_0$ , кДж/моль	$f_1 \cdot 10^2$ , кДж/(моль·К)	$f_2 \cdot 10^6$ , кДж/(моль·К <sup>2</sup> )	$f_3$ , кДж·К/моль	$f_4 \cdot 10^2$ , кДж/(моль·К)
$\beta$ -V <sub>2</sub> C	$F$ (298–1600 K)	–180,96	51,37	–1,70	1290	– 8,31
V <sub>8</sub> C <sub>7</sub>	$F$ (298–1400 K)	–123,89	27,41	–1,56	608	– 4,35
NbC <sub>y</sub>	$F_0$ (298–1800 K)	13,98	6,87	–8,00	1390	– 1,21
	$F_1$ (298–1800 K)	–284,99	18,89	4,40	–3186	– 3,26
	$F_2$ (298–1800 K)	128,74	1,40	–	2246	–
$\beta$ -Nb <sub>2</sub> C	$F$ (298–2500 K)	–218,35	38,69	–6,28	429	– 6,65
TaC <sub>y</sub>	$F_0$ (298–1800 K)	41,34	17,57	3,04	893	– 3,13
	$F_1$ (298–1800 K)	–330,78	4,12	–10,48	–2325	– 0,69
	$F_2$ (298–1800 K)	144,40	–0,036	1,80	1500	–
$\alpha$ -Ta <sub>2</sub> C	$F$ (298–2500 K)	–220,93	37,26	–6,97	429	– 6,65
TiN <sub>y</sub>	$F_0$ (298–2200 K)	–6,00	20,09	–8,40	–	– 3,02
	$F_1$ (298–2200 K)	–421,42	5,76	–8,20	–	– 0,94
	$F_2$ (298–2200 K)	94,48	–2,49	18,80	–	–
$\varepsilon$ -Ti <sub>2</sub> N	$F$ (500–1350 K)	–1067,24	707,07	306,89	127931	– 96,45

Свободные энергии неупорядоченных карбидов  $\text{TiC}_y$ ,  $\text{ZrC}_y$ ,  $\text{HfC}_y$ ,  $\text{VC}_y$ ,  $\text{NbC}_y$ ,  $\text{TaC}_y$  и нитрида  $\text{TiN}_y$  были найдены [25, 31, 35, 41, 42] на основе экспериментальных термодинамических данных [43–52]. Температурные зависимости свободной энергии металлов  $\alpha\text{-Ti}$ ,  $\beta\text{-Ti}$ ,  $\alpha\text{-Zr}$ ,  $\beta\text{-Zr}$ ,  $\alpha\text{-Hf}$  и низших карбидов  $\beta\text{-Nb}_2\text{C}$ ,  $\beta\text{-V}_2\text{C}$  и  $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$ , находящихся в равновесии с нестехиометрическими соединениями  $\text{MX}_y$ , также были представлены многочленами (10.19), полученными на основе данных [49, 53–55]. В литературе отсутствуют экспериментальные термодинамические данные, характеризующие тетрагональный нитрид  $\varepsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ , не имеющий области гомогенности. Поэтому температурную зависимость его свободной энергии нашли как модельный параметр на основе сведений о положении фазовой границы между  $\text{TiN}_y$  и двухфазной областью ( $\varepsilon\text{-Ti}_2\text{N} + \text{TiN}_y$ ), приведенных в работах [7, 56]. Значения коэффициентов  $f_0$ ,  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  и  $f_4$  для всех фаз, принимаемых во внимание при расчете фазовых диаграмм с учетом упорядочения нестехиометрических соединений, приведены в табл. 10.6.

### § 10.3. Фазовые диаграммы систем М–Х (М = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W; Х = C, N)

#### 10.3.1. Система Ti–C

**Фазовые диаграммы системы Ti–C при температуре выше 1000 К.** Фазовые равновесия в системе Ti–C многократно изучали как экспериментально, так и теоретически. Вплоть до 1994 года фазовые диаграммы этой системы, учитывающие упорядочение нестехиометрического карбида титана  $\text{TiC}_y$ , отсутствовали. В этом параграфе будут рассмотрены основные результаты по фазовым равновесиям в системе Ti–C при температуре выше температуры упорядочения нестехиометрического карбида титана, т.е. при  $T > 1000$  К. Фазовые равновесия, фазы и соединения системы Ti–C подробно проанализированы и описаны в обзоре [57].

Тщательное исследование фазовых равновесий в двойных карбидообразующих системах М–С (где М — переходный металл) выполнено в период 1961–1965 годов [58]. Полученные экспериментальные результаты, в том числе по системе Ti–C при температуре выше 1800 К [59], до сих пор являются наиболее надежными и точными.

Фазовая диаграмма системы Ti–C, построенная авторами [59], показана на рис. 10.3. Наряду с ОЦК  $\beta\text{-Ti}$  и ГПУ  $\alpha\text{-Ti}$  в этой системе существует кубический карбид титана  $\text{TiC}_y$  со структурой  $B1$ .

Температура плавления чистого металлического титана  $\beta\text{-Ti}$  равна  $1941 \pm 8$  К [59]. Добавление углерода к титану понижает его температуру плавления до эвтектической температуры ( $1918 \pm 5$ ) К [60], ( $1923 \pm 7$ ) К [59], ( $1921 \pm 5$ ) К [61–63] или 1925 К [5]. Согласно работе [60], эвтектика  $L \leftrightarrow \beta\text{-Ti} + \text{TiC}_y$  содержит 4,4 ат.% углерода, однако по данным металлографического анализа [59] содержание углерода в эвтектике составляет  $(1,5 \pm 0,5)$  ат.%. В работах [58, 59] отмечена трудность установления эвтектического состава металлографическим методом.

Температура аллотропного фазового превращения  $\alpha \leftrightarrow \beta\text{-Ti}$  равна  $(1155 \pm 5)$  К [43]. Добавление углерода в титан сопровождается повышением температуры аллотропного превращения  $\alpha\text{-Ti} \leftrightarrow \beta\text{-Ti}$  до температуры перитектоидного превращения  $\beta\text{-Ti} + \text{TiC}_y \leftrightarrow \alpha\text{-Ti}$ , равной  $(1193 \pm 3)$  К [61–63] или 1205 К [5].

Когда впервые был обнаружен карбид титана? В 1823 году английский ученый У. Волластон сообщил о находке в металлургических шлаках кристаллов чистого титана, однако спустя 33 года немецкий химик Ф. Вёлер показал, что эти кристаллы были карбидом титана с примесью азота. В 1887 году англичанин П. Шимер с помощью соляной кислоты выделил карбид титана из титансодержащего чугуна,

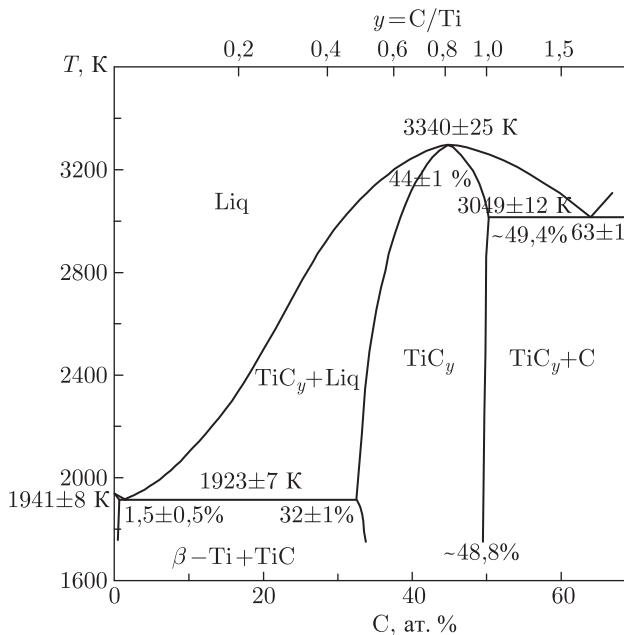


Рис. 10.3. Экспериментальная фазовая диаграмма системы Ti–C при температуре выше 1800 К [59]

а в конце XIX века французский химик А. Муассан, автор многих работ по синтезу различных карбидов, получил достаточно чистый карбид титана карботермическим восстановлением диоксида титана  $\text{TiO}_2$  [64].

Двойная система Ti–C при температуре выше 1000 К содержит только одно нестехиометрическое соединение — кубический карбид  $\text{TiC}_y$  с очень широкой областью гомогенности от  $\text{TiC}_{0,47}$  до  $\text{TiC}_{0,96}$  при температуре  $\sim 1920$  К [58, 59]. С увеличением температуры до 3000 К нижняя и верхняя границы области гомогенности кубического карбида  $\text{TiC}_y$  смещаются в область большего содержания углерода; при  $T \approx 3000$  К верхней границе области гомогенности кубического карбида соответствует  $\text{TiC}_{0,998}$  [43]. Максимальную температуру плавления, равную  $(3340 \pm 15)$  К [58, 59, 61–63] или 3341 К [5], имеет конгруэнтно плавящийся карбид титана  $\text{TiC}_{0,80}$ . Температура эвтектики  $L \leftrightarrow \text{TiC}_y + \text{C}$ , содержащей около 63 ат.% углерода, составляет  $(3049 \pm 12)$  К [59],  $(3049 \pm 6)$  К [58, 61, 62] или 3048 К [5].

В отличие от фазовой диаграммы системы Ti–C (рис. 10.3), построенной авторами [59] для температур больше 1800 К, в работах [61–63] предложена фазовая диаграмма той же системы, построенная Дж. Мюрреем [61, 62] для  $T > 800$  К (рис. 10.4). На этой фазовой диаграмме большинство фазовых равновесий показано предположительно. По сравнению с предшествующей фазовой диаграммой (рис. 10.3) наиболее существенное дополнение, сделанное Мюрреем — показанные области аллотропного превращения  $\alpha\text{-Ti} \leftrightarrow \beta\text{-Ti}$  и перитектоидного превращения  $\beta\text{-Ti} + \text{TiC}_y \leftrightarrow \alpha\text{-Ti}$  (см. рис. 10.4). Кроме того, на фазовой диаграмме системы Ti–C (рис. 10.4) со ссылкой на работы [65, 66] предположительно показана упорядоченная фаза  $\text{Ti}_2\text{C}$ , якобы существующая и устойчивая при температуре ниже 2170 К. Однако сообщение Х. Горецкого [65] о стабильности упорядоченной фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$  при  $T \leq 2170$  К является ошибочным, в многочисленных последующих исследованиях



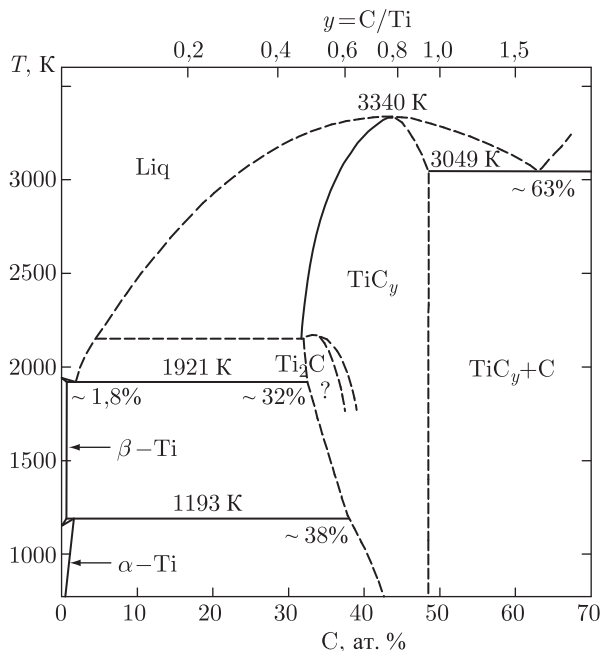


Рис. 10.4. Фазовые равновесия, существующие в системе Ti–C при температуре выше 800 К [61-63]:  $Ti_2C$  — упорядоченная фаза нестехиометрического карбида титана  $TiC_y$ . Показанная предположительно область устойчивости упорядоченной фазы  $Ti_2C$  при температуре от 2170 К и ниже является ошибкой. В действительности фаза  $Ti_2C$  образуется только при температуре ниже 1000 К [15, 25, 26, 33, 34, 67-80]. При  $T < 1000$  К в области гомогенности карбида  $TiC_y$  существуют несколько упорядоченных фаз, отсутствующих на этой фазовой диаграмме

упорядочения нестехиометрического карбида титана  $TiC_y$  показано, что кубическая (пр. гр.  $Fd\bar{3}m (O_h^7)$ ) упорядоченная фаза  $Ti_2C$  образуется при температуре ниже 1000 К (см., например, [15, 67–78]).

Наиболее адекватно фазовые равновесия в системе «титан–углерод» при температуре выше 1000 К показаны на фазовой диаграмме системы Ti–C (рис. 10.5), рассчитанной С. Джонсоном в работе [5] с учетом экспериментальных данных [58, 59]. Данные по кристаллической структуре фаз двойной системы Ti–C и особые точки фазовой диаграммы этой системы при  $T > 1000$  К приведены в табл. 10.7 и 10.8.

Таблица 10.7. Кристаллическая структура фаз, существующих в системе Ti–C при температуре выше 1000 К

Фаза	Область существования (ат.% C)	Пространственная группа	Символ Пирсона	Тип решетки
$\beta$ -Ti	0–0,6	$Im\bar{3}m (O_h^9)$	$cI2$	A2 (W)
$\alpha$ -Ti	0–1,6	$P6_3/mmc (D_{6h}^4)$	$hP2$	A3 (Mg)
$TiC_y$	~ 32,0–49,8	$Fm\bar{3}m (O_h^5)$	$cF8$	B1 (NaCl)
C	100	$P6_3/mmc (D_{6h}^4)$	$hP4$	A9 (графит)

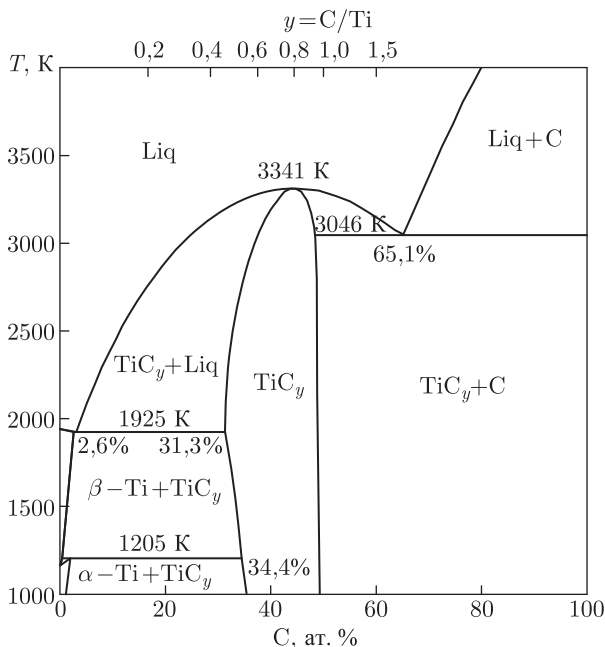


Рис. 10.5. Фазовая диаграмма системы Ti–C при температуре выше 1000 К, рассчитанная [5] с учетом экспериментальных данных [43, 58, 59] и правильно описывающая фазовые равновесия в этой системе при температуре выше температуры перехода беспорядок–порядок в нестехиометрическом карбиде титана  $TiC_y$

Таблица 10.8. Особые точки фазовой диаграммы системы Ti–C при температуре выше 1000 К

Реакция	Состав фаз, участвующих в реакции (ат.% С)			Температура $T$ (К)	Тип реакции
$L \rightleftharpoons \beta\text{-Ti} + TiC_y$	1,8	0,6	32	$1918 \pm 5$	Эвтектика
$L \rightleftharpoons TiC_y$	—	44,4	—	$3340 \pm 15$	Конгруэнтное плавление
$L \rightleftharpoons TiC_y + C$	65,1	48,5	$\sim 100$	$3050 \pm 6$	Эвтектика
$\beta\text{-Ti} + TiC_y \rightleftharpoons \alpha\text{-Ti}$	0,4	34,4	2,1	$1193 \pm 3$	Перитектоид
$L \rightleftharpoons \beta\text{-Ti}$	—	0	—	$1941 \pm 8$	Плавление
$\beta\text{-Ti} \rightleftharpoons \alpha\text{-Ti}$	—	0	—	$1155 \pm 5$	Аллотропное превращение

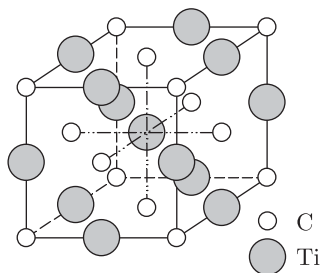
Фазовые равновесия, связанные с упорядочением карбида титана и происходящие при температуре ниже 1000 К, подробно описаны авторами [25, 26, 33, 34, 79–81] и будут рассмотрены далее.

**Фазовые диаграммы системы Ti–C с учетом упорядочения.** В системе Ti–C имеется только одно соединение, способное к упорядочению — нестехиометрический карбид титана  $TiC_y$ . Кубический (со структурой типа  $B1$ ) неупорядоченный монокарбид титана  $TiC_y$  ( $0,48 \leq y \leq 1,00$ ) — наиболее важное соединение, существующее в системе Ti–C при температуре выше 1000 К (табл. 10.9).

Таблица 10.9. Кубическая (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  ( $O_h^5$ )) структура монокарбида  $TiC_y$  типа B1 (NaCl)

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения
		$x/a$	$y/a$	$z/a$	
Ti	4(a)	0	0	0	1
C	4(b)	1/2	1/2	1/2	$y$

Элементарная ячейка карбида титана  $TiC_y$  представляет собой две гра-  
нецентрированные (металлическую и неметаллическую) подрешетки, сме-  
щенные одна относительно другой на половину периода (рис. 10.6);



Структура типа B1 (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ )

Рис. 10.6. Элементарная ячейка кубического (со структурой типа B1 (NaCl)) неупорядоченного нестехиометрического монокарбида титана  $TiC_y$ : все узлы металлической подрешетки заняты атомами титана Ti, узлы неметаллической подрешетки статистически (с вероятностью, равной  $y$ ) заполнены атомами углерода C

такую же структуру имеют рассматриваемые далее карбиды  $ZrC_y$ ,  $HfC_y$ ,  $VC_y$ ,  $NbC_y$ ,  $TaC_y$  и нитрид  $TiN_y$ . В металлической подрешетке  $TiC_y$  все узлы заполнены атомами титана. В карбиде  $TiC_y$  как нестехиометрическом соединении число позиций в неметаллической (углеродной) подрешетке больше, чем число атомов внедрения (углерода). В неупорядоченном состоянии, которое термодинамически равновесно только при  $T > 1000$  К, а при меньшей температуре сохраняется как закаленное метастабильное состояние, атомы углерода распределены по имеющимся позициям случайным образом и вероятности заполнения ими любого узла неметаллической подрешетки одинаковы и равны  $y$ , т. е. относительно содержанию углерода в карбиде. Именно это обеспечивает сохранение кубической симметрии неупорядоченной неметаллической подрешетки и означает, что в неупорядоченном карбиде  $TiC_y$  все узлы углеродной подрешетки кристаллографически эквивалентны.

На нижней границе области гомогенности карбид титана  $TiC_y$  находится в равновесии с металлическим  $\alpha$ -Ti (при  $T < 1150$  К) или  $\beta$ -Ti (при  $T > 1150$  К). Согласно работе [80] при  $1900$  К  $>$

$> T > 1000$  К нижней границе области гомогенности неупорядоченной фазы  $TiC_y$  соответствует карбид  $TiC_{0,32}$ – $TiC_{0,37}$ . Экспериментальное положение нижней границы области гомогенности точно не известно; по разным оценкам при  $1900$  К оно соответствует  $TiC_{0,48}$  [43] или  $TiC_{0,47}$  [61, 82]. Согласно расчетам, при  $1900$  К на нижней границе области гомогенности карбид титана имеет состав  $TiC_{0,52}$  [5] или  $TiC_{0,45}$  [6]. По данным [5, 43, 61] при понижении температуры нижняя граница области гомогенности неупорядоченного карбида  $TiC_y$  смещается в сторону увеличения  $y$ , т. е. в сторону карбида с большим содержанием углерода, несколько быстрее, чем следует из расчета [80].

Рассмотрим расчет упорядочения в нестехиометрическом карбиде титана  $TiC_y$ . На рис. 10.7 для температур  $600$  и  $1200$  К показаны зависимости свободной энергии неупорядоченной и кристаллографически возможных упорядоченных фаз от содержания углерода  $y$  в карбиде титана. При  $600$  К в разных концентрационных интервалах наименьшую свободную энергию имеют упорядоченные фазы  $Ti_2C$ ,  $Ti_3C_2$  и  $Ti_6C_5$ , а также неупорядоченный карбид  $TiC_y$  (при  $y > 0,94$ ) (кривые 2, 3, 4 и 1, соответственно на рис. 10.7). Упорядоченные тетрагональная фаза  $Ti_4C_3$  (пр. гр.  $I4/mmm$ )

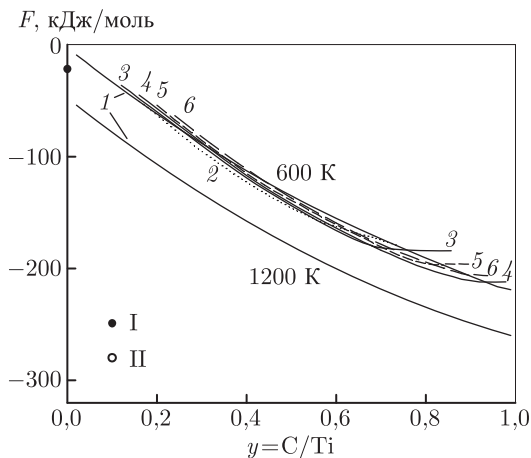


Рис. 10.7. Сравнение свободных энергий неупорядоченной и возможных упорядоченных фаз карбида титана при 600 и 1200 К: неупорядоченный карбид титана  $\text{TiC}_y$  (1); упорядоченные фазы типа  $\text{Ti}_2\text{C}$  (2),  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  (3),  $\text{Ti}_6\text{C}_5$  (4),  $\text{Ti}_4\text{C}_3$  (5) и  $\text{Ti}_8\text{C}_7$  (6); точки I и II соответствуют свободной энергии  $\alpha$ -Ti и  $\beta$ -Ti при 600 и 1200 К, соответственно

и кубические фазы  $\text{Ti}_8\text{C}_7$  имеют более высокие свободные энергии (кривые 5 и 6 на рис. 10.7) и в равновесных условиях образоваться не могут. Образование кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) фазы  $\text{Ti}_4\text{C}_3$  и тетрагональной (пр. гр.  $P4/mmm$ ) фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$  при 600 К вообще невозможно, так как для них температура перехода  $T_{tr}$  меньше 300 К; по этой причине на рис. 10.7 отсутствуют соответствующие этим фазам кривые свободной энергии. При температуре 1000 К и выше во всей области гомогенности карбида титана может существовать только неупорядоченная фаза  $\text{TiC}_y$ .

Точки I и II, нанесенные на рис. 10.7 при  $y = 0$ , соответствуют свободной энергии  $\alpha$ -Ti при 600 К и  $\beta$ -Ti при 1200 К. Касательная к свободной энергии  $F(y, 600 \text{ К})$ , проходящая через точку I, определяет свободную энергию и ширину двухфазной области, граничащей с металлическим титаном. Из рис. 10.7 видно, что при 600 К на границе с металлическим титаном наименьшую свободную энергию имеет двухфазная смесь ( $\alpha$ -Ti +  $\text{Ti}_2\text{C}$ ).

Низкотемпературная часть фазовой диаграммы системы Ti–C (рис. 10.8) была рассчитана методом функционала параметров порядка [80]; положение фазовых границ за пределами области упорядочения показано в соответствии с [43, 61].

Благодаря широкой области гомогенности карбида  $\text{TiC}_y$  при упорядочении в условиях термодинамического равновесия возникают фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$ ,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  и  $\text{Ti}_6\text{C}_5$  (рис. 10.8). Согласно расчету упорядоченная фаза  $\text{Ti}_2\text{C}$  образуется по механизму фазового перехода второго рода с  $T_{tr} = 920\text{--}950 \text{ К}$ . Область гомогенности фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$  довольно широка ( $\text{TiC}_{0,42}\text{--TiC}_{0,56}$  при 700 К и  $\text{TiC}_{0,40}\text{--TiC}_{0,54}$  при 800 К) и ограничена слева и справа двухфазными областями ( $\alpha$ -Ti +  $\text{Ti}_2\text{C}$ ) и ( $\text{Ti}_2\text{C} + \text{Ti}_3\text{C}_2$ ). Упорядоченные фазы  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  и  $\text{Ti}_6\text{C}_5$  имеют сравнимые по ширине области гомогенности ( $\text{TiC}_{0,59}\text{--TiC}_{0,71}$  для  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  и  $\text{TiC}_{0,74}\text{--TiC}_{0,87}$  для  $\text{Ti}_6\text{C}_5$  при 700 К). Их образование происходит как фазовый переход первого рода. Переходами первого рода являются также все превращения порядок–порядок в карбиде титана. Рассчитанные значения  $T_{tr}$ ,  $\Delta S_{tr}$  и теплоты фазового перехода  $\Delta H_{tr}$  для всех возможных в карбиде титана превращений порядок–порядок и порядок–беспорядок первого рода приведены в табл. 10.10. В целом упорядочение в карбиде титана  $\text{TiC}_y$  происходит при  $T < 1000 \text{ К}$ .

Таблица 10.10. Термодинамические характеристики фазовых переходов порядок—порядок и порядок—беспорядок в нестехиометрическом карбиде титана  $TiC_y$

y	Ti <sub>2</sub> C-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub>				Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Ti <sub>6</sub> C <sub>5</sub>				Ti <sub>6</sub> C <sub>5</sub> -TiC <sub>y</sub>			
	T <sub>tr</sub> , K	ΔS <sub>tr</sub> , Дж/(моль·K)	ΔH <sub>tr</sub> , кДж/моль	T <sub>tr</sub> , K	ΔS <sub>tr</sub> , Дж/(моль·K)	ΔH <sub>tr</sub> , кДж/моль	T <sub>tr</sub> , K	ΔS <sub>tr</sub> , Дж/(моль·K)	T <sub>tr</sub> , K	ΔS <sub>tr</sub> , Дж/(моль·K)	ΔH <sub>tr</sub> , кДж/моль	
0,52	948	0,09	0,08	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,53	926	0,15	0,14	961	0,003	0,003	962	0,02	962	0,02	0,02	
0,54	893	0,25	0,22	959	0,013	0,013	961	0,03	961	0,03	0,03	
0,55	853	0,28	0,24	956	0,03	0,03	960	0,04	960	0,04	0,04	
0,56	795	0,32	0,25	951	0,05	0,05	959	0,06	959	0,06	0,05	
0,58	460	0,29	0,13	940	0,12	0,12	955	0,10	955	0,10	0,09	
0,60				924	0,19	0,18	949	0,15	949	0,15	0,14	
0,62				902	0,29	0,26	942	0,22	942	0,22	0,21	
0,63				891	0,35	0,31	938	0,26	938	0,26	0,24	
0,64				877	0,41	0,36	934	0,30	934	0,30	0,28	
0,65				860	0,48	0,42	929	0,35	929	0,35	0,32	
0,66				841	0,56	0,47	924	0,40	924	0,40	0,37	
0,68				794	0,74	0,59	912	0,50	912	0,50	0,46	
0,70				733	0,91	0,66	898	0,62	898	0,62	0,56	
0,72				639	0,99	0,63	882	0,75	882	0,75	0,67	
0,73				566	1,00	0,57	874	0,82	874	0,82	0,72	
0,74				472	0,90	0,42	864	0,90	864	0,90	0,78	
0,75				320	0,69	0,22	854	0,97	854	0,97	0,83	
0,76							843	1,05	843	1,05	0,88	

Таблица 10.10 (продолжение)

y	Ti <sub>2</sub> C-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub>				Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Ti <sub>6</sub> C <sub>5</sub>				Ti <sub>6</sub> C <sub>5</sub> -TiC <sub>y</sub>			
	T <sub>тр</sub> , К	ΔS <sub>тр</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>тр</sub> , кДж/моль	T <sub>тр</sub> , К	ΔS <sub>тр</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>тр</sub> , кДж/моль	T <sub>тр</sub> , К	ΔS <sub>тр</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>тр</sub> , кДж/моль	T <sub>тр</sub> , К	ΔS <sub>тр</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>тр</sub> , кДж/моль
0,78							818	1,20	0,98			
0,80							789	1,34	1,06			
0,82							755	1,46	1,10			
0,83							728	1,49	1,08			
0,84							713	1,49	1,07			
0,85							689	1,48	1,02			
0,86							662	1,43	0,95			
0,88							661	1,27	0,76			
0,90							528	1,05	0,55			
0,92							444	0,82	0,36			
0,94							348	0,58	0,20			
0,95							294	0,46	0,14			

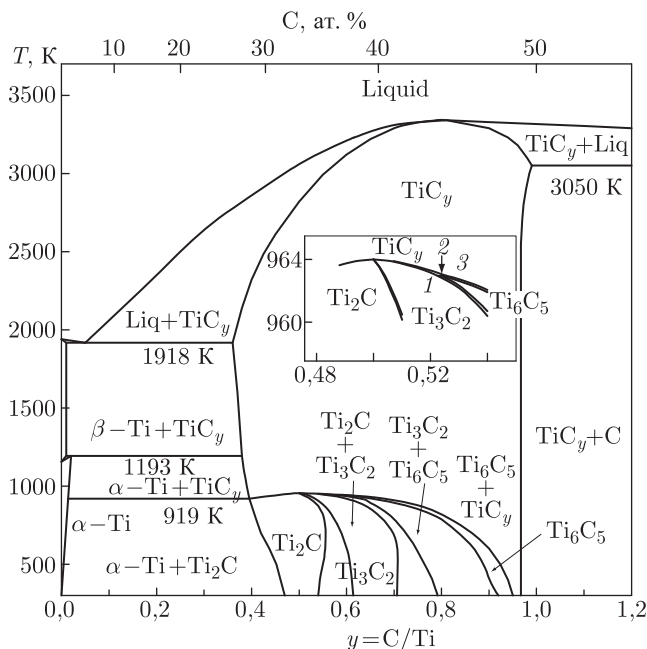


Рис. 10.8. Равновесная фазовая диаграмма системы Ti–C с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида титана  $TiC_y$ . На вставке показана увеличенная часть области упорядочения, где при температуре 963 K происходит перитектоидное превращение  $Ti_3C_2 + TiC_y \rightarrow Ti_6C_5$ ; координаты  $y = C/Ti$  точек 1, 2 и 3 равны 0,5236, 0,524 и 0,525, соответственно [25, 79]

Сравним фазовую диаграмму системы Ti–C (рис. 10.8) с результатами экспериментальных работ. По разным данным в карбиде  $TiC_y$  в области  $0,5 \leq y \leq 0,65$  при  $T < 1100$  K образуется упорядоченная фаза  $Ti_2C$  с кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) [65, 68–70, 72] или тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) [15, 83] симметрией. Сообщения о тригональной фазе  $Ti_2C$  ( $Ti_6C_{3+x}$ ) с пространственной группой  $P3_121$  являются результатом заблуждения [84] и последующего некритического повторения этой ошибки в других работах; мы не будем их цитировать, чтобы не распространять неверные сведения. Действительно, на основе базисной структуры  $B1$  такая тригональная (пр. гр.  $P3_121$ ) фаза типа  $M_2C$  с периодами элементарной ячейки  $a = b = a_{B1}/\sqrt{2}$  ( $\mathbf{a} = \{1/2 \ 1/2 \ 0\}_{B1}$ ) и  $c = (3\sqrt{2}) \times a_{B1}$  ( $\mathbf{c} = \{2 \ 2 \ 2\}_{B1}$ ) принципиально невозможна, так как частично совмещаются узлы металлической и неметаллической подрешеток.

Из анализа структурных экспериментов [15, 65, 68–72, 83–86] следует, что кубическая (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) сверхструктура  $Ti_2C$  обнаруживается, как правило, в отожженных образцах  $TiC_y$  с  $y < 0,55$ – $0,56$ , а в отожженном карбиде  $TiC_y$  с  $0,58 \leq y \leq 0,65$  обычно наблюдают тригональное упорядочение. Следует заметить, что в порошковом дифракционном эксперименте дифрактограммы кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) и тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) упорядоченных фаз  $Ti_2C$  содержат одинаковый набор сверхструктурных отражений [40] (см. также п. 5.4.1). Поэтому различить дифрактограммы можно только при наличии тригональных искажений в фазе с пр. гр.  $R\bar{3}m$  и с учетом направлений статических атомных смещений. Это могло быть



причиной того, что в ранних работах [68–70, 72], где обсуждалась только кубическая модель упорядочения [65], даже в отожженном карбиде  $\text{TiC}_y$  ( $y \geq 0,59$ ) наблюдаемые сверхструктурные отражения относили к кубической фазе  $\text{Ti}_2\text{C}$ . В более поздних исследованиях [15, 71, 83, 85, 86] показано, что в  $\text{TiC}_y$  ( $y \leq 0,6$ ) основной упорядоченной фазой является тригональная фаза  $\text{Ti}_2\text{C}$ .

В области  $\text{TiC}_{0,60}$ – $\text{TiC}_{0,70}$  предполагается существование упорядоченной фазы  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ . Имеются несколько экспериментальных свидетельств, подтверждающих ее существование:

- наличие сверхструктурных рефлексов  $(2/3 \ 2/3 \ 0)$ , наблюдавшихся в работе [85] при изучении отожженного монокристалла  $\text{TiC}_{0,61}$  методом упругого рассеяния нейтронов;

- слабые сверхструктурные отражения с дифракционным вектором  $|\mathbf{q}| \approx 2,03$ , характерным для ромбической (пр. гр.  $C222_1$ ) фазы  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ , наблюдали на рентгенограмме отожженного карбида  $\text{TiC}_{0,70}$  [87];

- обусловленные ближним порядком в  $\text{TiC}_{0,76}$  диффузные максимумы рассеяния нейтронов, по положению соответствующие отражениям  $(2/3 \ 2/3 \ 0)$ , найдены авторами [88];

- оценка параметров ближнего порядка [15] в монокристалле  $\text{TiC}_{0,64}$  из данных по диффузному рассеянию нейтронов показала, что наилучшее согласие теории и эксперимента достигается, если отожженный карбид  $\text{TiC}_{0,64}$  содержит две упорядоченные фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$  и  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ .

Существование тригональной упорядоченной фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$  и ромбической упорядоченной фазы  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  следует также из расчетов фазовой диаграммы системы  $\text{Ti}$ – $\text{C}$ , выполненных [13, 15] методом Монте–Карло для области составов  $\text{TiC}_{0,57}$ – $\text{TiC}_{0,70}$  (рис. 10.9). Авторы работы [89] показали, что ближний порядок и переходы порядок–беспорядок в нестехиометрических карбидах и нитридах можно описать с помощью гамильтониана Изинга на неметаллической ГЦК подрешетке. В этом случае гамильтониан определяется как сумма эффективных энергий парных взаимодействий  $V_n$  между узлами неметаллической подрешетки, являющимися  $n$ -ми соседями. В работах [13, 15, 90] энергии парных взаимодействий  $V_n$  в неметаллической подрешетке карбидов  $\text{TiC}_{0,76}$  и  $\text{TiC}_{0,65}$  были вычислены не только для первых ( $V_1$ ) и вторых ( $V_2$ ) соседей, но и для более удаленных узлов, расположенных друг относительно друга в третьей ( $V_3$ ) и четвертой ( $V_4$ ) координационных сферах. Энергии парных взаимодействий были рассчитаны из экспериментальных высокотемпературных данных [90] по диффузному рассеянию нейтронов тремя методами: в приближении среднего поля [91, 92], обратным методом Монте–Карло [93] и методом вариации кластеров [11, 94–96]. Наилучшее согласие с экспериментом было достигнуто при расчете фазовой диаграммы методом Монте–Карло. Образование упорядоченной ромбической фазы  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  является фазовым переходом первого рода [15, 90]. Это совпадает с результатами [80] по расчету упорядочения в  $\text{TiC}_y$  методом функционала параметров порядка.

Некоторое различие во взаимном положении упорядоченных фаз  $\text{Ti}_2\text{C}$  и  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  на фазовых диаграммах системы  $\text{Ti}$ – $\text{C}$ , рассчитанных методом функционала параметров порядка [79, 80] (рис. 10.8) и методом Монте–Карло [13–15] (рис. 10.9), обусловлено следующим. В расчете с помощью МФПП свободная энергия упорядочивающегося соединения является функцией его состава и параметров дальнего порядка, тогда как в расчете методом Монте–Карло энергии межатомных взаимодействий получены из данных по параметрам ближнего порядка. Очевидно, что наблюдаемые небольшие различия в результатах расчета могут быть уменьшены, если в каждом методе будут одновременно учтены параметры как дальнего, так и ближнего порядка. Однако до сих пор задача одновременного учета дальнего и ближнего порядка в теории фазовых превращений типа упорядочения не решена.

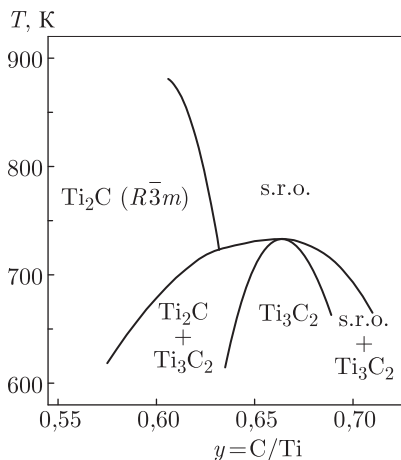


Рис. 10.9. Часть фазовой диаграммы системы Ti–C, рассчитанной методом Монте-Карло с учетом упорядочения нестехиометрического карбида титана  $TiC_y$  в области  $TiC_{0,57}$ – $TiC_{0,70}$  [13, 15]: s. r. o. — ближний порядок

В целом, экспериментальные и теоретические исследования [13, 15, 65, 68–72, 83–88, 90] подтверждают результаты расчета фазовой диаграммы Ti–C [25, 26, 79, 80] (рис. 10.8), согласно которым в нестехиометрическом карбиде титана возможно образование упорядоченных фаз  $Ti_2C$  и  $Ti_3C_2$  при температуре ниже 1000 К. Существование упорядоченной фазы  $Ti_2C$  при температуре выше 2150 К, как предположительно показано на фазовой диаграмме системы Ti–C в работе [82], более чем сомнительно. Согласно работе [25] в карбиде  $TiC_y$  ( $0,78 < y < 0,88$ ) возможно также образование упорядоченной фазы  $Ti_6C_5$ , которая относится к общему для всех нестехиометрических соединений внедрения типу упорядоченных фаз  $M_6X_5$ . Недавно Н. В. Джалабазде и соавторы [97] обнаружили гексагональную упорядоченную фазу с предполагаемым составом  $Ti_6C_5$  в тонких пленках кубического карбида титана. Как косвенное подтверждение упорядочения нестехиометрического карбида титана  $TiC_{0,82}$  можно рассматривать разрывы зависимостей  $C_p(T)$  при  $\sim 1065$  и 1034 К, обнаруженные при измерении тепло-

емкости при нагреве и охлаждении, соответственно [98]. Таким образом, в настоящее время обнаружены все упорядоченные фазы нестехиометрического карбида титана, которые были предсказаны в работе [80]. Рассчитанные [25, 79, 80] температуры перехода беспорядок–порядок для фаз  $Ti_3C_2$  и  $Ti_6C_5$  не превышают 950 К.

Заметим, что на рассчитанной фазовой диаграмме системы Ti–C при  $y < 0,5$  существует широкая двухфазная область ( $\alpha$ -Ti +  $Ti_2C$  при  $T < 919$  К и  $\alpha$ -Ti +  $TiC_y$  при  $T > 919$  К) (рис. 10.8), которой нет на модельной фазовой диаграмме (рис. 10.1). Наличие этой двухфазной области обусловлено учетом граничных условий равновесия. В нестехиометрическом карбиде титана  $TiC_y$  полное замещение атомов углерода структурными вакансиями невозможно, так как титан и карбид титана имеют кристаллические решетки с разной симметрией (металлический  $\alpha$ -Ti имеет ГПУ структуру, а нестехиометрический карбид титана  $TiC_y$  имеет кубическую структуру типа B1). В результате нижняя граница области гомогенности карбида титана соответствует (в зависимости от температуры)  $TiC_{0,4-0,5}$  и при меньшем содержании углерода в равновесии находится двухфазная смесь титана и карбида титана. Модельная фазовая диаграмма (рис. 10.1) построена для идеального случая полного замещения атомов внедрения и структурных вакансий, который возможен при одинаковой симметрии металла и нестехиометрического соединения; в этом случае двухфазная область отсутствует. Одинаковая симметрия кристаллических решеток переходного металла и нестехиометрического соединения этого металла реализуется только в системе Th–C при температуре выше 1500 К, и в этой системе действительно отсутствует двухфазная область между торием и карбидом тория.

Интересны результаты экспериментального исследования упорядочения карбида  $TiC_y$ , выполненного В. Н. Липатниковым и соавторами [67]. На основе данных по структуре и электросопротивлению отожженных и закаленных образцов  $TiC_y$  в работе [67] показано, что кубическая (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) упорядоченная фаза  $Ti_2C$  имеет

область гомогенности от  $\text{TiC}_{0,49-0,51}$  до  $\text{TiC}_{0,54-0,55}$ , а тригональная (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) сверхструктура  $\text{Ti}_2\text{C}$  образуется в области  $\text{TiC}_{0,55}-\text{TiC}_{0,59}$ . Интервал  $\text{TiC}_{0,59}-\text{TiC}_{0,63}$  соответствует двухфазной области ( $\text{Ti}_2\text{C}$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) +  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  (пр. гр.  $C222_1$ )). Область существования ромбической (пр. гр.  $C222_1$ ) упорядоченной фазы  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  достаточно узка и не превышает  $\text{TiC}_{0,63}-\text{TiC}_{0,67}$ . Наименьшая температура отжига, использованная в работе [67], была 770 К. Поскольку даже в результате такого низкотемпературного отжига карбидов  $\text{TiC}_{0,83}$  и  $\text{TiC}_{0,85}$  не удалось обнаружить упорядоченную фазу типа  $\text{Ti}_6\text{C}_5$ , авторы работы [67] предположили, что для нее температура перехода меньше 770 К. Построенный в работе [67] участок равновесной фазовой диаграммы системы Ti–C, где происходит упорядочение нестехиометрического карбида титана  $\text{TiC}_y$ , показан на рис. 10.10.

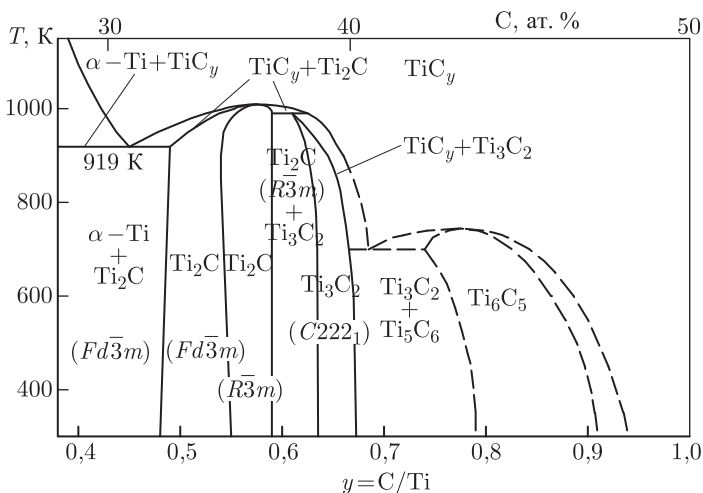


Рис. 10.10. Низкотемпературная часть равновесной фазовой диаграммы системы Ti–C [67]: образование ромбической упорядоченной фазы  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  происходит при температуре  $(990 \pm 10)$  К как перитектоидное превращение  $\text{Ti}_2\text{C} + \text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$ ; область фазовых равновесий с участием упорядоченной фазы  $\text{Ti}_6\text{C}_5$  показана условно

Судя по рис. 10.10, в области  $0,54 \leq y \leq 0,57$  возможен последовательный переход «неупорядоченный (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) карбид  $\text{TiC}_y$ »  $\xrightleftharpoons{990 \pm 20 \text{ К}}$  «кубическая (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) упорядоченная фаза  $\text{Ti}_2\text{C}$ »  $\xrightleftharpoons{(960 \pm 20) \text{ К}}$  «тригональная (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) упорядоченная фаза  $\text{Ti}_2\text{C}$ ». Ромбическая упорядоченная фаза  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  образуется, скорее всего, по перитектоидному превращению  $\text{Ti}_2\text{C} + \text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$  при температуре  $(990 \pm 10)$  К в области  $0,61 \leq y < 0,63$ . Из построенной части фазовой диаграммы системы Ti–C (рис. 10.10) следует, что упорядоченную фазу  $\text{Ti}_2\text{C}$  с кубической или тригональной симметрией можно наблюдать в широком интервале составов нестехиометрического карбида титана — от  $\text{TiC}_{0,40}$  до  $\text{TiC}_{0,63}$ , но лишь интервал  $\text{TiC}_{0,49-0,50}-\text{TiC}_{0,58-0,59}$  является однофазной областью существования упорядоченной фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$ . Область, где возможно образование упорядоченной фазы типа  $\text{Ti}_6\text{C}_5$ , показана условно, так как экспериментально ее существование в работе [67] не подтверждено. Наличие гистерезиса на температурных зависимостях электросопротивления указывает на то, что превращения  $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{C}$  и  $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$  являются фазовыми переходами

первого рода с  $T_{tr} = 980\text{--}1000\text{ К}$  [67]. Это хорошо согласуется с  $T_{tr} \approx 1000\text{ К}$ , найденной для карбида  $TiC_{0,55}$  при измерении электросопротивления [73].

Измерения теплоемкости карбидов  $TiC_{0,54}$ ,  $TiC_{0,58}$  и  $TiC_{0,62}$  [77, 78] показали, что при температуре перехода  $T_{tr}$  наблюдается резкий скачок теплоемкости, связанный с равновесным превращением порядок–беспорядок. Пик теплоемкости в окрестности  $T_{tr}$  имеет достаточно симметричную форму, более характерную для перехода первого рода. Кроме того, при охлаждении наблюдается слабый гистерезис теплоемкости, что также подтверждает близость перехода к первому роду. Согласно работам [77, 78] обратимое превращение порядок–беспорядок  $Ti_2C$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ )  $\leftrightarrow TiC_{0,54}$  можно рассматривать как слабый фазовый переход первого рода с малой скрытой теплотой превращения, а превращение  $Ti_3C_2 \leftrightarrow TiC_y$  является обычным переходом первого рода. Согласно работе [78] температуры  $T_{tr}$  и теплоты  $\Delta H_{tr}$  фазовых превращений  $Ti_2C$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ )  $\leftrightarrow TiC_{0,54}$ ,  $Ti_2C$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ )  $\leftrightarrow TiC_{0,58}$  и  $Ti_3C_2$  (пр. гр.  $C222_1$ )  $\leftrightarrow TiC_{0,62}$  равны 1000, 980 и 970 К и  $(1,5 \pm 0,2)$ ,  $(1,5 \pm 0,2)$  и  $(1,8 \pm 0,2)$  кДж · моль<sup>-1</sup>, соответственно. По данным [74, 75, 100] температуры переходов беспорядок–порядок для карбидов  $TiC_{0,49}$ ,  $TiC_{0,55}$ ,  $TiC_{0,60}$  и  $TiC_{0,63}$  несколько выше и равны 1040–1070 К.

Таким образом, экспериментально при упорядочении карбида титана  $TiC_y$  в областях  $0,52 \leq y \leq 0,55$ ;  $0,56 \leq y \leq 0,58$ ;  $0,62 \leq y < 0,68$  и  $y \approx 0,83$  при  $T < 1000\text{ К}$  образуются кубическая (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) и тригональная (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) фазы  $Ti_2C$ , ромбическая (пр. гр.  $C222_1$ ) фаза  $Ti_3C_2$  и гексагональная (?) упорядоченная фаза  $Ti_6C_5$ , соответственно. Симметрия и структура фазы  $Ti_6C_5$  пока еще надежно не установлены. Образование упорядоченных фаз  $Ti_2C$ ,  $Ti_3C_2$  и  $Ti_6C_5$  согласуется с фазовой диаграммой системы Ti–C (рис. 10.8), рассчитанной [25, 79, 80, 101] методом функционала параметров порядка (заметим, что для сверхструктур типа  $Ti_2C$  МФПП дает общую область существования — от  $TiC_{0,46}$  до  $TiC_{0,58}$  — без разделения на кубическую и тригональную фазы).

**Новые соединения в системе Ti–C.** Кроме нестехиометрического кубического карбида титана  $TiC_y$  в системе Ti–C существует соединение  $Ti_8C_{12}$  [102]. Оно было открыто в 1992 г. и стало первым членом нового класса молекулярных кластеров  $M_8C_{12}$ , названных металлокарбонами (metallocarbohedrenes). Подробное описание металлокарбонатов  $M_8C_{12}$  дано в обзоре [102]. Кластеры  $Ti_8C_{12}$  были получены методом плазмохимического газофазного синтеза с использованием лазерного нагрева металла и углеводородной (метан, этилен, пропилен, бензол и т. д.) плазмы. Молекулярные кластеры  $M_8C_{12}$  ( $M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$ ) образуются при большой мощности лазерного нагрева плазмы с высоким содержанием углеводородов [102–107], тогда как обычный плазмохимический синтез позволяет получать только частицы кубического карбида  $MC_y$ . На фазовой диаграмме системы Ti–C (рис. 10.8) соединение  $Ti_8C_{12}$  не показано, так как находится за пределами обсуждаемой области упорядочения.

Молекула  $Ti_8C_{12}$  имеет почти сферическую форму слабо искаженного пентагон-додекаэдра (рис. 10.11 а). В идеальной додекаэдрической молекуле все атомы расположены на сфере, а ее поверхность, полученная соединением ближайших атомов, состоит из двенадцати правильных пятиугольников. В такой молекуле все атомы титана и углерода имеют одинаковую (как в фуллерене  $C_{60}$ ) координацию, равную трем, занимают одинаковые позиции и распределены по вершинам додекаэдра таким образом, что титан связан только с углеродом, а шесть димеров  $C_2$  чередуются с восемью атомами Ti. Додекаэдрическую структуру  $Ti_8C_{12}$  можно представить как образованный восемью атомами титана куб, с каждой гранью которого связан димер  $C_2$ . Точечная группа симметрии  $T_h$  такой структуры включает 24 элемента

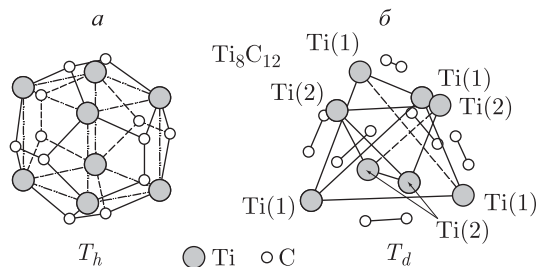


Рис. 10.11. Додекаэдрическая структура молекулярного кластера  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  с симметрией  $T_h$  (а) и  $T_d$  (б) [57, 108]

симметрии (повороты и отражения). В силу высокой симметрии молекула металлокарбона должна быть весьма стабильной.

Другая возможная структура кластера  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  имеет точечную группу симметрии  $T_d$  [108] (рис. 10.11 б). В этой конфигурации атомы Ti занимают позиции двух типов, причем узлы, относящиеся к позициям каждого типа, образуют тетраэдр. Меньший тетраэдр повернут по отношению к большему на  $90^\circ$ . Разница в позициях атомов титана состоит в их разном положении относительно димеров  $\text{C}_2$ . Действительно, шесть димеров  $\text{C}_2$  расположены параллельно ребрам большого тетраэдра из атомов Ti(1) и перпендикулярно ребрам меньшего тетраэдра, образованного четырьмя атомами Ti(2). Атомы Ti(1) связаны с тремя ближайшими атомами углерода, а атомы Ti(2) — с шестью атомами углерода. Расстояние Ti(1)–C равно 0,193 нм, расстояние Ti(2)–C равно 0,219 нм [108].

Вопрос о том, какая из двух структур (с симметрией  $T_h$  или  $T_d$ ) реализуется на самом деле, до сих пор не решен, так как молекулярные кристаллы металлокарбонатов пока не удалось синтезировать.

Кластеры  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  были получены методом плазмохимического газофазного синтеза. В качестве инертного газа использовали гелий, реагентами являлись углеводороды (метан, этилен, ацетилен, пропилен и бензол) и пары титана, давление газовой смеси в реакторе составляло 93 Па (0,7 мм рт. ст.). Для испарения вращающегося металлического прутка титана и создания ионизированного пучка паров металла использовали сфокусированное излучение Nd-лазера с длиной волны 532 нм. Нейтральные и ионизированные кластеры выделяли из продуктов реакции и анализировали масс-спектрометром. В масс-спектрах продуктов реакции обнаружился резкий пик, соответствующий молекуле  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ . Наряду с нейтральными молекулами в смеси ионизированных газов образуются стабильные ионы  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}^+$ .

Авторы работы [102] предположили, что кластер  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  является членом нового класса молекулярных кластеров и назвали такой кластер metallocarbohedrene или met-car (металлокарбогедрен, меткар, или, следуя терминологии [103], металлокарбон). В металлокарбонах атомы переходного металла и углерода образуют структуру, подобную клетке (cage-like structure). Действительно, вскоре были получены другие кластеры  $\text{M}_8\text{C}_{12}$  таких переходных металлов как Zr, Hf, V [104, 105], Cr, Mo и Fe [109]. Описание металлокарбонатов можно найти в обзорах [110, 111].

По мнению авторов [102] высокая стабильность кластера  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  является следствием особой геометрической и электронной структуры, присущей таким кластерам, а химические связи в молекуле  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  подобны тем, что существуют в углеродных фуллеренах. Однако, в отличие от фуллерена  $\text{C}_{60}$ , в ионизированной или нейтральной молекуле типа  $\text{M}_8\text{C}_{12}$  имеются только пятичленные кольца. По форме поверхности весьма стабильный кластер  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  соответствует гипотетическому нестабильному

(и в силу этого нереализованному на практике) фуллерену  $C_{20}$ . Уже из этого сравнения видно, что полное подобие химических связей в кластерах  $M_8C_{12}$  и в углеродных фуллеренах мало вероятно.

Действительно, выполненные расчеты равновесной кристаллической и электронной структуры кластера  $Ti_8C_{12}$  с симметрией  $T_h$  [112] показали, что связи атомов титана с тремя соседними атомами углерода совсем не такие, как связи в графите или в фуллерене  $C_{60}$ ; в частности, длины связей  $Ti-C$  и  $C-C$  в  $Ti_8C_{12}$  различаются почти в полтора раза и равны  $3,76a_0$  и  $2,63a_0$  ( $a_0 = 0,052918$  нм — радиус первой боровской орбиты), соответственно; согласно [113] длина связи  $Ti-C$  примерно на 30% превышает длину связи  $C-C$ . В то же время атомы углерода и титана находятся на почти одинаковом расстоянии от центра кластера. Это означает, что реальный додекаэдр  $Ti_8C_{12}$  сильно деформирован и искажен. Согласно работе [112] связующие состояния кластера  $Ti_8C_{12}$  образованы комбинацией  $d$ -орбиталей  $Ti$  и молекулярных орбиталей  $C_2$ , а уровень Ферми расположен между связующими и антисвязующими состояниями титана, что обеспечивает стабильность кластера. Аналогичные выводы о том, что кластеры  $M_8C_{12}$  имеют форму не идеального, а искаженного пентагондодекаэдра, были получены в других теоретических расчетах.

Сравнительное изучение электронной структуры меткара  $Ti_8C_{12}$  с симметрией  $T_h$  и  $T_d$  [114] показало, что в структурах обоих типов заполненный уровень с наибольшей энергией приходится на резкий пик плотности состояний, образованный в основном  $C2p$ - и  $Ti3d$ -атомными орбиталями. Высокая химическая стабильность соединения  $Ti_8C_{12}$  обусловлена сочетанием сильных  $Ti3d-C2p$ -взаимодействий между атомами титана и димерами  $C_2$ , с одной стороны, и  $C-C$ -взаимодействий в димерах углерода, с другой стороны. В структурах обоих типов  $Ti_8C_{12}$  имеет открытую электронную оболочку, что позволяет выступать ему как в роли донора, так и в роли акцептора электронной плотности. В расчетах [114] параметры структуры и межатомные расстояния для симметрии  $T_h$  были взяты из [113], а для симметрии  $T_d$  — из [108].

Атомы в молекулах металлокарбонатов образуют сильные связи. Например, энергия связи, приходящаяся на один атом молекулы  $Ti_8C_{12}$ , составляет  $6,1-6,7$  эВ атом $^{-1}$  [112, 113, 115]. Для сравнения, эта величина в молекуле фуллерена  $C_{60}$  равна  $7,4-7,6$  эВ атом $^{-1}$  [116, 117], а в карбиде титана  $TiC$  с ГЦК структурой типа  $B1(NaCl)$  —  $7,2$  эВ атом $^{-1}$  [112].

Предложенные в работах [108, 112–115] представления о геометрии и электронной структуре молекулярных кластеров  $Ti_8C_{12}$  хорошо объясняют их химическую стабильность и особенности реакционного поведения этих кластеров по отношению к полярным и неполярным веществам. Экспериментально высокая реакционная способность и одновременно стабильность кластеров  $Ti_8C_{12}$  подтверждена авторами [118].

Молекулярный кластер  $Ti_8C_{12}$  — самое изученное новое соединение системы  $Ti-C$ , но до сих пор не удалось получить макроскопические количества этого вещества.

Теоретические исследования электронной структуры гипотетических соединений системы  $Ti-C$  показали, что определенной устойчивостью могут обладать дикарбиды титана  $TiC_2$  с разными кристаллическими структурами. Подробное описание дикаридов титана, начиная от структуры и заканчивая расчетом их дифракционных спектров, дано в работе [57].

В дикариде  $TiC_2$  с объемноцентрированной тетрагональной (пр. гр.  $I4/m(C_{4h}^5)$ ) структурой типа  $C11a$  ( $CaC_2$ ) димеры  $C_2$  занимают октаэдрические междоузлия. Структурный тип  $C11a$  представляет собой растянутую вдоль оси  $c$  решетку типа  $B1$ , в которой позиции неметаллической подрешетки заняты группами  $C_2$ . Ясно,



что в этой структуре все димеры  $C_2$  ориентированы вдоль оси  $c$ . Элементарная ячейка дикарида титана с такой структурой содержит две формульные единицы  $TiC_2$  (рис. 10.12 а). Координаты атомов в элементарной ячейке приведены в табл. 10.11;

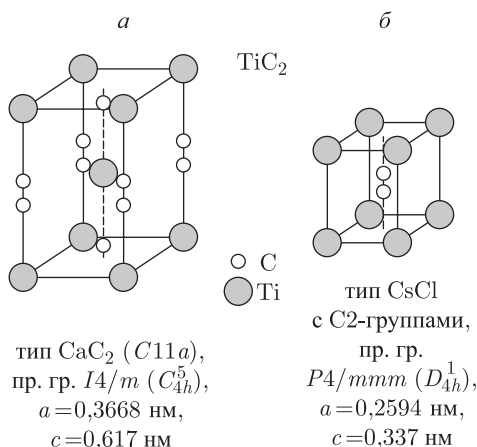


Рис. 10.12. Элементарные ячейки тетрагонального дикарида титана  $TiC_2$  [57]: объемноцентрированный дикарид  $TiC_2$  со структурой типа  $C11a$  ( $CaC_2$ ) (а); дикарид  $TiC_2$  со структурой типа  $B2$  ( $CsCl$ ) (б)

текущая координата  $z/c = 0,427$  атомов углерода определена из условия равенства всех расстояний  $Ti-C$  в ячейке, так как атомы каждого сорта занимают позиции только одного типа.

Другая возможная структура дикарида титана — это тетрагональная (пр. гр.  $P4/mmm(D_{4h}^1)$ ) структура типа  $B2$  ( $CsCl$ ), неметаллическая решетка которой составлена из единиц  $C_2$ . Элементарная ячейка этой структуры включает одну формульную единицу  $TiC_2$  (рис. 10.12 б), координаты атомов в элементарной ячейке приведены в табл. 10.11. Текущая координата  $z/c$  атомов углерода не определена и в принципе может меняться в интервале  $0 < z/c < 0,5$ . В молекуле  $C_2$  расстояние  $C-C$  равно  $0,124$  нм, в дикариде титана это расстояние благодаря наличию межатомных взаимодействий титан-углерод должно быть несколько больше. С учетом этого можно полагать, что наиболее вероятные значения  $z/c$  лежат в интервале от  $0,25$  до  $0,31$ . В работе [57] показано, что величина  $z$ , т. е. положение атомов углерода, заметно влияет на соотношение интенсивностей дифракционных отражений: с ростом  $z$  от  $0,1$  до  $0,4$  интенсивность отражений  $(001)$  и  $(111)$  на рентгенограмме тетрагонального (пр. гр.  $P4/mmm$ ) дикарида  $TiC_2$  уменьшается, а интенсивность отражения  $(101)$  увеличивается.

Еще одна возможная структура дикарида титана  $TiC_2$  — это кубическая (пр. гр.  $Fm\bar{3}m(O_h^5)$ ) структура типа  $C1$  ( $CaF_2$ ) (рис. 10.13). В дикариде  $TiC_2$  со структурой  $CaF_2$  (табл. 10.11), как и в кубическом монокриде титана  $TiC_y$ , атомы титана

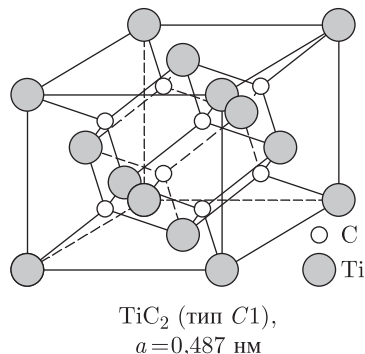


Рис. 10.13. Элементарная ячейка кубического (пр. гр.  $Fm\bar{3}m(O_h^5)$ ) дикарида титана  $TiC_2$  со структурой типа  $C1$  ( $CaF_2$ ) [57]



Т а б л и ц а 10.11. Кристаллическая структура возможных (модельных) дикарбидов титана  $TiC_2$  [57]

Симметрия	Тип решетки	Пространственная группа	Элементарная ячейка									
			параметры				атом	позиция	координаты			
			<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	$\beta$			<i>x/a</i>	<i>y/a</i>	<i>z/a</i>	<i>z/c</i>
Тетрагональная	<i>C</i> 11 <i>a</i> (CaC <sub>2</sub> )	<i>P</i> 4/ <i>mmm</i> ( <i>D</i> <sub>4<i>h</i></sub> <sup>1</sup> )	0,3668	—	0,617	—	Ti	2( <i>a</i> )	0	0	—	0
							C	4( <i>e</i> )	0	0	—	0,427
Тетрагональная	<i>B</i> 2(CsCl)	<i>I</i> 4/ <i>m</i> ( <i>C</i> <sub>4<i>h</i></sub> <sup>5</sup> )	0,2594	—	0,337	—	Ti	1( <i>a</i> )	0	0	—	0
							C	2( <i>h</i> )	1/2	1/2	—	0–0,5
Кубическая	<i>C</i> 1 (CaF <sub>2</sub> )	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> ( <i>O</i> <sub><i>h</i></sub> <sup>5</sup> )	0,487	—	—	—	Ti	4( <i>a</i> )	0	0	0	—
							C	8( <i>c</i> )	1/4	1/4	1/4	—
Моноклинная	ThC <sub>2</sub>	<i>C</i> 2/ <i>c</i> ( <i>C</i> <sub>2<i>h</i></sub> <sup>6</sup> )	0,510	0,310	0,510	103,9°	Ti	4( <i>e</i> )	0	0,2	0,25	—
							C	8( <i>f</i> )	0,30	0,13	0,05	—
Кубическая		<i>F</i> $\bar{4}$ 3 <i>m</i> ( <i>T</i> <sub><i>d</i></sub> <sup>2</sup> )	0,588	—	—	—	Ti	4( <i>a</i> )	0	0	0	—
							C 1	4( <i>b</i> )	1/2	1/2	1/2	—
							C 2	4( <i>d</i> )	3/4	3/4	3/4	—

образуют гранецентрированную металлическую подрешетку, но атомы углерода размещаются в ее тетраэдрических междоузлиях, а не в октаэдрических, как в  $\text{TiC}_y$ . Естественно, что период элементарной ячейки дикарида  $\text{TiC}_2$  должен быть больше, чем период элементарной ячейки монокарбида  $\text{TiC}_y$ , так как только в этом случае размер тетрамеждоузлия будет достаточен для размещения в нем атома углерода. Из рассмотрения кристаллической структуры кубического дикарида  $\text{TiC}_2$  ясно, что это типичное соединение типа фаз внедрения. В неискаженной решетке кубического дикарида  $\text{TiC}_2$  каждый атом углерода находится в правильном тетраэдрическом окружении четырех атомов титана, а каждый атом  $\text{Ti}$  окружен восемью атомами углерода, занимающими вершины правильного куба. Элементарная ячейка кубического дикарида титана включает 4 формульные единицы  $\text{TiC}_2$ .

Авторы работы [119] рассчитали электронно-энергетический спектр также для гипотетического дикарида титана  $\text{TiC}_2$  с моноклинной (пр. гр.  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ )) структурой типа  $\text{ThC}_2$ . В моноклинном дикариде титана со структурой  $\text{ThC}_2$  металлическая подрешетка является тетраэдрической объемноцентрированной и углеродные димеры  $\text{C}_2$  располагаются в ее октаэдрических междоузлиях. Моноклинный дикарид титана  $\text{TiC}_2$  со структурой  $\text{ThC}_2$  имеет периоды элементарной ячейки  $a = c = 0,510$  нм и  $b = 0,310$  нм. Элементарная ячейка моноклинного дикарида титана, построенная в работе [57] для этих периодов  $a$ ,  $b$  и  $c$  и с такими же координатами атомов, как в моноклинном  $\text{ThC}_2$  [120], показана на рис. 10.14 (координаты атомов в элементарной ячейке моноклинного дикарида титана приведены в табл. 10.11). Элементарная

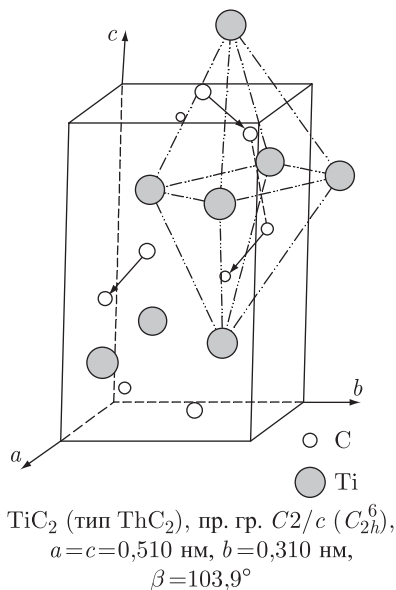


Рис. 10.14. Элементарная ячейка моноклинного (пр. гр.  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ )) дикарида титана  $\text{TiC}_2$  со структурой типа  $\text{ThC}_2$  (дополнительно показаны два атома  $\text{Ti}$  и один атом  $\text{C}$ , находящиеся за границами элементарной ячейки) [57]. Внутри искаженного октаэдра из шести атомов  $\text{Ti}$  размещены два атома  $\text{C}$  (соединены пунктиром) с расстоянием между ними  $0,251$  нм. Атомы димерных групп  $\text{C}_2$  входят в два соседних октаэдра и связи  $\text{C}-\text{C}$  проходят через общие ребра соседних октаэдров; расстояние  $\text{C}-\text{C}$  в димерах  $\text{C}_2$  равно  $0,097$  нм (на рисунке атомы димеров  $\text{C}_2$  соединены сплошной линией со стрелкой)

ячейка моноклинного (пр. гр.  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ )) дикарбида титана включает четыре формульные единицы  $TiC_2$ ; в этой ячейке можно выделить искаженные октаэдры из шести атомов титана, внутри которых асимметрично относительно октаэдра  $Ti_6$  размещаются два атома С; расстояние между ними 0,251 нм. Заметим, что эти два атома углерода принадлежат разным димерным группам  $C_2$ . В моноклинном дикариде в каждый октаэдр  $Ti_6$  входит по одному атому от двух димеров  $C_2$ ; связи С–С димеров проходят через общие ребра соседних октаэдров и расстояние между атомами углерода в димерах  $C_2$  равно 0,097 нм.

Согласно работе [119], для полиморфных модификаций  $TiC_2$  со структурами типа  $CaC_2$ ,  $CsCl$ ,  $CaF_2$  и  $ThC_2$  уровень Ферми расположен в области делокализованных  $d$ -состояний титана, поэтому все четыре рассмотренные модификации дикарида  $TiC_2$  являются металлами, а наиболее стабильной среди них является моноклинная со структурой типа  $ThC_2$ . В дикариде  $TiC_2$  со структурой типа  $CaC_2$  наиболее существенны связи С–С в димерах  $C_2$ , тогда как связи Ti–С мало заселены и потому менее прочны. В кубическом дикариде  $TiC_2$  со структурой типа  $CaF_2$  связи С–С фактически отсутствуют. Расчеты электронного строения дикаридов  $TiC_2$  со структурами типа  $CaC_2$  и  $ThC_2$  показали также, что плотность электронных состояний на уровне Ферми существенно зависит от ориентации димеров  $C_2$  в решетке. Таким образом, существует возможность модифицирования электронной структуры и свойств дикарида титана с помощью ориентационного упорядочения димеров  $C_2$ .

Влияние эффектов ориентационного упорядочения рассмотрено в работе [119] для дикарида  $TiC_2$  со структурой  $CaC_2$  ( $YC_2$ ). Варианты возможного ориентационного упорядочения димеров  $C_2$  показаны на рис. 10.15. Наиболее простую форму

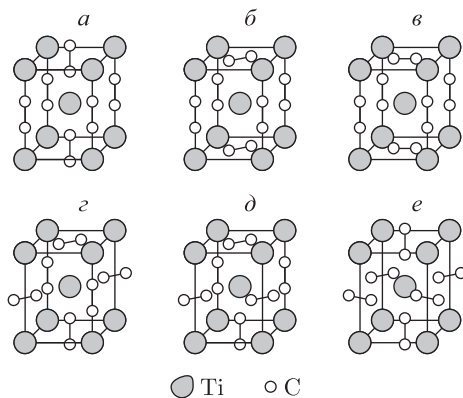


Рис. 10.15. Расположение углеродных димеров  $C_2$  в гипотетическом дикариде титана  $TiC_2$  с объемноцентрированной тетрагональной структурой типа  $CaC_2$  ( $YC_2$ ) (а) и возможные варианты ориентационного беспорядка углеродных димеров. В сравнении с моделью (а) наиболее вероятным типом изменения ориентации димеров  $C_2$  является модель (г), близкая к структурному типу  $ThC_2$ , а наименее вероятным типом ориентации является модель (в) [119]

имеет электронный спектр дикарида  $TiC_2$  с упорядоченной структурой типа  $CaC_2$  (рис. 10.15 а). Изменение ориентации части димеров  $C_2$  сопровождается усложнением профиля распределения плотности состояний и появлением новых пиков. Расчеты показали, что наиболее вероятным типом ориентации димеров  $C_2$  является модель г (рис. 10.15), напоминающая структуру типа  $ThC_2$ , но не совпадающая с ней.

Наименее вероятна ориентация части углеродных димеров вдоль боковых ребер ячейки (рис. 10.15 в).

В литературе имеются немногочисленные сведения об экспериментальном обнаружении дикарида титана  $\text{TiC}_2$ . Впервые [121] соединение титана с углеродом, в котором концентрация связанного углерода превышала 50 ат.%, было получено в результате высокотемпературного взаимодействия этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  с тетрахлоридом титана  $\text{TiCl}_4$ , т.е. при газофазном синтезе. Полученный карбид имел кубическую решетку типа  $\text{CsCl}$  с периодом 0,313 нм и, по мнению авторов [121], его состав был  $\text{TiC}_2$ . Другим авторам воспроизвести результат [121] не удалось.

Недавно [122] при микродифракционном изучении пленок, полученных методом ионного распыления  $\text{C}$  и  $\text{Ti}$  с последующим осаждением паров, установлено образование соединения  $\text{TiC}_2$  с объемноцентрированной решеткой. Температура осаждения менялась от 330 до 770 К, осаждение тонких пленок проводилось на свежие сколы  $\text{KCl}$ , толстые покрытия толщиной 10–18 мкм получали на стеклянных подложках. В пленках, конденсированных при 330 К и затем отожженных при 700 К в течение трех часов, обнаружен только монокристалл титана. При увеличении температуры осаждения (конденсации) от 330 до 620 К фазовый состав пленок не изменялся, но период гранецентрированной кубической решетки карбида титана в пленках, содержащих более 65 ат.% углерода, достигал  $\sim 0,455$  нм. Электронографическое исследование показало также, что при повышении концентрации углерода свыше 60 ат.% интенсивность дифракционных линий снижается при одновременном усилении диффузного фона. На электронограммах пленок, содержащих  $\sim 65$  ат.% углерода и осажденных при 670 К, авторы работы [122] обнаружили три размытые линии, отнесенные ими к объемноцентрированной решетке с периодом  $\sim 0,3$  нм. При температуре конденсации 770 К, парциальном давлении химически активных газов  $8 \cdot 10^{-8}$  Па, скорости роста пленки около  $0,1 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$  и содержании в парах  $\sim 66$  ат.% углерода удалось получить однофазную пленку с объемноцентрированной решеткой; период решетки составлял 0,294 нм. На основе экспериментальных результатов в работе [122] сделан вывод о том, что в пленках получено соединение  $\text{TiC}_2$  с объемноцентрированной решеткой, имеющей период 0,294 нм и предложена структура дикарида  $\text{TiC}_2$ .

Результаты [122] и, особенно, их интерпретация вызывают ряд вопросов. Прежде всего нужно отметить, что в работе [122] отсутствовало прямое определение состава пленок, в лучшем случае косвенно контролировали содержание углерода в газовом потоке. Предложенная структура кристаллической решетки дикарида  $\text{TiC}_2$  не является объемноцентрированной — это кубическая (пр. гр.  $F\bar{4}3m$  ( $T_d^2$ )) решетка, ее металлическая (титановая) подрешетка является гранецентрированной; неметаллическая (углеродная) подрешетка имеет структуру алмаза (тип  $A4$ ), т.е. две гранецентрированные решетки, смещенные друг относительно друга на  $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ . В элементарной ячейке этой структуры (рис. 10.16) половина атомов углерода занимает октаэдрические междоузлия подрешетки титана, остальные атомы углерода занимают половину тетраэдрических междоузлий подрешетки титана и находятся в тетраэдрическом окружении как четырех атомов  $\text{Ti}$ , так и четырех атомов  $\text{C}$ . Эта элементарная ячейка включает четыре формульные единицы  $\text{TiC}_2$  и ее период равен 0,588 нм. Координаты

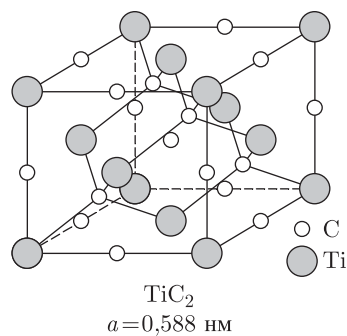


Рис. 10.16. Элементарная ячейка кубического (пр. гр.  $F\bar{4}3m$  ( $T_d^2$ )) дикарида  $\text{TiC}_2$  [57]

атомов в кубической (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) элементарной ячейке дикарбида титана  $TiC_2$  приведены в табл. 10.11.

Заметим также, что образование кластерных наночастиц  $M_mC_n$  (где  $M = Ti, Zr, Hf, V$  и  $m : n \approx 1 : 2$ ) наряду с кластерами  $M_8C_{12}$  наблюдалось при плазмохимическом газофазном синтезе [102, 104, 105] с использованием лазерного нагрева. Для титана обычный состав таких молекулярных кластеров  $Ti_{13}C_{22}$ , что по соотношению титана и углерода достаточно близко к идеальному дикариду титана  $TiC_2$ . Преимущественное образование нанокластеров с большим ( $M : C \approx 1 : 2$ ) содержанием углерода происходит при высокой концентрации углеводорода в газовой атмосфере и повышенной мощности лазерного излучения. Благодаря этому растет степень гидрогенизации углеводорода и, соответственно, содержание углерода в плазме.

Таким образом, изучение литературных данных и кристаллографический анализ позволяют считать, что для дикарида титана  $TiC_2$  возможны пять типов структур — моноклинная (пр. гр.  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ )) структура типа  $ThC_2$ , тетрагональные структуры типа  $C11a$  ( $CaC_2$ ) и  $B2$  ( $CsCl$ ) с пространственными группами  $I4/m$  ( $C_{4h}^5$ ) и  $P4/mmm$  ( $D_{4h}^1$ ), соответственно, а также кубическая (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  ( $O_h^5$ )) структура типа  $C1$  ( $CaF_2$ ) и кубическая структура (пр. гр.  $F\bar{4}3m$  ( $T_d^2$ )), имеющая алмазоподобную подрешетку углерода.

Открытие фуллеренов  $C_n$  ( $n = 60 - 90$ ) [123–128] и последующие исследования показали, что кластеры  $C_n$ , содержащие менее 60 атомов углерода, мало устойчивы. Как один из путей стабилизации углеродных фуллеренов  $C_{28}$  с малым числом атомов рассматривается получение эндоэдральных комплексов  $M@C_{28}$ , в которых атом допирующего элемента вводится внутрь углеродной сферы. Подобный эндоэдральный комплекс  $Ti@C_{28}$  синтезирован, в частности, с титаном [129].

Стабилизация неустойчивого фуллерена  $C_{28}$  путем интеркалирования в его объем атомов неметаллических  $2p$ -элементов (В, С, N и О) и металлических  $3d$ -элементов (Sc, Ti, V, Cr, Fe и Cu) теоретически рассмотрена в работе [130]. При оценке возможности образования эндоэдральных комплексов  $M@C_{28}$  с  $3d$ -металлами нужно учитывать геометрический, химический и кинетический факторы. Для фуллерена  $C_{28}$  предельное значение радиуса иона металла, который может разместиться во внутренней полости фуллерена, равно 0,09–0,10 нм [131], поэтому все  $3d$ -металлы удовлетворяют геометрическому критерию. Химический фактор является благоприятным, если в результате интеркаляции перенос электронной плотности приводит к усилению связывающего характера молекулярных орбиталей. Кинетический фактор учитывает механизм образования эндоэдральных комплексов. Их получают путем свертки графенового монослоя вокруг атома металла, адсорбированного на поверхности графита. Такой процесс происходит, если взаимодействие металла с поверхностью графита упрочняет связи М–С и ослабляет связи С–С (особенно межслоевые). Из результатов [130] следует, что интеркалирование атомов металла М в объем фуллерена  $C_{28}$  сопровождается переносом электронного заряда с атома М на атомы оболочки фуллерена, изменением заселенности перекрывающихся атомных орбиталей углерода, образованием химической связи атома М с атомами углерода и общим изменением электронного энергетического спектра. Анализ [130] показал, что с точки зрения химического и кинетического факторов наиболее стабильным является эндоэдральный комплекс  $Ti@C_{28}$ , в котором в центре полиэдра  $C_{28}$  расположен атом титана. По-видимому, эндоэдральный комплекс  $Ti@C_{28}$  можно рассматривать как еще одно возможное соединение типа молекулярного кластера в системе Ti–С.

Завершая обзор данных по гипотетическим соединениям и фазам системы Ti–С, следует упомянуть также экспериментальную работу [132], в которой обнаружен карбид титана с ромбоэдрической структурой. Авторы работы [132] подвергли

кубический карбид титана (состав карбида не сообщается) с периодом 0,4327 нм воздействию всестороннего квазигидростатического давления при температуре 300 К. В результате обработки под давлением около 10 ГПа наблюдалось уширение дифракционных отражений кубической структуры  $B1$ , а при давлении 18 и 38 ГПа отражение  $(111)_{B1}$  расщепилось на две линии, соответствующие ромбоэдрической структуре. По мнению авторов [132], ромбоэдрическое искажение кубической элементарной ячейки связано с удлинением диагонали  $[111]$  этой ячейки, вследствие чего отражение  $(111)_{B1}$  расщепляется на ромбоэдрические линии  $(003)$  и  $(101)$ , а отражение  $(200)_{B1}$  — на линии  $(104)$  и  $(110)$ . Полученный под давлением 38 ГПа ромбоэдрический карбид титана имеет элементарную ячейку с периодами  $a = 0,29442$  и  $c = 0,73354$  нм (в гексагональной установке).

Таким образом, в последние десятилетия в системе Ti-C помимо нестехиометрического кубического карбида титана  $TiC_y$  обнаружены соединения типа молекулярных кластеров  $Ti_8C_{12}$  и  $Ti_{13}C_{22}$  (по соотношению титана и углерода это почти соответствует дикарбиду титана  $TiC_2$ ). Фазовая диаграмма системы Ti-C, построенная с учетом экспериментальных и теоретических результатов, полученных после 1990 года, учитывающая упорядочение нестехиометрического карбида  $TiC_y$  и существование соединений  $Ti_8C_{12}$  и  $Ti_{13}C_{22}$  ( $TiC_2$ ) типа молекулярных кластеров, показана на рис. 10.17.

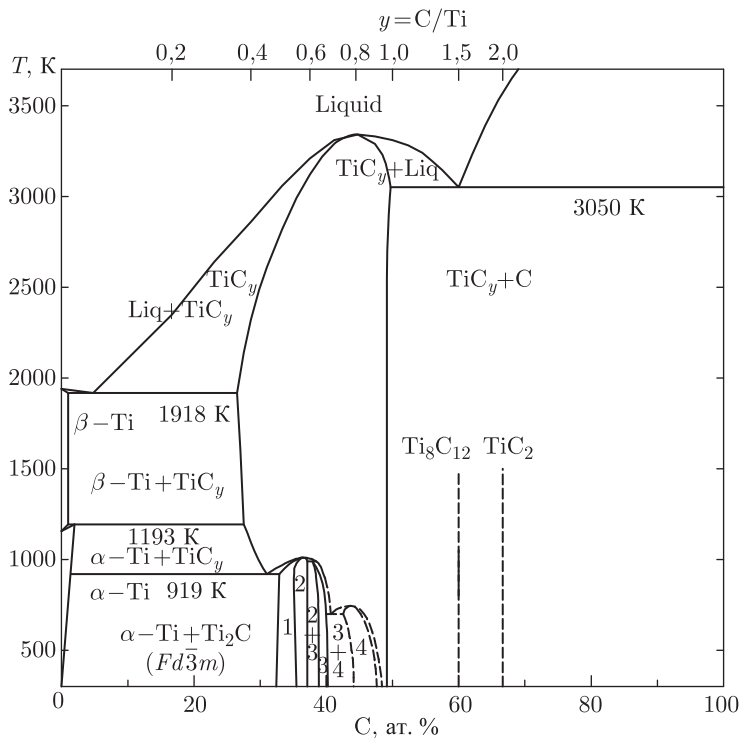


Рис. 10.17. Фазовая диаграмма системы Ti-C с учетом соединений  $Ti_8C_{12}$  и  $Ti_{13}C_{22}$  ( $TiC_2$ ) типа молекулярных кластеров и атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида титана  $TiC_y$  [57]: 1 —  $Ti_2C$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ), 2 —  $Ti_2C$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ), 3 —  $Ti_3C_2$  (пр. гр.  $C222_1$ ), 4 —  $Ti_6C_5$  ( $Ti_2C$ ,  $Ti_3C_2$  и  $Ti_6C_5$  — упорядоченные фазы карбида титана  $TiC_y$ )

### 10.3.2. Система Zr–C

Система Zr–C содержит только одно соединение, в неметаллической подрешетке которого может происходить упорядочение — нестехиометрический карбид циркония  $ZrC_y$  с широкой областью гомогенности и структурой типа B1. Фазовая диаграмма системы Zr–C (рис. 10.18) [25, 26, 79, 133] очень близка к диаграмме системы Ti–C.

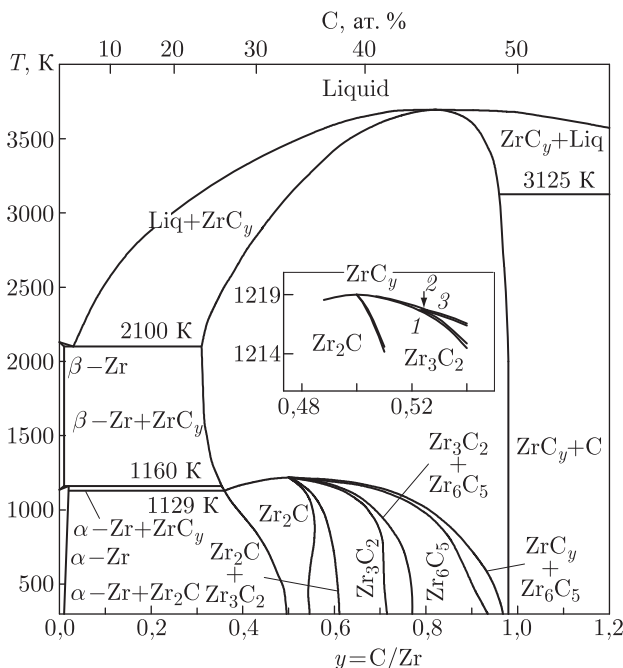


Рис. 10.18. Равновесная фазовая диаграмма системы Zr–C с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида циркония  $ZrC_y$ . На вставке показана увеличенная часть области упорядочения, где при температуре 1216,7 К происходит перитектоидное превращение  $Zr_3C_2 + ZrC_y \rightarrow Zr_6C_5$ ; координаты  $y = C/Zr$  точек 1, 2 и 3 равны 0,5236, 0,524 и 0,5255, соответственно [25, 26, 79]

Согласно расчетам [22–24, 31, 35] в этой системе в условиях термодинамического равновесия при  $T < 1200$  К в разных концентрационных интервалах образуются упорядоченные фазы  $Zr_2C$ ,  $Zr_3C_2$  и  $Zr_6C_5$ . Превращение беспорядок–порядок  $ZrC_y - Zr_2C$  может происходить как фазовый переход второго рода, тогда как все остальные превращения, связанные с упорядочением нестехиометрического карбида циркония ( $Zr_2C \rightarrow Zr_3C_2$ ,  $Zr_3C_2 \rightarrow Zr_6C_5$  и  $Zr_6C_5 \rightarrow ZrC_y$ ) являются переходами первого рода. Непосредственное превращение беспорядок–порядок  $ZrC_y \rightarrow Zr_3C_2$  может происходить в узкой области составов  $ZrC_{0,505} - ZrC_{0,522}$  при  $T = 1217$  К (рис. 10.18). При другом содержании углерода в карбиде  $ZrC_y$  формирование сверхструктуры  $Zr_3C_2$  может происходить только в результате переходов порядок–порядок  $Zr_2C \rightarrow Zr_3C_2$  или  $Zr_6C_5 \rightarrow Zr_3C_2$ . Заметим также, что в области упорядочения карбида циркония при  $T = 1216,7$  К и  $y = 0,524$  существует перитектоидное превращение  $Zr_3C_2 + ZrC_y \rightarrow Zr_6C_5$  (см. вставку на рис. 10.18).

Экспериментально в карбиде циркония вблизи нижней границы области гомогенности в интервале  $ZrC_{0,63} - ZrC_{0,74}$  наблюдались кубическая (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ )



[64, 68] и тригональная (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) [134] упорядоченные фазы, которые можно отождествить со сверхструктурой  $Zr_2C$ . Для карбида  $ZrC_{0,63}$  температура перехода в кубическую (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) упорядоченную фазу составляет 1170 К [69], что хорошо согласуется с рассчитанной фазовой диаграммой системы  $Zr-C$  (рис. 10.18). Изучение электросопротивления карбида  $ZrC_{0,70}$  в интервале температур от 300 до 1500 К [135] показало, что при нагреве и охлаждении со скоростью  $2\text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$  наблюдается слабый скачок электросопротивления при температуре 1330–1350 К. Согласно работам [135] этот скачок соответствует происходящему при охлаждении переходу из высокотемпературного неупорядоченного состояния в низкотемпературное упорядоченное; упорядоченная фаза имеет кубическую структуру с удвоенным (по сравнению с неупорядоченным карбидом) периодом решетки. Пространственная группа и тип структуры упорядоченного карбида циркония в работе [135] не определены. Высказано предположение, что упорядоченная фаза карбида циркония имеет структуру типа карбида тория  $ThC_{0,76}$  [136], образуется в области  $ZrC_{0,69}-ZrC_{0,77}$  и ее стехиометрический состав соответствует карбиду  $ZrC_{0,75}$ . Утверждение о стехиометрическом составе  $ZrC_{0,75}$  упорядоченной фазы вызывает сомнение.

Согласно работам [15, 67] в системе  $Ti-C$  образуется сверхструктура типа  $M_3X_2$ . С учетом этого можно ожидать, что в подобной системе  $Zr-C$  также образуется упорядоченная фаза  $Zr_3C_2$ . Для обнаружения теоретически предсказываемых [22, 35] упорядоченных фаз  $Zr_3C_2$  и  $Zr_6C_5$  нестехиометрического карбида  $ZrC_y$  необходимы тщательные структурные исследования упорядочения этого соединения.

Значения  $T_{tr}$ ,  $\Delta S_{tr}$  и  $\Delta H_{tr}$ , рассчитанные для фазовых переходов первого рода  $Zr_2C-Zr_3C_2$ ,  $Zr_3C_2-Zr_6C_5$  и  $Zr_6C_5-ZrC_y$ , связанных с упорядочением  $ZrC_y$ , приведены в табл. 10.12. Заметим, что для карбида циркония  $ZrC_y$  при  $y \approx 0,52-0,54$  температуры переходов порядок–порядок и порядок–беспорядок примерно на 250 К выше, чем для аналогичных переходов в карбиде титана; при  $y \leq 0,6$  температуры переходов в карбиде  $ZrC_y$  примерно на 100 К выше, чем в карбиде  $TiC_y$ .

В 1992 году в системе  $Zr-C$  получено соединение  $Zr_8C_{12}$  [104, 105]. Оно не имеет области гомогенности, входит в группу металлокарбонов  $M_8C_{12}$  и имеет такое же строение, как молекулярный кластер  $Ti_8C_{12}$ , описанный в разделе, посвященном системе  $Ti-C$ .

### 10.3.3. Система $Hf-C$

В неупорядоченном состоянии в системе  $Hf-C$  существует только одно соединение, на основе которого происходит упорядочение — имеющий достаточно широкую область гомогенности нестехиометрический карбид  $HfC_y$  со структурой типа  $B1$  ( $NaCl$ ). Согласно работам [24, 137] при упорядочении карбида гафния в условиях термодинамического равновесия образуются фазы  $Hf_3C_2$  и  $Hf_6C_5$  (рис. 10.19). Упорядоченная фаза типа  $M_2C$  в карбиде гафния не образуется, так как по содержанию углерода она лежит за нижней границей области гомогенности неупорядоченного карбида  $HfC_y$ . Согласно работам [31–34, 38, 39, 58, 138] на нижней границе области гомогенности карбид гафния имеет состав  $HfC_{0,54}-HfC_{0,56}$ , а по расчету [137] при 1000 К нижней границе области гомогенности неупорядоченного кубического карбида гафния соответствует  $HfC_{0,54}$ . Фазовая диаграмма системы  $Hf-C$  [25, 79, 139] (рис. 10.19) включает также новое недавно открытое [104, 105] соединение  $Hf_8C_{12}$ , которое входит в группу металлокарбонов  $M_8C_{12}$ .

Расчет фазовой диаграммы системы  $Hf-C$  показал, что основной упорядоченной фазой нестехиометрического карбида гафния является фаза  $Hf_6C_5$  с широкой областью гомогенности. Фаза  $Hf_3C_2$  имеет более узкую область гомогенности  $HfC_{0,65}-HfC_{0,70}$ , является низкотемпературной по отношению к фазе  $Hf_6C_5$  и может образовываться только в результате последовательного превращения  $HfC_y \rightarrow$

Таблица 10.12. Термодинамические характеристики фазовых переходов порядок–порядок и порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде циркония  $ZrC_y$

y	Zr <sub>2</sub> C-Zr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>				Zr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Zr <sub>6</sub> C <sub>5</sub>				Zr <sub>6</sub> C <sub>5</sub> -ZrC <sub>y</sub>			
	T <sub>tr</sub> , К	ΔS <sub>tr</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>tr</sub> , кДж/моль	T <sub>tr</sub> , К	ΔS <sub>tr</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>tr</sub> , кДж/моль	T <sub>tr</sub> , К	ΔS <sub>tr</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>tr</sub> , кДж/моль			
0,52	1198	0,09	0,10	—	—	—	—	—	—			
0,53	1171	0,15	0,18	1215	0,003	0,003	1216	0,02	0,03			
0,54	1130	0,25	0,28	1213	0,014	0,017	1215	0,03	0,04			
0,55	1080	0,28	0,31	1208	0,03	0,04	1214	0,04	0,05			
0,56	1008	0,32	0,32	1203	0,05	0,07	1212	0,06	0,07			
0,58	582	0,29	0,17	1188	0,13	0,15	1207	0,10	0,12			
0,60				1169	0,20	0,23	1200	0,16	0,19			
0,62				1143	0,30	0,34	1191	0,23	0,27			
0,63				1128	0,35	0,40	1186	0,27	0,32			
0,64				1110	0,41	0,46	1181	0,31	0,36			
0,65				1089	0,49	0,53	1175	0,36	0,42			
0,66				1065	0,57	0,60	1168	0,41	0,47			
0,68				1005	0,74	0,75	1154	0,51	0,59			
0,70				928	0,91	0,84	1137	0,63	0,72			
0,72				810	0,99	0,80	1117	0,76	0,85			
0,73				717	1,00	0,71	1106	0,83	0,92			
0,74				597	0,89	0,53	1094	0,91	0,99			
0,75				405	0,69	0,28	1081	0,98	1,06			
0,76							1067	1,06	1,13			

Таблица 10.12 (продолжение)

y	Zr <sub>2</sub> C-Zr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>				Zr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Zr <sub>6</sub> C <sub>5</sub>				Zr <sub>6</sub> C <sub>5</sub> -ZrC <sub>y</sub>			
	T <sub>тр</sub> , К	ΔS <sub>тр</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>тр</sub> , кДж/моль	T <sub>тр</sub> , К	ΔS <sub>тр</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>тр</sub> , кДж/моль	T <sub>тр</sub> , К	ΔS <sub>тр</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>тр</sub> , кДж/моль	T <sub>тр</sub> , К	ΔS <sub>тр</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>тр</sub> , кДж/моль
0,78							1036	1,21	1,25			
0,80							1000	1,35	1,35			
0,82							956	1,46	1,39			
0,83							922	1,49	1,47			
0,84							903	1,49	1,35			
0,85							872	1,47	1,28			
0,86							838	1,43	1,19			
0,88							761	1,26	0,96			
0,90							668	1,04	0,70			
0,92							561	0,82	0,46			
0,94							439	0,59	0,26			
0,95							373	0,48	0,18			

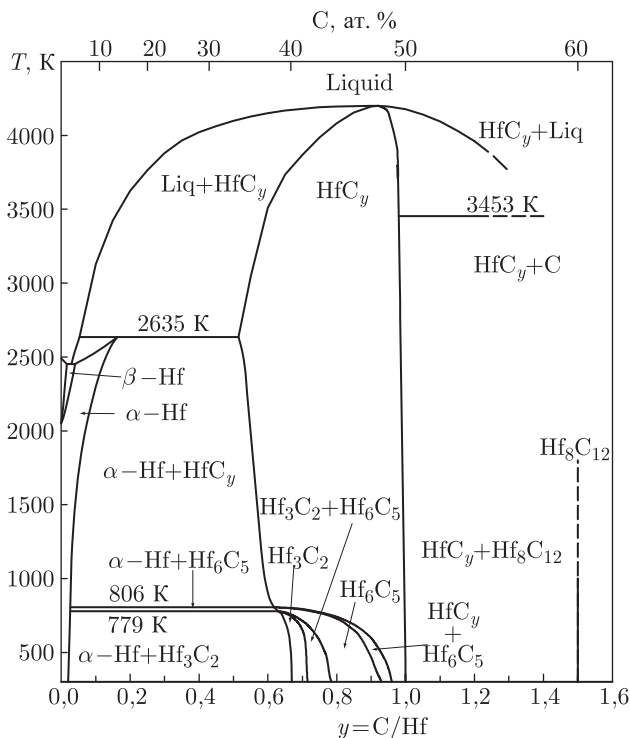


Рис. 10.19. Равновесная фазовая диаграмма системы Hf–C с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида гафния  $HfC_y$ . Соединение  $Hf_8C_{12}$  не имеет области гомогенности и не является упорядоченной фазой карбида  $HfC_y$ . Положение фазовых границ вне области упорядочения при  $y < 1,2$  показано в соответствии с работой [58]

$Hf_6C_5 \rightarrow Hf_3C_2$  (рис. 10.19). Образование фаз  $Hf_3C_2$  и  $Hf_6C_5$  происходит как переход первого рода и сопровождается тепловым эффектом  $\Delta H_{tr}$ . Значения  $T_{tr}$ ,  $\Delta S_{tr}$  и  $\Delta H_{tr}$  для фазовых превращений, связанных с упорядочением нестехиометрического кубического карбида гафния  $HfC_y$ , приведены в табл. 10.13.

Как видно из рис. 10.19, упорядоченные фазы карбида гафния образуются при температуре ниже 800 К. При  $T < 800$  К скорость диффузии мала и экспериментальное достижение равновесного упорядоченного состояния в системе Hf–C с помощью длительного отжига крайне затруднено. По-видимому, длительное отсутствие в литературе каких-либо экспериментальных сведений об упорядочении карбида гафния является следствием трудности достижения равновесного неупорядоченного состояния и практической невозможности изучения структуры упорядоченных фаз методами рентгеновской или нейтронной дифракции. Действительно, в рентгеновском эксперименте относительная интенсивность возможных сверхструктурных отражений очень мала из-за большого различия амплитуд рассеяния атомов гафния и углерода; в нейтронографическом эксперименте сильное поглощение нейтронов массивными ядрами гафния приводит к значительному понижению общей интенсивности дифракционного спектра, в результате чего сверхструктурные рефлексы почти невозможно определить. ЯМР для исследования распределения атомов в кристаллической решетке  $HfC_y$

Таблица 10.13. Термодинамические характеристики фазовых переходов порядок–порядок и порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде гафния  $\text{HfC}_y$

$y$	$\text{Hf}_3\text{C}_2\text{--Hf}_6\text{C}_5$			$\text{Hf}_6\text{C}_5\text{--HfC}_y$		
	$T_{\text{тр}},$ К	$\Delta S_{\text{тр}},$ Дж/(моль·К)	$\Delta H_{\text{тр}},$ кДж/моль	$T_{\text{тр}},$ К	$\Delta S_{\text{тр}},$ Дж/(моль·К)	$\Delta H_{\text{тр}},$ кДж/моль
0,62	—	—	—	805	0,44	0,36
0,63	—	—	—	803	0,52	0,42
0,64	775	0,77	0,59	801	0,60	0,48
0,65	767	0,89	0,68	799	0,69	0,55
0,66	758	1,02	0,77	797	0,78	0,62
0,68	734	1,28	0,94	792	0,98	0,77
0,70	700	1,46	1,02	785	1,19	0,94
0,72	641	1,47	0,94	778	1,42	1,11
0,73	589	1,37	0,81	774	1,54	1,19
0,74	511	1,11	0,57	769	1,67	1,28
0,75	363	0,73	0,26	764	1,79	1,37
0,76				759	1,91	1,45
0,78				747	2,14	1,60
0,80				731	2,33	1,70
0,82				712	2,44	1,73
0,83				697	2,42	1,69
0,84				688	2,40	1,65
0,85				673	2,31	1,55
0,86				656	2,18	1,43
0,88				614	1,81	1,11
0,90				559	1,38	0,77
0,92				486	0,98	0,47
0,94				392	0,63	0,25
0,95				335	0,49	0,17

неприменим, т. к. наиболее распространенные изотопы гафния  $^{180}\text{Hf}$ ,  $^{176}\text{Hf}$  и  $^{174}\text{Hf}$  и углерода  $^{12}\text{C}$  имеют ядра с нулевым спином, не обладающие магнитным моментом.

В последние годы XX века появились первые экспериментальные исследования упорядочения в карбиде гафния  $\text{HfC}_y$  методом магнитной восприимчивости [140–142]. Из результатов [141] следует, что фаза типа  $\text{Hf}_3\text{C}_2$  образуется в более широкой области составов, чем рассчитано в работах [24, 137] — от  $\text{HfC}_y$  (где  $0,62 < y < 0,71$ ) до  $\text{HfC}_{0,78}$ , тогда как область существования фазы  $\text{Hf}_6\text{C}_5$  не шире, чем  $0,80 < y < 0,87$ . Происходит ли образование фазы  $\text{Hf}_3\text{C}_2$  через промежуточную фазу  $\text{Hf}_6\text{C}_5$  или непосредственно из  $\text{HfC}_y$  — по результатам [141] сказать нельзя, так как интервал температур между двумя последовательными измерениями восприимчивости  $\chi$  слишком велик, а точность измерений недостаточна для того, чтобы зафиксировать промежуточную фазу с температурным интервалом существования не более 30–50 К (от  $\sim 760$  до 806 К (рис. 10.19)). Измеренные [140–142] температуры равновесного перехода беспорядок–порядок  $\text{HfC}_y\text{--Hf}_3\text{C}_2$  для карбидов  $\text{HfC}_{0,71}$  и  $\text{HfC}_{0,78}$  равны 870–890 и 970–1000 К — это примерно на 100–110 и 220–230 К выше, чем рассчитанные [24–26, 137] температуры перехода беспорядок–порядок для  $\text{HfC}_{0,71}$  и  $\text{HfC}_{0,78}$ . Исследование магнитной восприимчивости нестехиометрического

карбида  $\text{HfC}_y$  и расчет параметров ближнего порядка [140, 141] подтверждают образование упорядоченных фаз типа  $\text{Hf}_3\text{C}_2$  и  $\text{Hf}_6\text{C}_5$ . Судя по данным [140–142], основной упорядоченной фазой карбида гафния является  $\text{Hf}_3\text{C}_2$ , образующаяся по механизму фазового перехода первого рода.

#### 10.3.4. Система V – C

В 1830 году Н. Сефстром выделил из металлургических шлаков шведских доменных печей черный порошок, содержащий ранее неизвестный элемент, названный ванадием. Черный порошок, как выяснилось позднее, представлял собой оксид  $\text{V}_2\text{O}_5$ . В чистом виде ванадий сумел получить Г. Роско только в 1869 году. В начале XX века было обнаружено, что введение в стали легирующих добавок ванадия в количестве до 0,2–0,5 мас. % приводит к повышению их твердости, вязкости, ударной прочности и прочности на истирание и одновременно делает их более легкими (снижает плотность). Поэтому ванадийсодержащие стали нашли широкое применение в военной технике и в моторостроении, в частности, в производстве авиационных и автомобильных двигателей. Проведенные детальные исследования показали, что улучшение прочностных свойств сталей достигается благодаря тому, что ванадий взаимодействует с растворенным в сталях углеродом и образует зерна твердого и тугоплавкого карбида ванадия. Первоначально предполагалось образование таких карбидных фаз как  $\text{V}_2\text{C}_3$ ,  $\text{V}_4\text{C}_3$  и  $\text{V}_5\text{C}$ , однако позднее стало ясно, что выделяются карбиды ванадия, имеющие базисные структуры низшего гексагонального карбида  $\text{V}_2\text{C}_y$  или высшего кубического карбида  $\text{VC}_y$ . Карбиды ванадия мало растворимы в железе и препятствует росту крупных кристаллов, способствуя формированию в стали равномерной мелкозернистой структуры.

Кубический карбид ванадия  $\text{VC}_y$  впервые был синтезирован А. Муассаном в 1893 году путем нагрева  $\text{V}_2\text{O}_5$  с углем в отсутствие воздуха [143]. Предполагалось, что состав синтезированного карбида близок к  $\text{VC}_{1,0}$ , но позднее стало ясно, что карбид ванадия, полученный карботермическим восстановлением, содержит значительное количество кислорода.

**Фазовые диаграммы системы V–C.** Двойная система V–C является одной из наиболее изученных систем, образуемых переходными металлами с углеродом. Изучение этой системы началось с 1893 года, когда А. Муассан получил карбид ванадия. Именно на фазовой диаграмме системы V–C впервые были показаны фазовые равновесия с участием упорядоченных фаз нестехиометрических карбидов, а именно карбида ванадия  $\text{VC}_y$ .

Первый вариант фазовой диаграммы системы V–C (рис. 10.20), учитывающий наличие в ней кубической и гексагональной карбидных фаз  $\text{VC}_y$  и  $\text{V}_2\text{C}_y$  ( $\beta\text{-V}_2\text{C}$ ), имеющих области гомогенности, был предложен в работе [144]. Позднее фазовые равновесия в системе V–C изучили авторы работ [58, 145, 146]. Они синтезировали 17 образцов с разным содержанием ванадия и углерода и исследовали их фазовый состав и структуру методами рентгеновской дифракции, дифференциального термического анализа и металлографическим методом. Анализ фазовых равновесий в системе V–C выполнен также в работе [9].

Температура плавления металлического ванадия равна  $(2161 \pm 10)$  К [144],  $(2199 \pm 6)$  К [58, 145, 146] или 2183 К [9]. Добавление углерода к ванадию понижает его температуру плавления до эвтектической температуры  $(1923 \pm 7)$  К [58, 145, 146], 1921 К [9] или 1923 К [147]. Согласно работам [9, 145, 146, 147], эвтектика  $L \leftrightarrow V + \text{V}_2\text{C}_y$  содержит  $\sim 15$  ат.% углерода. При увеличении содержания углерода температура плавления повышается от температуры эвтектики до температуры перитектоидного превращения  $L + \text{VC}_y \leftrightarrow \text{V}_2\text{C}_y$ , равной 2438 К [144] или  $(2460 \pm 10)$  К

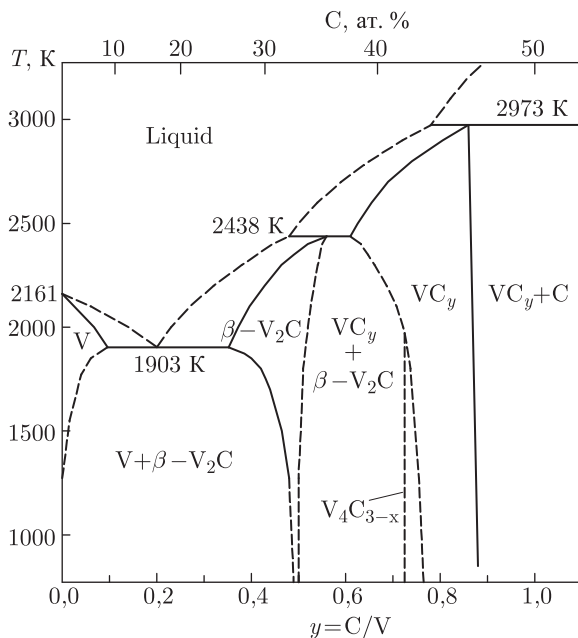


Рис. 10.20. Фазовая диаграмма системы V–C при температуре выше 800 К [144], построенная без учета упорядоченных фаз

[58, 145, 146] . Максимальную температуру плавления, равную  $(2921 \pm 12)$  К [58, 145, 146], 2929 К [9] или 3073 К [147], имеет конгруэнтно плавящийся карбид ванадия  $VC_{0,74-0,77}$  [145, 146],  $VC_{0,81}$  [9] или  $VC_{0,83}$  [147], соответственно. Температура эвтектики  $L \leftrightarrow VC_y + C$ , содержащей  $(49,5 \pm 0,5)$  или 53,5 ат.% углерода, составляет  $(2898 \pm 12)$  К [145, 146] или 2943 К [9], соответственно.

На рис. 10.21 и 10.22 показаны фазовые диаграммы системы V–C, предложенные в работах [147] и [148] с учетом возможных упорядоченных фаз карбидов ванадия. Однако первая попытка построить участок фазовой диаграммы системы V–C, где сосуществуют упорядоченные фазы  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$ , была предпринята в работе [149]. На приведенной в работе [147] фазовой диаграмме системы V–C область упорядочения показана предположительно и, по существу, является повторением [149]. В обзоре [9] упорядочение вообще не обсуждается и на фазовой диаграмме системы V–C не отражено.

Рассмотрим фазовые диаграммы системы V–C (рис. 10.21, 10.22) более подробно. Гексагональный низший карбид  $V_2C_y$  ( $\beta$ - $V_2C$ ) при температуре 1200 К имеет достаточно протяженную область гомогенности от  $VC_{0,45-0,46}$  до  $VC_{0,52-0,56}$ . С ростом температуры область гомогенности низшего карбида  $V_2C_y$  расширяется и при 1923 К (температура эвтектики  $L \leftrightarrow V + V_2C_y$ ) нижней и верхней границам области гомогенности соответствуют гексагональные карбиды  $VC_{0,36-0,37}$  и  $VC_{0,52-0,58}$ . При пониженной температуре возможно упорядочение низшего гексагонального карбида  $V_2C_y$  с образованием орторомбической упорядоченной фазы  $\alpha$ - $V_2C$  ( $\beta_p$ - $V_2C$ ) [150]. Точная температура фазового перехода беспорядок–порядок  $V_2C_y \leftrightarrow \alpha$ - $V_2C$  ( $\beta_p$ - $V_2C$ ) неизвестна и составляет, по разным данным, от 1100 до 1600 К. В литературе имеются также сведения о разных кристаллических структурах фаз  $\beta'$ - $V_2C$  ( $\beta_r$ - $V_2C$ ) и  $\beta$ - $V_2C$  ( $V_2C_y$ ); обе фазы имеют гексагональную металлическую подрешетку, но



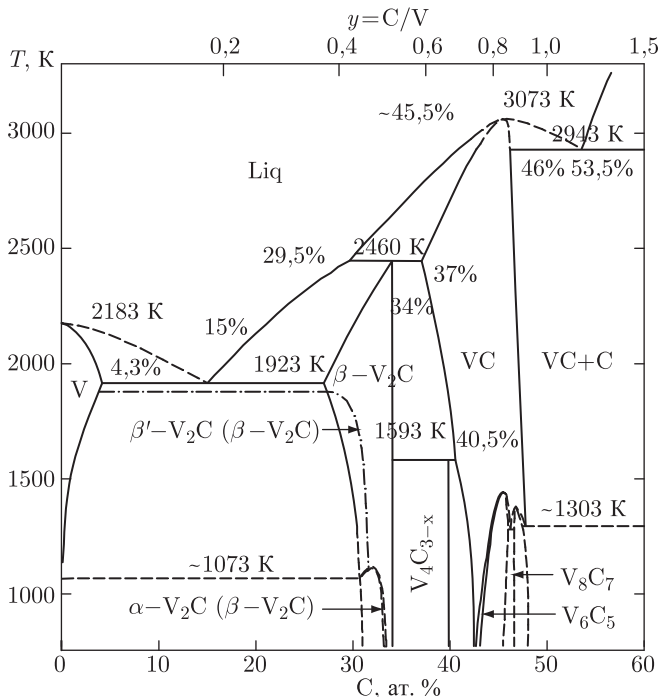


Рис. 10.21. Фазовая диаграмма системы V–C при температуре выше 800 К [147]:  $\alpha$ -V<sub>2</sub>C ( $\beta$ -V<sub>2</sub>C) и  $\beta'$ -V<sub>2</sub>C ( $\beta_r$ -V<sub>2</sub>C) — низкотемпературная ромбическая и высокотемпературная гексагональная упорядоченные фазы низшего гексагонального неупорядоченного карбида V<sub>2</sub>C<sub>y</sub> ( $\beta$ -V<sub>2</sub>C); V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> и V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> — упорядоченные фазы нестехиометрического кубического карбида VC<sub>y</sub>; V<sub>4</sub>C<sub>3-x</sub> — самостоятельное соединение с ромбической структурой, предположительно имеющее состав VC<sub>0,67</sub>; показанные на рисунке состав и температурный интервал существования соединения V<sub>4</sub>C<sub>3-x</sub> не соответствуют наиболее надежным экспериментальным данным [160]

разное распределение атомов углерода — первая из этих фаз является упорядоченной гексагональной типа  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N, а вторая неупорядоченной гексагональной типа  $L'3$  (W<sub>2</sub>C). Из этого следует возможность превращения  $\beta'$ -V<sub>2</sub>C ( $\beta_r$ -V<sub>2</sub>C)  $\leftrightarrow$   $\beta$ -V<sub>2</sub>C (V<sub>2</sub>C<sub>y</sub>); на диаграмме системы V–C (рис. 10.21) эти фазовые равновесия показаны предположительно.

Кубический карбид ванадия VC<sub>y</sub> имеет широкую область гомогенности: от VC<sub>0,72</sub> до VC<sub>0,88</sub> при температуре 1500 К и от VC<sub>0,60</sub> до VC<sub>0,87</sub> при температуре  $\sim$  2450 К. Кубический карбид VC<sub>y</sub> — единственное соединение из группы сильно нестехиометрических карбидов, которое имеет верхнюю границу области гомогенности, столь удаленную от стехиометрического состава MC<sub>1,0</sub>. При температуре ниже 1500 К в области гомогенности нестехиометрического кубического карбида VC<sub>y</sub> образуются две упорядоченные фазы: V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> с моноклинной [149, 151] или тригональной [152] симметрией и кубическая фаза V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> [153–157]. Каждая из этих фаз также имеет область гомогенности.

На фазовых диаграммах системы V–C (рис. 10.21, 10.22) показана еще одна фаза —  $\zeta$ -V<sub>4</sub>C<sub>3-x</sub>, которой соответствует состав VC<sub>0,67</sub> (V<sub>3</sub>C<sub>2</sub>). Фаза  $\zeta$ -V<sub>4</sub>C<sub>3-x</sub> имеет ромбическую структуру и является самостоятельным соединением системы V–C, хотя иногда ее ошибочно называют (см., например, [148]) упорядоченной фазой карбида

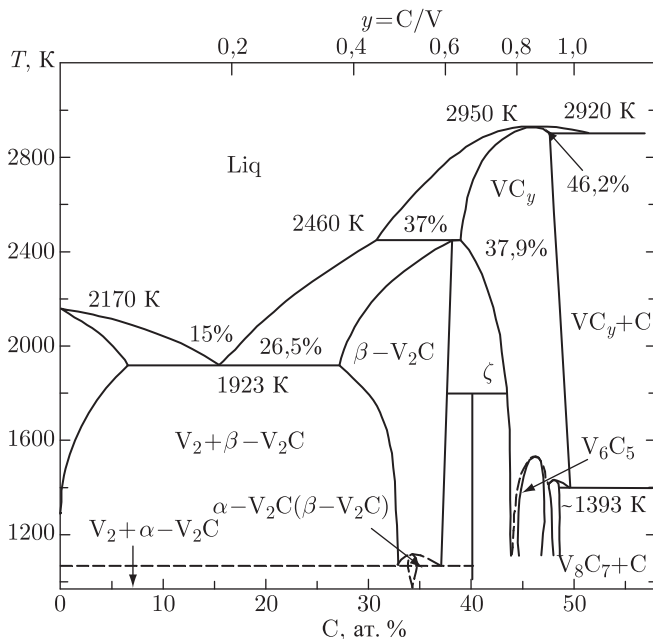


Рис. 10.22. Фазовая диаграмма системы V–C при температуре выше 1000 К [148]:  $\alpha$ - $V_2C$  ( $\beta$ - $V_2C$ ) — ромбическая упорядоченная фаза низшего гексагонального карбида  $V_2C_y$  ( $\beta$ - $V_2C$ );  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$  — упорядоченные фазы нестехиометрического кубического карбида  $VC_y$ ;  $\zeta$  — ромбическая фаза  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$ , по составу соответствующая  $V_3C_2$  ( $VC_{0.67}$ ); указанное на рисунке положение фазы  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$  по составу и температурному интервалу не согласуется с экспериментальными результатами [160]

$VC_y$ . Фаза  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$  не является упорядоченной фазой кубического карбида, так как его металлическая подрешетка имеет не кубическую, а ромбическую симметрию. Согласно работе [144], фаза  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$  существует только при температуре ниже 1617 К, а при  $T \geq 1617$  К разлагается по перитектоидной реакции. Однако в ряде работ [146, 158, 159] фазу  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$  наблюдали при более высокой температуре, вплоть до 1870 К. Согласно последним и наиболее надежным экспериментальным данным [160], фаза  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$  содержит 37,9 ат.% углерода и имеет очень узкую (около 0,4 ат.% C) область гомогенности  $VC_{0.605}-VC_{0.615}$ . Минимальная температура, при которой ее удалось зафиксировать в результате 78-часового отжига, составляет 1540 К, а температура перитектоидного разложения  $\zeta$ -фазы при нагреве равна 2150 К [160]. Таким образом, состав и температурный интервал существования фазы  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$  на фазовых диаграммах системы V–C (рис. 10.21, 10.22) показаны не совсем верно. Данные по кристаллической структуре фаз системы V–C и особые точки ее фазовой диаграммы при  $T > 1000$  К приведены в табл. 10.14 и 10.15.

**Учет упорядочения в системе V–C.** Хотя упорядочение нестехиометрического кубического карбида ванадия  $VC_y$  изучается достаточно давно, в литературе вплоть до последнего времени не было надежной фазовой диаграммы системы V–C, учитывающей образование упорядоченных фаз. Как уже было отмечено, построить участок фазовой диаграммы, где сосуществуют упорядоченные фазы  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$ , первыми попытались авторы работы [149]. Позднее в работе [156] была предпринята

Таблица 10.14. Кристаллическая структура фаз, существующих в системе V–C (рис. 10.22) при температуре выше 1000 К

Фаза	Область существования (ат.% C)	Пространственная группа	Символ Пирсона	Тип решетки
V	0–4,3	$Im\bar{3}m (O_h^9)$	$cI2$	A2 (W)
$\alpha$ -V <sub>2</sub> C ( $\beta_p$ -V <sub>2</sub> C)	~ 31,0–33,0	$Pbcn(D_{2h}^{14})$	$oP12$	$\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N
$\beta$ -V <sub>2</sub> C (V <sub>2</sub> C <sub>y</sub> )	~ 27,0–34,0	$P6_3/mmc (D_{6h}^4)$	$hP3$	L'3 (W <sub>2</sub> C)
$\beta'$ -V <sub>2</sub> C ( $\beta_r$ -V <sub>2</sub> C)	~ 27,5–31,5	$P\bar{3}m1(D_{3d}^3)$	$hP9$	Ni <sub>3</sub> N ( $\varepsilon$ -Fe <sub>2</sub> N)
$\zeta$ -V <sub>4</sub> C <sub>3–x</sub>	~ 37,6–40,1	$R\bar{3}m(D_{3d}^5)$	$hR20$	–
VC <sub>y</sub>	~ 37,0–48,0	$Fm\bar{3}m(O_h^5)$	$cF8$	B1 (NaCl)
V <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	~ 43,0–46,0	$C2(C_3^2)$	$mC44$	–
V <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	~ 43,0–46,0	$P3_1(C_3^2)$	$hP33$	–
V <sub>8</sub> C <sub>7</sub>	~ 46,0–47,0	$P4_332(O^6)$	$cP60$	–
C	100	$P6_3/mmc (D_{6h}^4)$	$hP4$	A9 (графит)

Таблица 10.15. Особые точки фазовой диаграммы системы V–C (рис. 10.22) при температуре выше 1000 К

Реакция	Состав фаз, участвующих в реакции (ат.% C)			Температура T (К)	Тип реакции
$L \Leftrightarrow V + V_2C_y (\beta\text{-}V_2C)$	15,0	4,3	27,0	$1923 \pm 7$	Эвтектика
$L + VC_y \Leftrightarrow V_2C_y (\beta\text{-}V_2C)$	29,5	37,0	34,0	$2460 \pm 10$	Перитектика
$L \Leftrightarrow VC_y$	–	45,5	–	$3073 \pm 10$	Конгруэнтное плавление
$L \Leftrightarrow VC_y + C$	53,5	46,0	~ 100	$2943 \pm 3$	Эвтектика
$V_2C_y (\beta\text{-}V_2C) + VC_y \Leftrightarrow \zeta\text{-}V_4C_{3-x}$	35,1	39,5	37,9	2150	Перитектоид
$L \Leftrightarrow V$	–	0	–	$2183 \pm 3$	Плавление
$VC_y \Leftrightarrow V_6C_5$	–	45,5	–	~ 1500	Упорядочение
$VC_y \Leftrightarrow V_8C_7$	–	46,6	–	~ 1400	Упорядочение

попытка учесть фазовые равновесия в VC<sub>y</sub> в узкой области составов  $0,84 \leq y \leq 0,93$  и температур  $1273 \text{ К} < T < 1473 \text{ К}$ . Основная трудность в построении фазовой диаграммы системы V–C состоит в том, что верхней границей области гомогенности неупорядоченного кубического карбида ванадия VC<sub>y</sub> является карбид VC<sub>0,875</sub>, а не соединение MC<sub>1,0</sub> стехиометрического состава, как в карбидах других переходных металлов. Необычное положение верхней границы области гомогенности карбида VC<sub>y</sub> обуславливает краевой эффект, который проявляется в образовании упорядоченной фазы типа M<sub>8</sub>C<sub>7</sub>, не существующей в других карбидах.

В последнее время появились экспериментальные результаты по температурам и теплотам фазовых превращений  $V_6C_5 \leftrightarrow VC_y$  и  $V_8C_7 \leftrightarrow VC_y$  [41, 52], что позволило [161–163] учесть упорядочение карбида VC<sub>y</sub> на фазовой диаграмме системы V–C.

Фазовые равновесия в области упорядочения нестехиометрического карбида VC<sub>y</sub> рассчитаны А. И. Гусевым [162] методом функционала параметров порядка [31].

В первом варианте расчета было принято, что упорядоченная фаза V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> не имеет области гомогенности. Действительно, однофазные образцы с кубической сверхструктурой V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> образуются только при составе карбида VC<sub>0,87–0,875</sub>, а при меньшей концентрации углерода ( $0,83 < y < 0,875$ ) в образцах с упорядоченной фазой V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> всегда содержится фаза V<sub>6</sub>C<sub>5</sub>, имеющая широкую область гомогенности [41, 52,

155, 164]. Кроме того, по данным [50, 165, 166] температура перехода  $V_8C_7 \leftrightarrow VC_y$  в пределах ошибок измерений практически не зависит от состава карбида  $VC_y$  (рис. 10.23). Для учета специфики упорядоченной фазы  $V_8C_7$  ( $VC_{0,875}$ ), не имеющей

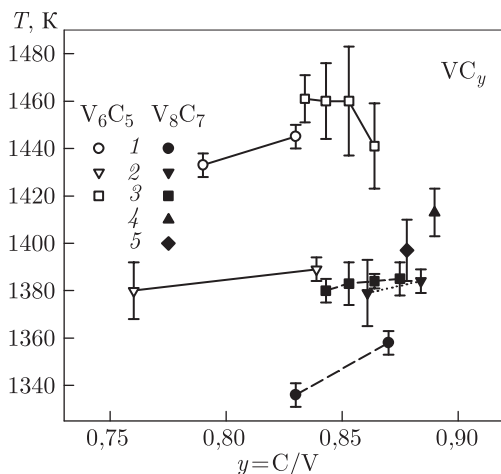


Рис. 10.23. Температуры  $T_{tr}$  фазовых переходов  $V_6C_5 \leftrightarrow VC_y$  и  $V_8C_7 \leftrightarrow VC_y$  для карбида ванадия  $VC_y$  с разным содержанием углерода: 1 — [41]; 2 — [50]; 3 — [165]; 4 — [156]; 5 — [166]

области гомогенности, ее свободная энергия была представлена не в стандартной форме (9.72), а в виде

$$F_{V_8C_7(VC_{0,875})}(T) = F(T) - TS_c + (\Delta H_{tr}/T_{tr})(T - T_{tr}), \quad (10.20)$$

где  $F(T) = F_0(T) + xF_1(T) + x^2F_2(T)$  при  $x = 0,875$  (параметры  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$  и  $F_2(T)$  те же самые, что для неупорядоченного карбида  $VC_y$ );  $S_c = 3,132 \cdot 10^{-3}$  кДж  $\times$  моль $^{-1}$  — конфигурационная энтропия карбида  $VC_{0,875}$ ;  $\Delta H_{tr} = 3$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$  и  $T_{tr} = 1380$  К — теплота и температура перехода  $V_8C_7 \rightarrow VC_{0,875}$ , найденные на основе экспериментальных данных [41, 50, 52, 164].

Фазовую границу, разделяющую область гомогенности неупорядоченного карбида  $VC_y$  и двухфазную область ( $VC_y + V_8C_7$ ), находили по уравнению

$$F_{V_8C_7(VC_{0,875})}(T) = F(y, 0, T) - (y - y_b)\partial F(y, 0, T)/\partial y, \quad (10.21)$$

где  $y_b = 0,875$  и

$$F(y, 0, T) - (y - y_b)\partial F(y, 0, T)/\partial y = F_0(T) + y_b F_1(T) + y(2y_b - y)F_2(T) + k_B T \{\ln(1 - y) + y_b \ln[y/(1 - y)]\}. \quad (10.22)$$

Аналогично, положение фазовой границы между областью гомогенности упорядоченной фазы  $V_{2t}C_{2t-1}$  ( $V_6C_5$ ) и двухфазной областью ( $V_{2t}C_{2t-1} + V_8C_7$ ) описывается уравнением

$$F_{V_8C_7(VC_{0,875})}(T) = F(y, \eta, T) - (y - y_b)\partial F(y, \eta, T)/\partial y, \quad (10.23)$$

где

$$F(y, \eta, T) - (y - y_b)\partial F(y, \eta, T)/\partial y =$$

$$= F_0(T) + y_b F_1(T) + y(2y_b - y)F_2(T) + (a^{(s)}/4t^2)\eta_{eq}^2 F_2(T) + \\ + (k_B T/2t) \left\{ \ln[n_1^{y_b}(1 - n_1)^{(1-y_b)}] + (2t - 1) \ln[n_2^{y_b}(1 - n_2)^{(1-y_b)}] \right\}. \quad (10.24)$$

В уравнении (10.24) величины  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\eta_{eq}$ ,  $t$ ,  $a^{(s)}$  относятся к фазе  $V_{2t}C_{2t-1}$  ( $V_6C_5$ ).

При расчете фазовых равновесий с участием низшего неупорядоченного гексагонального карбида  $\beta$ - $V_2C$  ( $V_2C_y$ ) его область гомогенности не учитывалась и состав низшего карбида был зафиксирован как  $V_2C$  ( $VC_{0,50}$ ). Расчет проводился по уравнению (10.13).

Фазовая диаграмма системы V–C показана на рис. 10.24. Из расчета [162] следует, что в результате упорядочения нестехиометрического кубического карбида  $VC_y$  в разных температурных и концентрационных интервалах могут образоваться три упорядоченные фазы  $V_3C_2$ ,  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$ .

Основной упорядоченной фазой карбида ванадия является фаза  $V_6C_5$ , которая образуется при температуре ниже 1485 К и при 1100 К имеет область гомогенности от  $VC_{0,745}$  до  $VC_{0,831}$ . Эта фаза может наблюдаться также на двухфазных участках, благодаря чему она существует почти во всей области гомогенности карбида  $VC_y$  (рис. 10.24). Упорядоченная фаза  $V_8C_7$  образуется при более низкой температуре 1380 К и при 1330 К может наблюдаться вместе с  $V_6C_5$  в двухфазной области от  $VC_{0,83}$  до  $VC_{0,875}$ ; это хорошо согласуется с экспериментальными результатами [155, 165, 167]. При понижении температуры ширина двухфазной области  $V_6C_5 + V_8C_7$ , где существует упорядоченная фаза  $V_8C_7$ , сокращается. Упорядоченные фазы  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$  образуют эвтектику с  $T_e = 1331$  К и  $y_e = 0,852$ ; это очень близко к оценке [156], согласно которой  $T_e \approx 1300$  К и  $y_e \approx 0,852$ . Из расчета следует также, что в равновесных условиях в карбиде ванадия при температуре 1155 К и ниже по перитектоидной реакции  $V_2C_y + V_6C_5 \rightarrow V_3C_2$  может возникать упорядоченная фаза  $V_3C_2$  с узкой областью гомогенности (от  $VC_{0,667}$  до  $VC_{0,710}$  при 800 К); экспериментально эту фазу до настоящего времени не наблюдали. Согласно расчету, область существования упорядоченной фазы  $V_3C_2$  близка к концентрационному интервалу, в котором реально наблюдается ромбическая фаза  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$ . При расчете упорядочения карбида  $VC_y$  существование фазы  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$  не учитывалось, так как ее термодинамические характеристики не известны. Если свободная энергия  $\zeta$ -фазы при  $T < 1150$  К меньше, чем свободная энергия упорядоченной фазы  $V_3C_2$ , то фаза  $V_3C_2$  не может существовать. С учетом этого область существования упорядоченной фазы  $V_3C_2$  показано предположительно.

Положение фазы  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$  дано в соответствии с последними экспериментальными данными [160]; ранее область ее существования показывалась только предположительно. Минимальная температура, при которой фазу  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$  удалось зафиксировать после 78-часового отжига, составляет 1540 К [160]. Это близко к рассчитанной максимальной температуре перехода беспорядок–порядок  $VC_y$ – $V_6C_5$ , составляющей 1485 К и принятой за нижнюю температурную границу существования  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$  фазы.

В области гомогенности низшего карбида  $V_2C_y$  ( $\beta$ - $V_2C$ ) образуется упорядоченная ромбическая фаза  $\alpha$ - $V_2C$  ( $\beta_p$ - $V_2C$ ) [150, 168]. Точная температура упорядочения не известна; согласно [147, 169] она ниже 1870 К. При измерении магнитной восприимчивости упорядоченного карбида  $\alpha$ - $V_2C$  ( $\beta_p$ - $V_2C$ ) в интервале 300–1300 К не удалось зафиксировать структурный фазовый переход  $\alpha$ - $V_2C$  ( $\beta_p$ - $V_2C$ )  $\rightarrow$   $V_2C_y$  ( $\beta$ - $V_2C$ ) вплоть до температуры 1300 К [170]. С учетом этого и данных [169] температура структурного фазового перехода порядок–беспорядок  $\alpha$ - $V_2C$  ( $\beta_p$ - $V_2C$ )  $\rightarrow$   $V_2C_y$  ( $\beta$ - $V_2C$ ) на фазовой диаграмме системы V–C предположительно принята равной  $\sim 1600$  К (рис. 10.24).

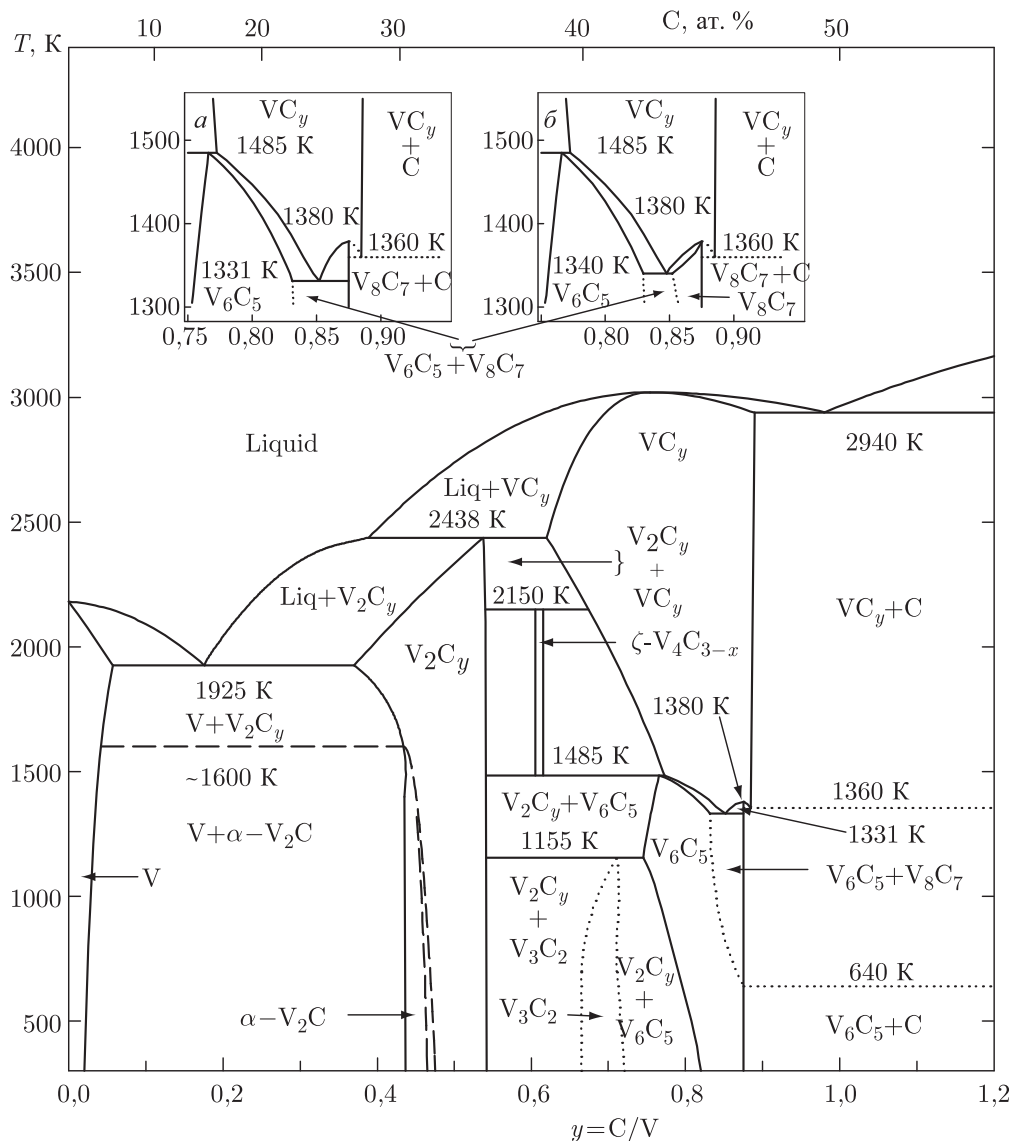


Рис. 10.24. Равновесная фазовая диаграмма системы V–C, построенная [162, 163] с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида ванадия  $VC_y$  (фазовые границы за пределами области упорядочения показаны в соответствии с работами [147, 169], положение фазы  $\zeta-V_4C_{3-x}$  дано согласно работе [160]):  $V_8C_7$ ,  $V_6C_5$  и  $V_3C_2$  — упорядоченные фазы кубического карбида  $VC_y$ ,  $\alpha-V_2C$  — упорядоченная фаза низшего гексагонального карбида  $V_2C_y$  ( $\beta-V_2C$ ). На вставке (а) показана увеличенная часть области упорядочения вблизи верхней границы области гомогенности карбида  $VC_y$  (рассчитано в предположении отсутствия области гомогенности фазы  $V_8C_7$ ); на вставке (б) показана часть области упорядочения карбида  $VC_y$ , рассчитанная в предположении узкой области гомогенности фазы  $V_8C_7$

В 1992 году в системе V–C найдено новое соединение  $V_8C_{12}$  [104]. На построенной фазовой диаграмме системы V–C это соединение не показано, так как находится за пределами рассматриваемой области составов.

Как ясно из фазовой диаграммы системы V–C (рис. 10.24), все превращения беспорядок–порядок в карбиде ванадия  $VC_y$  являются фазовыми переходами первого рода. Такой же вывод сделан в работе [41, 52], где изучено изменение теплоемкости карбидов  $VC_{0,79}$ ,  $VC_{0,83}$  и  $VC_{0,87}$  при нагреве и охлаждении. Наличие на зависимостях  $C_p(T)$  карбидов  $VC_{0,79}$ ,  $VC_{0,83}$  и  $VC_{0,87}$  скачков в области обратимых равновесных переходов беспорядок–порядок, а также близкая к симметричной форма пика подтверждают, что превращения  $V_6C_5 \leftrightarrow VC_y$  и  $V_8C_7 \leftrightarrow VC_{0,875}$  являются фазовыми переходами первого рода. Кроме того, при охлаждении наблюдается слабый гистерезис теплоемкости, указывающий на близость перехода к первому роду.

Рассчитанные значения  $T_{tr}$ ,  $\Delta S_{tr}$  и  $\Delta H_{tr}$  для фазовых превращений, связанных с упорядочением нестехиометрического карбида ванадия  $VC_y$ , приведены в табл. 10.16. Для сравнения в табл. 10.16 приведены экспериментальные данные [41, 52] по  $T_{tr}$  и  $\Delta H_{tr}$ . Для карбида  $VC_{0,79}$  рассчитанные температура  $T_{tr}$  и теплота  $\Delta H_{tr}$  перехода  $V_6C_5 \rightarrow VC_{0,79}$  равны 1450 К и  $2,84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; экспериментальная величина  $\Delta H_{tr}$  (табл. 10.16) несколько меньше, так как в карбиде  $VC_{0,79}$ , судя по калориметрическим измерениям [52], образуется небольшое количество фазы  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$ .

Для выяснения вида фазовой диаграммы системы V–C, если фаза  $V_8C_7$  имеет небольшую область гомогенности, был выполнен дополнительный модельный расчет. В этом варианте расчета свободная энергия упорядоченной фазы  $V_8C_7$  была представлена в виде

$$F_{V_8C_7(VC_{0,875})}(T) = F(T) - TS_c + [(\Delta H_{tr}(y)/T_{tr}(y)) [T - T_{tr}^{\max}(a + by + cy^2)], \quad (10.25)$$

где  $F(T) = F_0(T) + xF_1(T) + x^2F_2(T)$  при  $x = 0,875$  (параметры  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$  и  $F_2(T)$  те же самые, что для неупорядоченного карбида  $VC_y$ );  $S_c = 3,132 \cdot 10^{-3} \text{ кДж} \times \times \text{моль}^{-1}$  — конфигурационная энтропия карбида  $VC_{0,875}$ ;  $[(\Delta H_{tr}(y)/T_{tr}(y)) \equiv \Delta S_{tr} = 2,174 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ;  $T_{tr}^{\max} = 1380 \text{ К}$  — максимальная температура перехода  $V_8C_7 \rightarrow VC_y$ , соответствующая карбиду  $VC_{0,875}$ ;  $a = 40,7455$ ,  $b = -93,367$  и  $c = 54,793$ .

Фазовые границы двухфазной области ( $VC_y + V_8C_7$ ) при наличии у фазы  $V_8C_7$  области гомогенности рассчитывали с помощью уравнений

$$y_1^2 F_2(T) - k_B T \ln(1 - y_1) = y_2^2 F_2(T) - k_B T \ln(1 - y_2) - \Delta S_{tr} [T - (a - cy_2^2) T_{tr}^{\max}],$$

$$y_1(2 - y_1)F_2(T) + k_B T \ln y_1 = y_2(2 - y_2)F_2(T) + k_B T \ln y_2 + \Delta S_{tr} [T - (a + b + 2cy_2 - cy_2^2) T_{tr}^{\max}]. \quad (10.26)$$

Фазовые границы двухфазной области ( $V_6C_5 + V_8C_7$ ) в случае, если фаза  $V_8C_7$  имеет область гомогенности, определяли аналогично по уравнениям

$$y_1^2 F_2(t) - (a^{(s)}/4t^2) \eta_{eq}^2 F_2(T) - (k_B T/2t) \left[ \ln(1 - n_1^{(d)}) + (2t - 1) \ln(1 - n_2^{(d)}) \right]_{\eta=\eta_{eq}} = \\ = y_2^2 F_2(T) - k_B T \ln(1 - y_2) - \Delta S_{tr} [T - (a - cy_2^2) T_{tr}^{\max}],$$

$$y_1(2 - y_1)F_2(T) + (a^{(s)}/4t^2) \eta_{eq}^2 F_2(T) + (k_B T/2t) \left[ \ln n_1^{(d)} + (2t - 1) \ln n_2^{(d)} \right]_{\eta=\eta_{eq}} = \\ = y_2(2 - y_2)F_2(T) + k_B T \ln y_2 + \Delta S_{tr} [T - (a + b + 2cy_2 - cy_2^2) T_{tr}^{\max}]. \quad (10.27)$$



Таблица 10.16. Температуры  $T_{tr}$  (К), энтропии  $\Delta S_{tr}$  (Дж/(моль·К)) и теплоты  $\Delta H_{tr}$  (кДж/моль) фазовых переходов порядков–порядок и порядков–беспорядок в нестехиометрическом карбиде ванадия  $VC_y$

y	V <sub>3</sub> C <sub>2</sub> –V <sub>6</sub> C <sub>5</sub> (расчет [41, 162])			V <sub>6</sub> C <sub>5</sub> –VC <sub>y</sub>						V <sub>8</sub> C <sub>7</sub> –VC <sub>y</sub>					
	T <sub>tr</sub>	ΔS <sub>tr</sub>	ΔH <sub>tr</sub>	T <sub>tr</sub>		ΔS <sub>tr</sub>	ΔH <sub>tr</sub>		T <sub>tr</sub>		ΔS <sub>tr</sub>	ΔH <sub>tr</sub>			
				расчет [41, 162]	экспе- римент [41, 52]		расчет [41, 162]	экспе- римент [41, 52]	расчет [41, 162]	экспе- римент [41, 52]		расчет [41, 162]	экспе- римент [41, 52]		
0,73	1138	1,38	1,57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
0,74	993	1,17	1,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
0,75	728	0,82	0,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
0,76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
0,77	—	—	—	1481	—	1,75	2,59	—	—	—	—	—	—		
0,78	—	—	—	1466	—	1,85	2,72	—	—	—	—	—	—		
0,79	—	—	—	1450	1430 ± 5	1,96	2,84	2,16 ± 0,1	—	—	—	—	—		
0,80	—	—	—	1433	—	2,05	2,94	—	—	—	—	—	—		
0,81	—	—	—	1413	—	2,13	3,01	—	—	—	—	—	—		
0,82	—	—	—	1391	—	2,19	3,04	—	—	—	—	—	—		
0,83	—	—	—	1366	1442 ± 5	2,21	3,02	* 1,26 ± 0,1	—	1334 ± 5	—	*0,70 ± 0,1	—		
0,84	—	—	—	1338	—	2,20	2,95	—	—	—	—	—	—		
0,85	—	—	—	1307	—	2,15	2,81	—	—	—	—	—	—		
0,86	—	—	—	1272	—	2,06	2,62	—	—	—	—	—	—		
0,87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1355 ± 5	—	—	2,30 ± 0,1		
0,875	—	—	—	—	—	—	—	—	1380	—	2,17	3,00	—		

\*В [52] для превращения в карбиде  $VC_{0,83}$ , происходящего при охлаждении, приведен общий тепловой эффект  $\Delta H_{tr} = 2,11$  кДж × моль<sup>-1</sup>, включающий тепловые эффекты двух превращений  $VC_{0,83} \rightarrow V_6C_5$  ( $\Delta H_{tr} \approx 1,37$  кДж · моль<sup>-1</sup>) и  $VC_{0,83} \rightarrow V_8C_7$  ( $\Delta H_{tr} \approx \approx 0,75$  Дж · моль<sup>-1</sup>)

В уравнениях (10.27) параметры  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $t$ ,  $\eta_{eq}$ ,  $a^{(s)}$  относятся к упорядоченной фазе  $V_6C_5$ .

Участок фазовой диаграммы системы V–C, рассчитанный с учетом области гомогенности фазы  $V_8C_7$ , показан на рис. 10.24 (вставка б). Согласно расчету, область гомогенности фазы  $V_8C_7$  очень узкая: ее максимальная ширина составляет от  $VC_{0,852}$  до  $VC_{0,875}$  при 1340 К. Понижение температуры ниже 1340 К сопровождается сужением области гомогенности фазы  $V_8C_7$ . Фазы  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$  при температуре 1340 К образуют эвтектику с  $y_e \approx 0,8476$ . Двухфазная область ( $V_6C_5 + V_8C_7$ ), существующая при  $T < 1340$  К, почти в два раза уже, чем в первом варианте расчета. В остальном фазовая диаграмма системы V–C не изменилась. Для окончательного решения вопроса об отсутствии или наличии области гомогенности фазы  $V_8C_7$  необходимы очень тщательные экспериментальные исследования структуры карбида ванадия в узком интервале составов  $VC_{0,85} - VC_{0,875}$ .

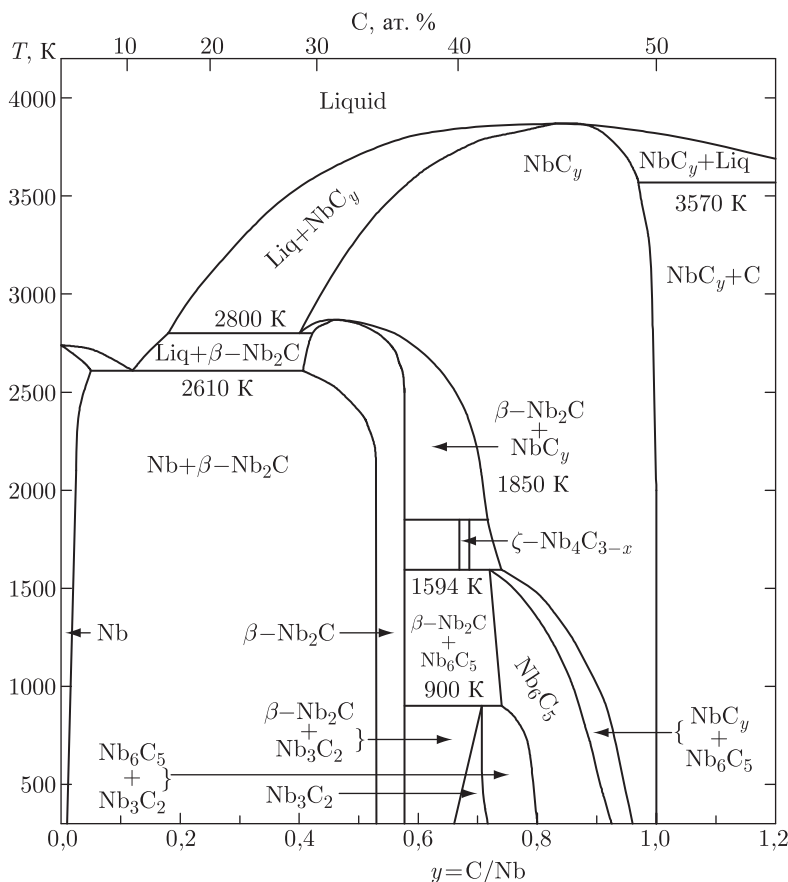


Рис. 10.25. Равновесная фазовая диаграмма системы Nb–C с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида ниобия  $NbC_y$  [25, 26]:  $Nb_3C_2$  и  $Nb_6C_5$  — упорядоченные фазы карбида  $NbC_y$ . Положение ромбоэдрической фазы  $\zeta$ - $Nb_4C_3$ , не являющейся упорядоченной фазой карбида  $NbC_y$ , показано в соответствии с работой [160]

В целом расчет [162] показал, что при упорядочении карбида ванадия образуются три фазы: моноклинная или тригональная упорядоченная фаза  $V_6C_5$ , имеющая область гомогенности  $VC_{0,75}-VC_{0,83}$  (при 1100 К); кубическая упорядоченная фаза  $V_8C_7$ , которая может наблюдаться вместе с  $V_6C_5$  в двухфазной области; упорядоченная фаза  $V_3C_2$ , возникающая при  $T < 1150$  К и имеющая очень узкую область гомогенности. Температуры превращений  $V_6C_5 \leftrightarrow VC_y$  и  $V_8C_7 \leftrightarrow VC_{0,875}$  составляют 1400–1450 и 1360–1380 К, соответственно.

### 10.3.5. Система Nb–C

Первый вариант фазовой диаграммы системы Nb–C, на которой предположительно показана упорядоченная фаза  $Nb_6C_5$ , был предложен авторами [171]. Более точная и правильная фазовая диаграмма системы Nb–C построена [25, 26] на основе расчетов [22, 35]. Термодинамическая оценка фазовой диаграммы системы Nb–C без учета упорядочения карбида  $NbC_y$  выполнена в работе [8].

В системе Nb–C кроме кубического карбида  $NbC_y$  с широкой областью гомогенности существует низший гексагональный карбид  $\beta$ - $Nb_2C$  с узкой областью гомогенности, наличием которой при расчетах [22–24, 35] пренебрегали. Рассчитанная фазовая диаграмма системы Nb–C, в которой наблюдается упорядочение нестехиометрического кубического карбида  $NbC_y$ , показана на рис. 10.25; положение фазовых границ за пределами области упорядочения показано в соответствии с результатами работ [58, 172]. Как видно из рис. 10.25, при температуре ниже 900 К в условиях термодинамического равновесия существует упорядоченная фаза  $Nb_3C_2$  с очень узкой областью гомогенности ( $0,67 < y < 0,71$  при 400 К). Экспериментально упорядоченную фазу типа  $M_3C_2$  в карбиде ниобия до сих пор не наблюдали. Зафиксировать эту низкотемпературную упорядоченную фазу весьма сложно, так как при  $T < 900$  К диффузионная подвижность атомов мала и для достижения термодинамически равновесного структурного состояния требуется длительный отжиг образцов  $NbC_y$ ; кроме того, нестехиометрический карбид  $NbC_y$  по своему составу должен точно соответствовать концентрационной области существования сверхструктуры  $Nb_3C_2$ .

Основной упорядоченной фазой карбида ниобия является фаза  $Nb_6C_5$ , образующаяся в результате перехода беспорядок–порядок при  $T < 1594$  К и обладающая достаточно широкой областью существования: при  $T = 800$  К упорядоченная фаза  $Nb_6C_5$  имеет область гомогенности  $0,80 \leq y \leq 0,88$ . Результаты расчета для фазы  $Nb_6C_5$  хорошо согласуются с экспериментом [151, 173–177]. Экспериментальная температура  $T_{tr}$  для карбида  $NbC_{0,83}$  равна 1304 К [174–176]. При  $T > 800$  К рассчитанная область существования сверхструктуры  $Nb_6C_5$  несколько шире, чем по экспериментальным данным [32, 173–176]. Упорядоченную фазу  $Nb_6C_5$  наблюдали также авторы работ [178–182].

Превращение неупорядоченной фазы  $NbC_y$  в упорядоченную фазу  $Nb_6C_5$  при температуре перехода  $T_{tr}$  сопровождается скачкообразным увеличением параметра дальнего порядка  $\eta$  от 0 до  $\eta_{tr}$ , что свидетельствует о первом роде перехода беспорядок–порядок. При понижении температуры от  $T_{tr}$  до 0 К степень дальнего порядка в карбиде постепенно увеличивается от  $\eta_{tr}$  и при 300 К почти достигает  $\eta_{max}(y)$  (рис. 10.26). При температуре

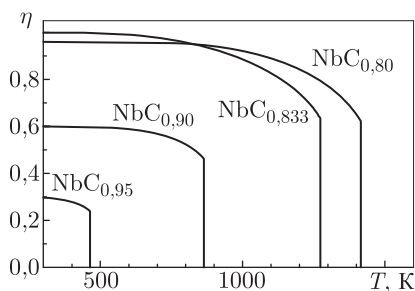


Рис. 10.26. Скачок и температурная зависимость параметра дальнего порядка  $\eta$  при образовании в карбиде ниобия  $NbC_y$  упорядоченной фазы  $Nb_6C_5$  [32]

переходов  $\text{Nb}_3\text{C}_2$ – $\text{Nb}_6\text{C}_5$  и  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ – $\text{NbC}_y$  на температурной зависимости свободной энергии  $F(T)$  наблюдается излом, а на температурных зависимостях энтальпии и энтропии — явно выраженные скачки, характерные для фазовых переходов первого рода. Рассчитанные значения  $T_{\text{tr}}$ ,  $\Delta S_{\text{tr}}$  и  $\Delta H_{\text{tr}}$  для фазовых превращений, связанных с упорядочением нестехиометрического кубического карбида ниобия  $\text{NbC}_y$ , приведены в табл. 10.17.

Рассчитанные значения температур перехода хорошо согласуются со значениями  $T_{\text{tr}}$ , найденными экспериментально методом дифференциального термического анализа [174, 179]. По расчету для карбидов  $\text{NbC}_{0,81}$  и  $\text{NbC}_{0,83}$  температуры перехода  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ – $\text{NbC}_y$  равны 1375 и 1288 К, а экспериментальные значения  $T_{\text{tr}}$  составляют  $(1258 \pm 10)$  К и  $(1304 \pm 10)$  К. Согласно работам [177, 183] экспериментальные значения  $T_{\text{tr}}$  для перехода порядок–беспорядок  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ – $\text{NbC}_{0,83}$  равны  $(1298 \pm 25)$  К и  $(1303 \pm 50)$  К, соответственно. Нейтронографическое исследование [184] показало, что для карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  температуры  $T_{\text{tr}}$  превращений порядок–беспорядок и беспорядок–порядок составляют  $(1298 \pm 5)$  К и  $(1273 \pm 10)$  К. Карбид ниобия  $\text{NbC}_y$  — первое нестехиометрическое соединение, в котором превращения беспорядок–порядок были зафиксированы [185] с помощью измерения магнитной восприимчивости.

На фазовой диаграмме системы Nb–C [25, 79, 186] (рис. 10.25) с использованием данных [160] показано положение фазы  $\zeta$ - $\text{Nb}_4\text{C}_{3-x}$ , существующей при температуре от 1600 до 1850 К. Область гомогенности  $\zeta$ - $\text{Nb}_4\text{C}_{3-x}$  от 40,1 до 40,7 ат. % углерода. Ромбоэдрический карбид  $\zeta$ - $\text{Nb}_4\text{C}_{3-x}$  [187] не является упорядоченной фазой нестехиометрического карбида ниобия  $\text{NbC}_y$ . Заметим, что рассчитанная концентрационная область существования упорядоченной фазы  $\text{Nb}_3\text{C}_2$  близка к тому концентрационному интервалу, в котором реально наблюдается фаза  $\zeta$ - $\text{Nb}_4\text{C}_{3-x}$ . При расчете упорядочения карбида  $\text{NbC}_y$  существование фазы  $\zeta$ - $\text{Nb}_4\text{C}_{3-x}$  не учитывалось, так как ее термодинамические характеристики не известны.

В системе Nb–C (как и в системах Ti–C, Zr–C, Hf–C) методом газофазного синтеза с использованием лазерного нагрева синтезировано новое самостоятельное соединение  $\text{Nb}_8\text{C}_{12}$  [107], являющееся молекулярным кластером и входящее в группу металлокарбонатов  $\text{M}_8\text{C}_{12}$ . Оно устойчиво при температуре ниже 1500 К; на фазовой диаграмме системы Nb–C (рис. 10.25) соединение  $\text{Nb}_8\text{C}_{12}$  не показано, так как лежит при  $y = \text{C}/\text{Nb} > 1,2$ .

### 10.3.6. Система Ta–C

Нестехиометрический карбид тантала  $\text{TaC}_y$  — сложный объект для экспериментального исследования упорядочения, поэтому теоретическое построение фазовой диаграммы системы Ta–C с учетом упорядочения карбида  $\text{TaC}_y$ , выполненное в работах [22–24, 35], представляет значительный интерес. В этой системе наряду с кубическим карбидом  $\text{TaC}_y$ , имеющим широкую область гомогенности, существует низший гексагональный карбид  $\alpha$ - $\text{Ta}_2\text{C}_y$  с узкой областью гомогенности. Поскольку в литературе имеются термодинамические характеристики только для стехиометрического состава низшего карбида тантала, т.е. для  $\alpha$ - $\text{Ta}_2\text{C}$ , то при расчете фазовых равновесий с участием этого соединения использовали уравнение (10.13).

Как уже отмечалось, в общем случае в нестехиометрическом соединении  $\text{MX}_y$  могут образовываться (с точки зрения кристаллографии) упорядоченные фазы типа  $\text{M}_2\text{X}$ ,  $\text{M}_3\text{X}_2$ ,  $\text{M}_4\text{X}_3$ ,  $\text{M}_6\text{X}_5$  и  $\text{M}_8\text{X}_7$ . Для того, чтобы определить, образование каких упорядоченных фаз действительно возможно в карбиде тантала  $\text{TaC}_y$ , для температур 700 и 1600 К были рассчитаны свободные энергии неупорядоченного карбида  $\text{TaC}_y$  и возможных упорядоченных фаз  $\text{Ta}_2\text{C}$ ,  $\text{Ta}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Ta}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Ta}_6\text{C}_5$  и  $\text{Ta}_8\text{C}_7$  (рис. 10.27). Для расчета были использованы уравнения (9.94), (9.95), (9.101), (9.102) и (10.10).

Таблица 10.17. Термодинамические характеристики фазовых переходов порядок–порядок и порядок–беспорядок в нестехиометрических карбидах ниобия и тантала NbC<sub>y</sub> и TaC<sub>y</sub>

y	Nb <sub>3</sub> C <sub>2</sub> –Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>			Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub> –NbC <sub>y</sub>			Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub> –TaC <sub>y</sub>		
	T <sub>tr</sub> , К	ΔS <sub>tr</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>tr</sub> , кДж/моль	T <sub>tr</sub> , К	ΔS <sub>tr</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>tr</sub> , кДж/моль	T <sub>tr</sub> , К	ΔS <sub>tr</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>tr</sub> , кДж/моль
0,74	761	0,81	0,62	—	—	—	—	—	—
0,75	505	0,67	0,34	1575	0,70	1,10	—	—	—
0,76				1547	0,76	1,17	—	—	—
0,78				1485	0,88	1,31	—	—	—
0,80				1415	1,01	1,42	1399	1,10	1,54
0,82				1333	1,11	1,48	1325	1,22	1,61
0,833				1272	1,16	1,47	1270	1,26	1,60
0,84				1239	1,17	1,45	1239	1,28	1,58
0,85				1186	1,18	1,40	1190	1,28	1,52
0,86				1129	1,16	1,31	1137	1,26	1,43
0,88				1004	1,07	1,07	1020	1,15	1,17
0,90				864	0,92	0,79	887	0,98	0,87
0,92				711	0,75	0,53	738	0,79	0,58
0,94				549	0,56	0,31	576	0,58	0,34
0,95				463	0,47	0,22	489	0,49	0,24

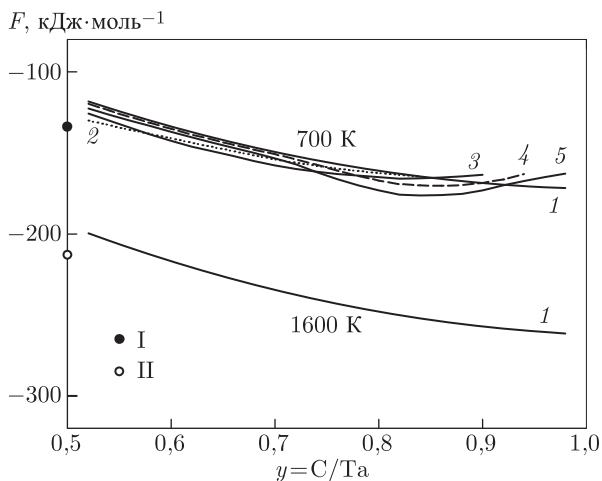


Рис. 10.27. Сравнение свободных энергий неупорядоченной и возможных упорядоченных фаз карбида тантала при 700 и 1600 К: 1 — неупорядоченный карбид тантала  $\text{TaC}_y$ ; 2 — упорядоченная фаза типа  $\text{Ta}_2\text{C}$ ; 3 — упорядоченная фаза типа  $\text{Ta}_3\text{C}_2$ ; 4 — упорядоченная фаза типа  $\text{Ta}_8\text{C}_7$ ; 5 — упорядоченная фаза типа  $\text{Ta}_6\text{C}_5$ ; точки I и II соответствуют свободной энергии  $0,5F_{\alpha-\text{Ta}_2\text{C}}$  при 700 и 1600 К, соответственно

Упорядоченная фаза  $\text{Ta}_4\text{C}_3$  при 700 К не существует, так как в интервале  $0,5 \leq y \leq 1,0$  ее температура перехода  $T_{tr} < 600$  К. При  $T = 700$  К в разных концентрационных интервалах наименьшей свободной энергией обладают упорядоченные фазы  $\text{Ta}_2\text{C}$ ,  $\text{Ta}_3\text{C}_2$  и  $\text{Ta}_6\text{C}_5$  и неупорядоченный карбид  $\text{TaC}_y$  (при  $y > 0,96$ ). Свободная энергия возможной упорядоченной фазы  $\text{Ta}_8\text{C}_7$  во всем интервале  $0,5 \leq y \leq 1,0$  больше свободной энергии других упорядоченных фаз. При  $T > 1430$  К во всей области гомогенности карбида тантала возможно существование только неупорядоченной фазы.

На оси ординат рис. 10.27 при  $y = 0,5$  нанесены точки I и II, соответствующие свободной энергии  $0,5F_{\alpha-\text{Ta}_2\text{C}}$  при 700 и 1600 К. При 700 К касательная к свободной энергии  $F(y, 700 \text{ К})$ , проходящая через точку I, будет определять ширину возможной двухфазной области ( $\alpha\text{-Ta}_2\text{C} + \text{Ta}_{2t}\text{C}_{2t-1}$  или  $\alpha\text{-Ta}_2\text{C} + \text{TaC}_y$ ) и свободную энергию двухфазной смеси. Видно, что при 700 К наименьшую свободную энергию имеет двухфазная смесь ( $\alpha\text{-Ta}_2\text{C} + \text{Ta}_6\text{C}_5$ ), поэтому упорядоченные фазы типа  $\text{Ta}_2\text{C}$  и  $\text{Ta}_3\text{C}_2$  существовать не могут.

Равновесная фазовая диаграмма системы Ta–C, рассчитанная [25, 26, 188] с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида тантала  $\text{TaC}_y$ , показана на рис. 10.28. Положение фазовых границ вне области упорядочения дано в соответствии с [43]. Положение ромбоэдрической фазы  $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_{3-x}$  [187] на рис. 10.28 показано согласно [160]. Эта  $\zeta$ -фаза не является упорядоченной фазой карбида  $\text{TaC}_y$ , имеет узкую область гомогенности (содержание углерода от 38,2 до 39,0 ат.%) и появляется при температуре ниже 2450 К [160]. Свободная энергия  $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_{3-x}$  неизвестна, поэтому при расчете фазовой диаграммы системы Ta–C существование этой фазы не учитывалось. Недавно [104, 105] в системе Ta–C синтезировано новое соединение  $\text{Ta}_8\text{C}_{12}$ , являющееся молекулярным кластером и принадлежащее к группе металлокарбонидов  $\text{M}_8\text{C}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}$ ). Относительное содержание углерода в соединении  $\text{Ta}_8\text{C}_{12}$  ( $y = 1,5$ ) лежит

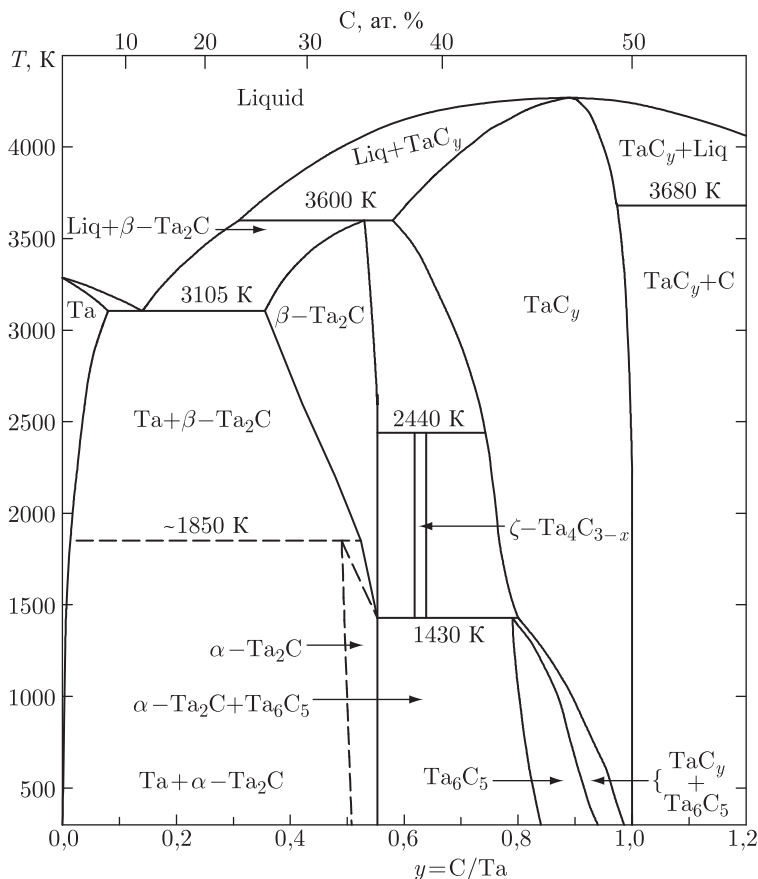


Рис. 10.28. Равновесная фазовая диаграмма системы Ta–C с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида тантала  $TaC_y$  [191]. Положение ромбоэдрической фазы  $\zeta-Ta_4C_{3-x}$  дано в соответствии с работой [160]; эта фаза не является упорядоченной фазой карбида  $TaC_y$  и образуется при температуре ниже 2450 K

за пределами рассматриваемой части диаграммы, поэтому на фазовой диаграмме системы Ta–C (рис. 10.28) оно не показано.

Как видно из рис. 10.28, единственной упорядоченной фазой нестехиометрического карбида тантала является фаза  $Ta_6C_5$ . Она имеет более узкую область гомогенности, чем аналогичная упорядоченная фаза  $Nb_6C_5$ . Исследование карбида  $TaC_{0,83}$  методом дифракции электронов [177] обнаружило диффузную полосу, геометрия которой соответствует упорядочению типа  $M_6C_5$  с очень малой степенью порядка. Наиболее полно и по существу впервые структура упорядоченного карбида тантала была изучена нейтронографическим методом в работах [189–191]. Эти исследования показали, что в нестехиометрическом карбиде тантала  $TaC_y$  в результате длительного медленного отжига при температуре от 1600 до 750 K образуется несоразмерная упорядоченная фаза, близкая к известным сверхструктурам типа  $M_6C_5$  (см. параграф 3.5). Исследования магнитной восприимчивости [192, 193] также подтвердили образование в карбиде тантала упорядоченной фазы типа  $M_6C_5$ ; для карбидов  $TaC_{0,83}$  и  $TaC_{0,85}$  найденные из измерений магнитной восприимчивости значения  $T_{tr}$  перехода



$\text{Ta}_6\text{C}_5$ – $\text{TaC}_y$  равны 1110 и 1130 К. Измерения теплоемкости нестехиометрического карбида тантала в области температур 80–300 К обнаружили, что упорядоченные карбиды имеют более высокую теплоемкость, чем неупорядоченные карбиды с тем же содержанием углерода [194, 195].

Рассчитанные значения  $T_{\text{tr}}$ ,  $\Delta S_{\text{tr}}$  и  $\Delta H_{\text{tr}}$  для фазовых превращений, связанных с упорядочением нестехиометрического кубического карбида  $\text{TaC}_y$ , приведены в табл. 10.17.

### 10.3.7. Система Ti–N

В системе Ti–N существуют два стабильных соединения: нестехиометрический нитрид титана  $\text{TiN}_y$  с базисной структурой типа B1 (NaCl), который имеет широкую область гомогенности (от  $\text{TiN}_{0,38}$  до  $\text{TiN}_{1,00}$  при  $T \geq 1350$  К), и низший тетрагональный (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ) нитрид  $\varepsilon$ - $\text{Ti}_2\text{N}$ , практически не имеющий области гомогенности и не являющийся соединением внедрения. Согласно работе [7], нитрид  $\varepsilon$ - $\text{Ti}_2\text{N}$  существует только при температуре ниже 1300–1350 К и образуется по перитектической реакции  $\alpha\text{-Ti} + \text{TiN}_y \rightarrow \varepsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ , однако авторы работы [56] полагают, что равновесие трех фаз  $\alpha\text{-Ti}$ ,  $\text{TiN}_y$  и  $\varepsilon\text{-Ti}_2\text{N}$  является равновесием эвтектоидного типа. В. Ленгауэр и П. Этмайер [196] показали, что нитрид  $\varepsilon\text{-Ti}_2\text{N}$  образуется на границе двух фаз —  $\alpha\text{-Ti}$  и  $\text{TiN}_y$ , причем непосредственное фазовое превращение нестехиометрического кубического нитрида  $\text{TiN}_{0,50}$  в фазу  $\varepsilon\text{-Ti}_2\text{N}$  невозможно. Эти же авторы работ [197–200] обнаружили в системе Ti–N еще две новые (по-видимому, метастабильные) высокотемпературные фазы:  $\eta\text{-Ti}_3\text{N}_{2-x}$  и  $\zeta\text{-Ti}_4\text{N}_{3-x}$ . Обе фазы являются тригональными (ромбоэдрическими), имеют пространственную группу  $R\bar{3}m$  и существуют в узких температурных интервалах 1335–1374 и 1344–1570 К, соответственно [199]. Фаза  $\zeta\text{-Ti}_4\text{N}_{3-x}$  изоструктурна  $\zeta$ -карбидам ванадия, ниобия и тантала. Нужно особо отметить, что фазы  $\eta\text{-Ti}_3\text{N}_{2-x}$  и  $\zeta\text{-Ti}_4\text{N}_{3-x}$  не имеют областей гомогенности и не являются упорядоченными фазами кубического нитрида титана  $\text{TiN}_y$ .

Расчет [137] показал, что при упорядочении кубического нитрида титана  $\text{TiN}_y$  в разных температурных и концентрационных интервалах образуются фазы  $\text{Ti}_2\text{N}$ ,  $\text{Ti}_3\text{N}_2$  и  $\text{Ti}_6\text{N}_5$  (рис. 10.29) [79, 201]. Положение фазовых границ вне области упорядочения показано в соответствии с работой [7]; положение фаз  $\eta\text{-Ti}_3\text{N}_{2-x}$  и  $\zeta\text{-Ti}_4\text{N}_{3-x}$  дано согласно [196, 197, 199]. Упорядоченная фаза  $\text{Ti}_2\text{N}$  имеет узкую область гомогенности ( $\text{TiN}_{0,51}$ – $\text{TiN}_{0,53}$  при 1000 К и  $\text{TiN}_{0,52}$ – $\text{TiN}_{0,57}$  при 800 К); слева и справа от фазы  $\text{Ti}_2\text{N}$  находятся двухфазные области ( $\varepsilon\text{-Ti}_2\text{N} + \text{Ti}_2\text{N}$ ) и ( $\text{Ti}_2\text{N} + \text{Ti}_3\text{N}_2$ ). Непосредственное превращение беспорядок–порядок  $\text{TiN}_y$ – $\text{Ti}_2\text{N}$  возможно только для нитрида  $\text{TiN}_{0,51}$ , температура перехода  $\text{TiN}_{0,51}$ – $\text{Ti}_2\text{N}$  равна  $\sim 1068$  К. Упорядоченная фаза  $\text{Ti}_2\text{N}$  с более высоким содержанием азота  $y > 0,51$  образуется при понижении температуры в результате последовательных превращений  $\text{TiN}_{0,511-0,524} \rightarrow \text{Ti}_3\text{N}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{N}$  и  $\text{TiN}_{0,525-0,570} \rightarrow \text{Ti}_6\text{N}_5 \rightarrow \text{Ti}_3\text{N}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{N}$ . По результатам расчета основной упорядоченной фазой кубического нитрида титана  $\text{TiN}_y$  является фаза  $\text{Ti}_6\text{N}_5$ ; она образуется непосредственно в результате перехода беспорядок–порядок  $\text{TiN}_y$ – $\text{Ti}_6\text{N}_5$  первого рода. Заметим, что в области упорядочения нестехиометрического нитрида  $\text{TiN}_y$  при  $T = 1073,4$  К и  $y = 0,524$  существует перитектоидное превращение  $\text{Ti}_3\text{N}_2 + \text{TiN}_y \rightarrow \text{Ti}_6\text{N}_5$  (см. вставку на рис. 10.29). Превращение  $\text{TiN}_y$ – $\text{Ti}_2\text{N}$  является фазовым переходом второго рода, все другие переходы беспорядок–порядок и порядок–порядок являются фазовыми переходами первого рода. Значения  $T_{\text{tr}}$ ,  $\Delta S_{\text{tr}}$  и  $\Delta H_{\text{tr}}$  для фазовых переходов беспорядок–порядок и порядок–порядок первого рода приведены в табл. 10.18.

Образование в нитриде  $\text{TiN}_y$  упорядоченной тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) фазы  $\text{Ti}_2\text{N}$  ( $\delta'$ - $\text{TiN}_{0,50}$ ) экспериментально установлено авторами [202] и подтверждено

Таблица 10.18. Термодинамические характеристики фазовых переходов порядок–порядок и порядок–беспорядок в нестехиометрическом нитриде титана  $\text{TiN}_y$

y	$\text{Ti}_2\text{N}-\text{Ti}_3\text{N}_2$			$\text{Ti}_3\text{N}_2-\text{Ti}_6\text{N}_5$			$\text{Ti}_6\text{N}_5-\text{TiN}_y$		
	$T_{\text{tr}}$ , К	$\Delta S_{\text{tr}}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H_{\text{tr}}$ , кДж/моль	$T_{\text{tr}}$ , К	$\Delta S_{\text{tr}}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H_{\text{tr}}$ , кДж/моль	$T_{\text{tr}}$ , К	$\Delta S_{\text{tr}}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H_{\text{tr}}$ , кДж/моль
0,52	1048	0,06	0,06	—	—	—	—	—	—
0,53	1012	0,10	0,10	1072	0,002	0,002	1073	0,01	0,01
0,54	961	0,18	0,17	1068	0,01	0,01	1071	0,02	0,02
0,55	902	0,21	0,19	1061	0,02	0,02	1069	0,03	0,03
0,56	825	0,26	0,21	1054	0,04	0,04	1066	0,04	0,04
0,58	453	0,29	0,13	1034	0,08	0,08	1059	0,06	0,07
0,60				1009	0,13	0,13	1050	0,10	0,11
0,62				977	0,21	0,20	1038	0,15	0,15
0,63				958	0,25	0,24	1031	0,17	0,18
0,64				937	0,30	0,28	1024	0,20	0,21
0,65				912	0,36	0,33	1016	0,24	0,24
0,66				886	0,43	0,38	1008	0,27	0,27
0,68				823	0,59	0,49	990	0,35	0,35
0,70				746	0,77	0,58	969	0,44	0,43
0,72				639	0,90	0,58	945	0,55	0,52
0,73				561	0,95	0,53	932	0,60	0,56
0,74				465	0,89	0,41	918	0,67	0,61
0,75				318	0,72	0,23	904	0,73	0,66
0,76							888	0,80	0,71

Таблица 10.18 (продолжение)

y	Ti <sub>2</sub> N–Ti <sub>3</sub> N <sub>2</sub>			Ti <sub>3</sub> N <sub>2</sub> –Ti <sub>6</sub> N <sub>5</sub>			Ti <sub>6</sub> N <sub>5</sub> –TiN <sub>y</sub>		
	T <sub>тр</sub> , К	ΔS <sub>тр</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>тр</sub> , кДж/моль	T <sub>тр</sub> , К	ΔS <sub>тр</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>тр</sub> , кДж/моль	T <sub>тр</sub> , К	ΔS <sub>тр</sub> , Дж/(моль·К)	ΔH <sub>тр</sub> , кДж/моль
0,78							855	0,94	0,80
0,80							817	1,08	0,88
0,82							773	1,21	0,94
0,833							741	1,27	0,94
0,84							723	1,29	0,93
0,85							695	1,30	0,90
0,86							664	1,28	0,85
0,88							597	1,18	0,71
0,90							522	1,02	0,53
0,92							437	0,82	0,36
0,94							344	0,60	0,21
0,95							294	0,50	0,15

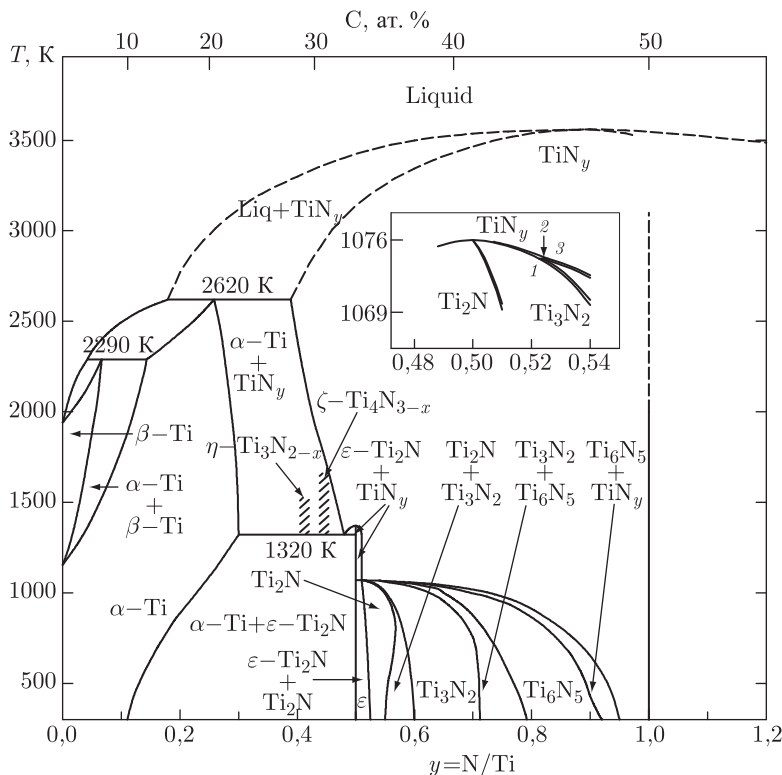


Рис. 10.29. Равновесная фазовая диаграмма системы Ti–N с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического нитрида титана  $TiN_y$  [137]. На вставке показана увеличенная часть области упорядочения, где при температуре 1073,4 К происходит перитектоидное превращение  $Ti_3N_2 + TiN_y \rightarrow Ti_6N_5$ ; координаты  $y = N/Ti$  точек 1, 2 и 3 равны 0,5236, 0,524 и 0,5255, соответственно. Высокотемпературные тригональные фазы  $\eta-Ti_3N_{2-x}$  и  $\zeta-Ti_4N_{3-x}$  [160] не являются упорядоченными фазами нестехиометрического нитрида титана  $TiN_y$  и устойчивы при  $T > 1300$  К

в работах [203–205]. Согласно работе [205] температура перехода  $Ti_2N-TiN_{0,50}$  равна 1070–1140 К и этот переход является фазовым превращением первого рода. Согласно работе [206] упорядоченная фаза  $Ti_2N$  не имеет области гомогенности и по содержанию азота соответствует составу  $TiN_{0,51}$ ; переход от неупорядоченного кубического нитрида  $TiN_y$  к упорядоченной фазе  $Ti_2N$  происходит в интервале  $TiN_{0,5}-TiN_{0,6}$  при температуре  $(1070 \pm 10)$  К. Ниже этой температуры (при  $\sim 1000-1070$  К) слева и справа от упорядоченной фазы, имеющей состав  $TiN_{0,51}$ , находятся двухфазные области  $(\epsilon-Ti_2N + Ti_2N)$  и  $(Ti_2N + TiN_y)$ . По данным [207, 208] о термическом разложении упорядоченная фаза  $Ti_2N$  существует при температуре не выше 1140–1180 К.

Из результатов расчета [137] фазовой диаграммы системы Ti–N следует, что упорядоченная фаза  $Ti_2N$  имеет небольшую область гомогенности, а наличие двухфазной области  $(Ti_2N + TiN_y)$  при 1000 К возможно лишь в том случае, если не удалось достичь равновесного состояния, при котором существуют еще две упорядоченные фазы нитрида титана —  $Ti_3N_2$  и  $Ti_6N_5$ . Экспериментально упорядоченную фазу  $Ti_6N_5$  до сих пор не наблюдали. Однако косвенным подтверждением образования

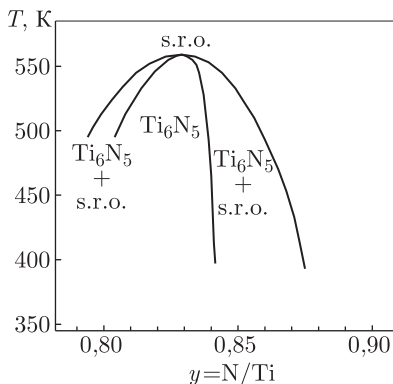


Рис. 10.30. Часть фазовой диаграммы системы Ti–N, рассчитанной методом Монте–Карло с учетом упорядочения нестехиометрического нитрида титана  $TiN_y$  в области  $TiN_{0,80}$ – $TiN_{0,87}$  [13, 14]: s. r. o. — ближний порядок

упорядоченной фазы  $Ti_6N_5$  являются разрывы, обнаруженные на температурных зависимостях теплоемкости  $C_p(T)$  нестехиометрического нитрида титана  $TiN_{0,82}$  [98]. Температуры разрыва равны 973 К (при нагреве) и 939 К (при охлаждении). Наличие температурного гистерезиса теплоемкости указывает на первый род фазового превращения нитрида  $TiN_{0,82}$ . Это совпадает с выводами теоретического расчета [137], согласно которым превращение  $TiN_y \leftrightarrow Ti_6N_5$  является фазовым переходом первого рода. Образование сверхструктуры  $Ti_6N_5$  следует также из расчетов [13, 14], выполненных методами Монте–Карло и вариации кластеров (рис. 10.30).

Согласно работе [13] температура перехода  $Ti_6N_5$ – $TiN_{0,83}$  составляет  $\sim 560$  К; по-видимому, эта величина  $T_{tr}$  занижена. Интересно, что при расчете [13, 14] фазовой диаграммы системы Ti–N была найдена такая структура упорядоченной фазы  $Ti_6N_5$ , размещение атомов в которой полностью идентично моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуре  $Nb_6C_5$  [174–176, 179, 180].

### 10.3.8. Система W–C

Впервые карбид вольфрама был синтезирован в 1893 г. А. Муассаном [143], который немного позже, в 1897 г., сумел электротермическим способом получить плавный металлический вольфрам (ранее металлический вольфрам получали только в виде порошка). Синтез тугоплавких карбидов, включая WC, из оксидов с использованием как реагента карбида кальция описан А. Муассаном в работе [209].

В системе W–C помимо вольфрама W и углерода C существуют две фазы  $W_2C$  и WC, каждая из которых имеет несколько структурных модификаций, устойчивых в определенных температурных и концентрационных интервалах (рис. 10.31).

В справочниках [210, 211], которые являются двумя последовательными изданиями, приведена обобщенная фазовая диаграмма системы W–C, построенная преимущественно на основе более ранних фазовых диаграмм этой системы [58, 212–214] и частично учитывающая результаты [215], а в справочнике [216] воспроизводится фазовая диаграмма [214]. Хотя число авторов, изучавших фазовые равновесия в системе W–C, сравнительно невелико, но они использовали разные обозначения обнаруженных фаз, что вносит некоторую путаницу в описание системы. Даже в справочниках [210, 211] по фазовым диаграммам двойных систем в таблице с описанием фаз системы W–C перепутаны обозначения неупорядоченной гексагональной и орторомбической фаз  $W_2C$ . Для того чтобы избежать путаницы, здесь и далее будет использоваться система обозначений, принятая для системы W–C в справочнике [211] и исправленная с учетом обнаруженной ошибки. Для пояснения в некоторых случаях будут даваться также обозначения, принятые в других литературных источниках.

Для низшего карбида вольфрама  $W_2C$  в литературе в той или иной мере описаны или упомянуты четыре модификации. Три из них — низкотемпературная  $\beta''$ - $W_2C$ , промежуточная  $\beta'$ - $W_2C$  и высокотемпературная  $\beta$ - $W_2C$  — в работах [212, 214] обозначаются как  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $W_2C$ , соответственно. Однако структуры этих

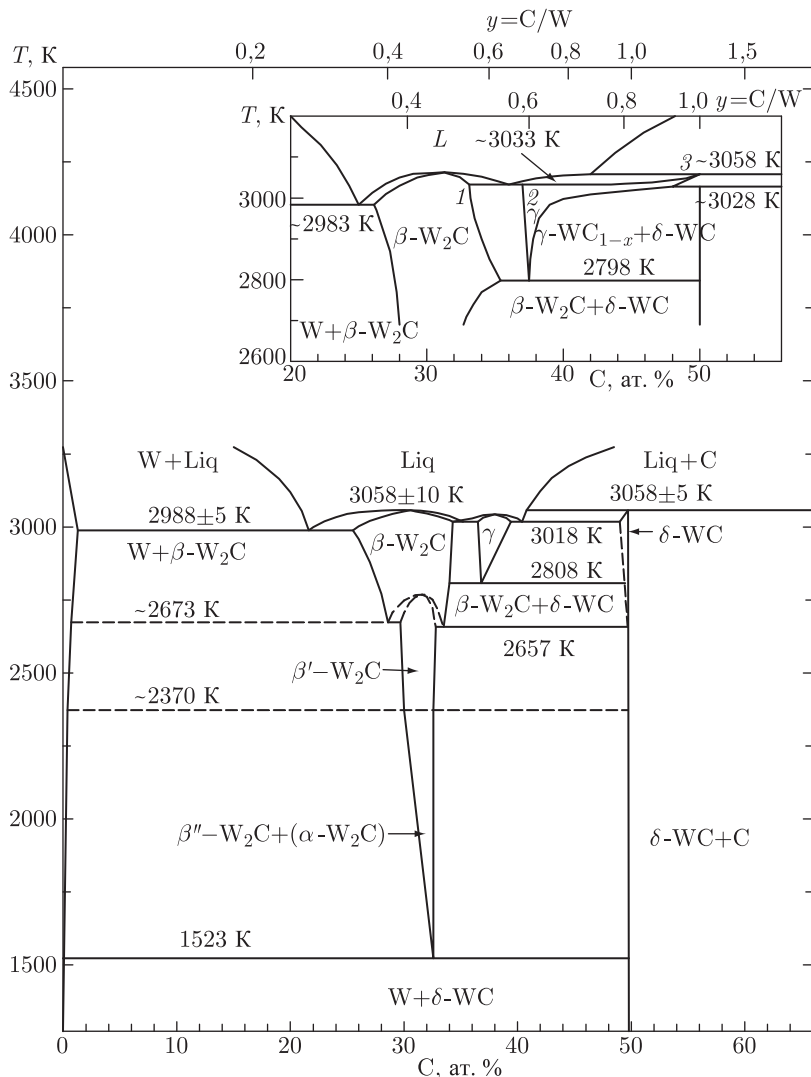


Рис. 10.31. Фазовая диаграмма системы вольфрам-углерод (W-C) [210, 211], построенная в основном по данным [58, 212-214] с частичным учетом результатов [215]; в отличие от [214], где температура эвтектики  $L \leftrightarrow \gamma\text{-WC}_{1-x} + \delta\text{-WC}$  определена равной 2993 K, в работах [210, 211] для той же эвтектики принята температура  $T_e = 3018$  K. На вставке показана высокотемпературная часть фазовой диаграммы системы W-C, построенная в работе [215]:  $\gamma$  — кубическая (со структурой B1) фаза  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  (кристаллографические характеристики фаз системы W-C приведены в табл. 10.19)

модификаций были предложены на основе весьма ограниченных экспериментальных данных. Структура еще одной модификации  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  достаточно надежно установлена в нейтронографических исследованиях [217]. Высший карбид WC с гексагональной структурой обозначается как  $\delta\text{-WC}$  ( $\alpha\text{-WC}$  в обозначениях [215] или просто WC [214]). Кроме того, в области составов между нижним  $\text{W}_2\text{C}$  и высшим WC карбидами

вольфрама существует фаза  $\gamma$ - $\text{WC}_{1-x}$  (она же  $\beta$ -WC в обозначениях [215], или  $\alpha$ - $\text{WC}_{1-x}$  согласно [214], или просто  $\text{WC}_{1-x}$ ). Авторы работы [218], обнаружившие фазу  $\gamma$ - $\text{WC}_{1-x}$ , полагали, что это еще одна высокотемпературная модификация низшего карбида  $\text{W}_2\text{C}$ , однако в настоящее время ее рассматривают как структурную модификацию высшего карбида WC.

Рассмотрим особенности кристаллической структуры фаз системы W–C.

Металлический вольфрам W имеет ОЦК (пр. гр.  $Im\bar{3}m$  ( $O_h^9$ )) структуру с собственным структурным типом A2 (тип W). Базис решетки содержит два атома в позициях 2(a) с координатами (0 0 0) и (1/2 1/2 1/2).

В низших карбидах  $\text{W}_2\text{C}$  атомы вольфрама W образуют металлическую ГПУ подрешетку, половина октаэдрических междоузлий которой занята атомами углерода. В зависимости от того, как распределены атомы углерода, низший карбид  $\text{W}_2\text{C}$  может быть неупорядоченным при высокой температуре или упорядоченным при низкой температуре.

Согласно работам [58, 212–214] и фазовой диаграмме системы W–C (рис. 10.31), высокотемпературная фаза  $\beta$ - $\text{W}_2\text{C}$  имеет гексагональную (пр. гр.  $P6_3/mmc$  ( $D_{6h}^4$ )) структуру с собственным структурным типом  $L'3$  (тип  $\text{W}_2\text{C}$ ) (см. рис. 3.7). Эта структура характерна для большинства низших неупорядоченных нестехиометрических карбидов и нитридов  $\text{M}_2\text{X}_y$ . В элементарной ячейке низшего карбида  $\beta$ - $\text{W}_2\text{C}$  два атома W занимают позиции 2(c) с координатами (1/3 2/3 1/4) и (2/3 1/3 3/4), а один атом C статистически занимает позиции 2(a) с координатами (0 0 0) и (0 0 1/2). Иначе говоря, гексагональная фаза  $\beta$ - $\text{W}_2\text{C}$  является неупорядоченной и в ней атомы углерода статистически, с вероятностью 1/2, занимают все октаэдрические междоузлия подрешетки вольфрама, при этом в направлении оси c чередуются слои А и В из атомов металла и слои из узлов неметаллической подрешетки Х в общей последовательности АХВХАХВХ... Гексагональная фаза  $\beta$ - $\text{W}_2\text{C}$  имеет область гомогенности от  $\text{WC}_{0,34}$  до  $\text{WC}_{0,52}$  и устойчива в температурном интервале от 2670–2720 вплоть до температуры плавления 3000–3050 К. Периоды решетки фазы  $\beta$ - $\text{W}_2\text{C}$ , имеющей состав  $\text{WC}_{0,52}$ , равны  $a = 0,2992$  нм,  $c = 0,4722$  нм [43]; по данным [213] карбид  $\beta$ - $\text{W}_2\text{C}$  имеет несколько большие периоды решетки  $a = 0,3002$  и  $c = 0,475$ – $0,476$  нм.

В рентгеновском дифракционном эксперименте модификации  $\beta$ - $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\beta'$ - $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\beta''$ - $\text{W}_2\text{C}$  и  $\varepsilon$ - $\text{W}_2\text{C}$  низшего карбида вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  практически неразличимы, поскольку они имеют одинаковую гексагональную металлическую подрешетку, а рассеивающая способность атомов W во много раз больше, чем атомов C. Действительно, как показывает расчет, изменение распределения атомов углерода в решетке карбида  $\text{W}_2\text{C}$  сказывается на рентгеновском дифракционном спектре только в области малых углов  $2\theta < 34^\circ$ . При этом интенсивности сверхструктурных рефлексов, характерных для орторомбического  $\beta'$ - $\text{W}_2\text{C}$ , ромбоэдрического  $\beta''$ - $\text{W}_2\text{C}$  и тригонального  $\varepsilon$ - $\text{W}_2\text{C}$  карбидов, составляют менее 0,5 % от интенсивности наиболее сильного структурного отражения  $(101)_{L'3}$ . Таким образом, в реальном рентгеновском дифракционном исследовании эти отражения находятся на уровне фона и заметно меньше экспериментальной ошибки определения интенсивности.

Модификация  $\beta'$ - $\text{W}_2\text{C}$  низшего карбида вольфрама обладает ромбической симметрией, хотя металлическая подрешетка остается гексагональной плотноупакованной, как в высокотемпературном карбиде  $\beta$ - $\text{W}_2\text{C}$ . Структура орторомбического низшего карбида вольфрама  $\beta'$ - $\text{W}_2\text{C}$  точно не определена, но ее можно отнести к типу  $\text{PbO}_2$  с пространственной группой  $Pbcn$  ( $D_{2h}^{14}$ ). Для этой структуры можно указать только общий вид атомных позиций: атомы углерода C занимают позиции 4(c) с координатами (0, y, 1/4), а атомы вольфрама W находятся в позициях 8(d) с координатами (x, y, z). Авторы [212] предположили, что низший карбид  $\beta'$ - $\text{W}_2\text{C}$  ( $\beta$ - $\text{W}_2\text{C}$ ) имеет орторомбическую структуру, аналогичную структуре упорядоченного



карбида  $\text{Mo}_2\text{C}$ ; тип этой структуры  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ , а пространственная группа тоже  $Pbcn$ . В этом случае атомы углерода С занимают позиции 4(c) с координатами  $(0 \sim 3/8 \ 1/4)$ , а атомы вольфрама W находятся в позициях 8(d) с координатами  $(1/4 \sim 1/8 \sim \sim 1/12)$ ; в работе [212] для позиций 8(d) ошибочно указаны координаты  $(3/8 \sim 3/8 \sim \sim 1/2)$ . Как уже было отмечено, гексагональная неупорядоченная, орторомбическая, ромбоэдрическая и тригональные модификации низшего карбида вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  с одинаковыми параметрами элементарной ячейки базисной неупорядоченной фазы неразличимы по положению рентгеновских отражений в интервале углов  $2\theta > 34^\circ$ . В области же малых углов  $2\theta < 34^\circ$ , где рентгеновские дифракционные спектры немного различаются авторы [212] никаких отражений не обнаружили, а теоретический расчет интенсивностей отражений они не проводили. Таким образом, экспериментальных структурных данных, подтверждающих обнаружение орторомбического низшего карбида вольфрама  $\beta'\text{-W}_2\text{C}$ , в литературе нет.

Элементарная ячейка ромбического карбида  $\beta'\text{-W}_2\text{C}$  имеет параметры  $a = 0,4728$ ,  $b = 0,6009$  и  $c = 0,5193$  нм [212]. Если фаза  $\beta'\text{-W}_2\text{C}$  имеет структуру типа  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  (см. рис. 3.29 в), то она является упорядоченной по неметаллической подрешетке в сравнении с высокотемпературной гексагональной фазой  $\beta\text{-W}_2\text{C}$ . Предполагается, что орторомбическая фаза  $\beta'\text{-W}_2\text{C}$  имеет область гомогенности от  $\text{WC}_{0,34}$  до  $\text{WC}_{0,49}$  и существует в промежуточном интервале температур от 2370 до 2670–2750 К (рис. 10.31). В последующих исследованиях орторомбический (пр. гр.  $Pbcn$ ) карбид  $\beta'\text{-W}_2\text{C}$  не был обнаружен. Не исключено, что гексагональная  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  и ромбическая  $\beta'\text{-W}_2\text{C}$  фазы в действительности являются одной и той же гексагональной (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) фазой  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  с неупорядоченным распределением атомов углерода.

Низкотемпературная фаза  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$  ( $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ ) тоже является упорядоченной, но температурный интервал ее существования и кристаллическая структура надежно не определены. В работе [219] методом электронной дифракции был исследован низший карбид  $\text{W}_2\text{C}$ , полученный карбидизацией тонкой пленки металлического вольфрама в оксиде углерода СО при температуре  $\sim 1400$  К в течение 5 мин. На электронограмме полученного карбида было зафиксировано 74 отражения, явно свидетельствующие об упорядочении атомов углерода. Авторы [219] предположили, что низший карбид  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$  имеет структуру типа  $C6$  с пространственной группой  $P\bar{3}m1 (D_{3d}^3)$ ; другие возможные типы упорядочения они не рассматривали. В этой ромбоэдрической (тригональной) структуре атомы углерода и структурные вакансии упорядоченно распределены в слоях, перпендикулярных оси  $c$ : между парами слоев АВ, образованных атомами W, располагаются слои С, образованные только атомами углерода, а между парами металлических слоев ВА располагаются слои из пустых междоузлий, т. е. слои, образованные структурными вакансиями (см. рис. 3.29 б). Расстояние вдоль оси  $c$  между металлическими слоями, разделенными вакансионным слоем, несколько меньше, чем расстояние между металлическими слоями, разделенными слоем атомов углерода, хотя согласно [219] атомы W расположены в практически идеальных позициях кристаллической решетки ( $z = 0,25$ ). Таким образом, в идеальном случае в  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$  ( $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ ) два атома W занимают позиции 2(d) с координатами  $(1/3 \ 2/3 \ 1/4)$  и  $(2/3 \ 1/3 \ 3/4)$ , атом С занимает позицию 1(a) с координатами  $(0 \ 0 \ 0)$ , вакантный узел расположен в позиции 1(b) с координатами  $(0 \ 0 \ 1/2)$ . Из сравнения со структурой высокотемпературного неупорядоченного карбида  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  легко видеть, что в результате упорядочения произошло расщепление позиций 2(a), статистически наполовину занятых атомами углерода, на позиции 1(a) и 1(b), одна из которых занята атомом углерода, а другая вакантна. Заметим, что в последующих работах о ромбоэдрической (тригональной) ( $P\bar{3}m1 (D_{3d}^3)$ ) модификации  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$  низшего карбида вольфрама со структурой типа  $C6$  не сообщалось.

При температуре  $\sim 2300$  К область гомогенности фазы  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$  ( $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ ) составляет от  $\text{WC}_{0,34}$  до  $\text{WC}_{0,48}$ ; понижение температуры сопровождается сужением области гомогенности и при 1523 К эта фаза с составом  $\text{WC}_{0,48}$  уже не имеет области гомогенности (рис. 10.31). Согласно [213], фаза  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$  с составами  $\text{WC}_{0,41}$  и  $\text{WC}_{0,50}$  имеет периоды элементарной ячейки  $a = 0,2985$  нм,  $c = 0,4717$  нм и  $a = 0,3001$  нм,  $c = 0,4728$  нм, соответственно. При уменьшении температуры ниже 1523 К низший карбид  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$  распадается на W и высший карбид вольфрама  $\delta\text{-WC}$ .

Поскольку точное определение структуры возможных модификаций низшего карбида  $\text{W}_2\text{C}$  с помощью рентгеновской дифракции невозможно, в работе [217] карбид  $\text{W}_2\text{C}$  был изучен методом структурной нейтрографии. Авторы [217] получали  $\text{W}_2\text{C}$  спеканием спрессованной порошковой смеси вольфрама и сажи ( $\text{W:C} = 2:1$ ) при высокой температуре в вакууме в течение 3 час, затем образцы закаливали от температуры 2670, 2570, 2470 и 2370 К, сбрасывая их в ванну с жидким оловом. Согласно рентгеновским данным все полученные образцы при 293 К имели гексагональную металлическую подрешетку с параметрами  $a = 0,2992$  и  $c = 0,4721$  нм. На дифракционных спектрах  $\text{W}_2\text{C}$ , полученных с использованием монохроматического пучка нейтронов ( $\lambda = 0,1131$  нм), наряду со структурными отражениями были обнаружены слабые сверхструктурные отражения, свидетельствующие об упорядочении атомов углерода и вакансий с образованием тригональной фазы  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ , относящейся к структурному типу  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ . Согласно [217], параметры элементарной ячейки фазы  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  равны  $a = a_{L'}/\sqrt{3} = 0,5184$  и  $c = c_{L'}/3 = 0,4721$  нм. В последующих нейтронографических исследованиях было подтверждено, что фаза  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  имеет тригональную структуру и принадлежит к пространственной группе №162 —  $P\bar{3}1m$  ( $D_{3d}^1$ ). В идеальной тригональной структуре этого карбида все атомы вольфрама занимают позиции  $6(k)$  с координатами  $(1/3 \ 0 \ 1/4)$ , атомы углерода — позиции  $1(a)$  с координатами  $(0 \ 0 \ 0)$  и  $2(d)$  с координатами  $(1/3 \ 2/3 \ 1/2)$ , а позиции  $1(b)$   $(0 \ 0 \ 1/2)$  и  $2(c)$   $(1/3 \ 2/3 \ 0)$  остаются вакантными. Однако наилучшее совпадение экспериментальной и теоретической нейтронограмм достигалось для модели, в которой небольшое количество атомов углерода находилось в позициях  $1(b)$  и  $2(c)$ , которые в идеальной структуре типа  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  полностью вакантны.

Таким образом, нейтронографические исследования образцов низшего карбида  $\text{W}_2\text{C}$ , полученных при разных температурах, обнаружили только тригональную (пр. гр. №162 —  $P\bar{3}1m$ ) упорядоченную фазу со структурой типа  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ . Степень упорядочения во всех случаях была меньше максимальной. Орторомбическая (пр. гр.  $Pbcn$ ) фаза  $\beta'\text{-W}_2\text{C}$  со структурой типа  $\text{Mo}_2\text{C}$  и ромбоэдрическая (тригональная, пр. гр. №164 —  $P\bar{3}m1$ ) фаза  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$  со структурой типа  $\text{C6}$  в нейтронографических исследованиях не были обнаружены.

Температуры  $\sim 2750$ ,  $\sim 2410$  и  $1530$  К последовательных фазовых превращений  $\beta\text{-W}_2\text{C} \Leftrightarrow \beta'\text{-W}_2\text{C}$ ,  $\beta'\text{-W}_2\text{C} \Leftrightarrow \beta''\text{-W}_2\text{C}$  и эвтектидного распада  $\beta''\text{-W}_2\text{C} \Leftrightarrow \text{W} + \delta\text{-WC}$  были определены [212] с помощью специально разработанной аппаратуры [220]. Аппаратура высокотемпературного дифференциального термического анализа [220] имела оптическую (фотодиоды и микропирометр) систему регистрации абсолютной температуры и разницы температур  $\Delta T$  исследуемого и эталонного образцов, обладала высокой чувствительностью и позволяла выполнять измерения ДТА вплоть до температуры 3900 К; на этой аппаратуре в [220] были определены температуры фазовых превращений в металлических гафнии, цирконии и титане, в низших карбидах тантала, молибдена и вольфрама  $\text{Ta}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{W}_2\text{C}$ . Кривая ДТА, на которой в работе [212] зафиксированы последовательные превращения в низшем карбиде вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$ , показана на рис. 10.32 а. Авторы работы [212] отмечают, что наблюдаемые на кривой ДТА при понижении температуры эффекты являются экзотермическими.

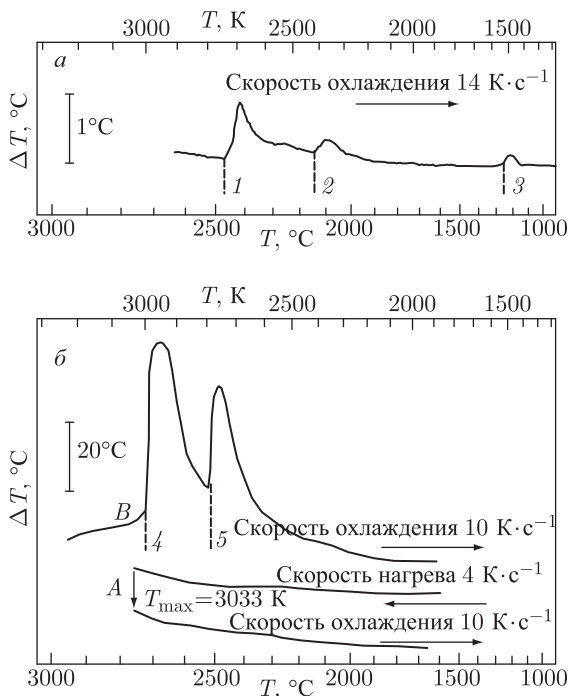


Рис. 10.32. Дифференциальный термический анализ фазовых равновесий в системе W-C [212, 214]: *a* — кривая ДТА карбида вольфрама  $W_{0,48-0,49}C_{32,7}$ , содержащего 32,7 ат.% углерода [212]; предполагалось, что экзотермические тепловые эффекты 1, 2 и 3, наблюдаемые при  $\sim 2750$ ,  $\sim 2410$  и  $1530$  K, соответствуют превращениям  $\beta-W_2C \Leftrightarrow \beta'-W_2C$ ,  $\beta'-W_2C \Leftrightarrow \beta''-W_2C$  и эвтектоидному распаду  $\beta''-W_2C \Leftrightarrow W + \delta-WC$ , соответственно; с учетом современных данных эффект 1 соответствует превращению  $\beta-W_2C \Leftrightarrow \varepsilon-W_2C$ , а эффект 2 является ошибкой; скорость охлаждения составляла  $14 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ; *б* — кривые ДТА карбида вольфрама, содержащего 51,0 ат.% углерода [214]; при нагреве по кривой *A* до  $\sim 3030$  K плавление не достигнуто; кривая *B* получена охлаждением карбида после краткой выдержки при  $\sim 3270$  K, т.е. из расплава; экзотермические тепловые эффекты 4 и 5, наблюдаемые на кривой *B* при  $\sim 2990$  и  $\sim 2790 - 2810$  K, [214] соответствуют превращениям  $L \Leftrightarrow \gamma-WC_{1-x} + \delta-WC$  и  $\gamma-WC_{1-x} \Leftrightarrow \beta-W_2C + \delta-WC$ . Измерения [212, 214] выполнены на специальной аппаратуре [220], которая определяла абсолютную разность температур  $\Delta T$  эталона и исследуемого образца, зависящую от начальных условий опыта, поэтому знак измеряемого теплового эффекта мог быть обратным по сравнению с измерениями на стандартной установке ДТА (стрелки показывают направление изменения температуры)

Малая величина тепловых эффектов (рис. 10.32 *a*) может быть следствием неполноты превращения из-за слишком большой скорости охлаждения. С учетом результатов нейтронографических исследований более вероятно, что эффект 1 при  $\sim 2750$  K, наблюдаемый на кривой ДТА, соответствуют превращению  $\beta-W_2C \Leftrightarrow \varepsilon-W_2C$ . Весьма слабые тепловые эффекты 2 и 3 лежат в пределах чувствительности эксперимента и с учетом нескольких нейтронографических исследований можно утверждать, что эффект 2 является экспериментальной ошибкой. Что касается эффекта 3, то он может соответствовать эвтектоидному распаду  $\varepsilon-W_2C \Leftrightarrow W + \delta-WC$ . Однако нужно иметь

в виду, что надежных структурных экспериментальных доказательств существования такого распада при температуре 1520–1530 К до сих пор нет.

Фаза  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  имеет кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  ( $O_h^5$ )) структуру типа  $B1$  ( $\text{NaCl}$ ) (см. рис. 3.6), типичную для нестехиометрических карбидов и нитридов  $\text{MX}_y$  переходных металлов IV и V групп. Впервые ее обнаружили авторы работы [218], которые рассматривали эту фазу как еще одну высокотемпературную модификацию низшего карбида  $\text{W}_2\text{C}$ . Однако исходя из теоретической возможности заполнения атомами углерода всех октаэдрических междоузлий ГЦК подрешетки вольфрама более верно считать ее структурной модификацией высшего карбида  $\text{WC}$ . В работе [218] кубический карбид вольфрама был получен в результате электроискровой обработки  $\text{W}$ -фольги с помощью электрического разряда между фольгой и графитовым электродом. Существование кубического карбида вольфрама подтверждено в работе [215]. Авторы работы [221] обнаружили фазу  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  ( $\beta\text{-WC}$ ) с кубической структурой типа  $B1$  в продуктах плазмохимического синтеза карбида вольфрама; синтез проводился в дуговой аргоновой плазме из впрыскиваемых в реактор порошков вольфрама и графита или же из порошка вольфрама и метана  $\text{CH}_4$ . Синтез с применением метана позволил получить продукт, содержащий от 74 до 96 % кубического карбида вольфрама с размером частиц 2–16 нм. Каких-либо данных о химическом составе синтезированной кубической фазы  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  ( $\beta\text{-WC}$ ) в работе [221] нет. В работах [222, 223], посвященных определению температур перехода в сверхпроводящее состояние,  $T_c$ , кубических карбидов  $\text{MoC}$  и  $\text{WC}$  и карбидных твердых растворов  $\text{NbC-MoC}$ ,  $\text{NbC-WC}$ ,  $\text{NbC-TaC}$ ,  $\text{TaC-MoC}$ ,  $\text{TaC-WC}$ ,  $\text{MoC-WC}$  со структурой  $B1$ , кубический карбид вольфрама был получен быстрой закалкой из расплавленного состояния. Согласно работе [222], кубический карбид  $\text{WC}_{1,0}$  стехиометрического состава имеет достаточно высокую  $T_c = 10$  К. Авторы работы [224] обнаружили кубический карбид  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  (в [224] он обозначен как  $\beta\text{-WC}_{1-x}$ ) на поверхности подвергнутых электроискровой обработке плавящихся образцов карбида вольфрама и некоторых твердых сплавов  $\text{WC-Co}$ .

Судя по фазовой диаграмме системы  $\text{W-C}$  [210, 211] (рис. 10.31), однофазный кубический карбид  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  существует в интервале составов  $\text{WC}_{0,58}\text{--WC}_{0,65}$  при температуре выше 2790–2810 К. Кроме того,  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  обнаруживается в двухфазных областях  $\beta\text{-W}_2\text{C} + \gamma\text{-WC}_{1-x}$  и  $\gamma\text{-WC}_{1-x} + \delta\text{-WC}$ . Согласно работе [215], положение нижней границы области гомогенности кубического карбида  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  не зависит от температуры и соответствует  $\text{WC}_{0,59}$ , тогда как верхняя граница с ростом температуры смещается в сторону большего содержания углерода и может достигать стехиометрического состава  $\text{WC}_{1,00}$  (см. вставку на рис. 10.31). В частности, при температуре 3000–3040 К кубический карбид  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  имеет более широкую область гомогенности  $\text{WC}_{0,59}\text{--WC}_{0,92}$ , чем следует из данных [58, 213, 214]. При температуре  $\sim 2800\text{--}2810$  К происходит эвтектидный распад кубического карбида на  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  и  $\delta\text{-WC}$ . На рис. 10.32б показаны кривые ДТА кубического карбида вольфрама, содержащего 51,0 ат.% углерода [214]: при нагреве карбида по кривой А до температуры  $\sim 3030$  К без выдержки при максимальной температуре плавление не достигнуто, при охлаждении от 3030 К до 1940 К какие-либо тепловые эффекты отсутствуют. Однако на кривой В, измеренной в процессе охлаждения карбида вольфрама после краткой выдержки при температуре  $\sim 3270$  К, т.е. из расплава, присутствуют сильные экзотермические тепловые эффекты 4 и 5; они наблюдаются при  $\sim 2990$  и  $\sim 2790\text{--}2810$  К и по мнению [214] соответствуют обратимым превращениям: эвтектике  $L \rightleftharpoons \gamma\text{-WC}_{1-x} + \delta\text{-WC}$  и эвтектичному распаду  $\gamma\text{-WC}_{1-x} \rightleftharpoons \beta\text{-W}_2\text{C} + \delta\text{-WC}$ . Из сопоставления кривых А и В, полученных в разных условиях, следует, что кубический карбид вольфрама  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  достаточно легко образуется из расплава, но непосредственное твердофазное превращение  $\delta\text{-WC} \rightleftharpoons \gamma\text{-WC}_{1-x}$  либо

заторможено и для его осуществления требуется медленное изменение температуры вблизи температуры превращения  $T_{tr}$ , либо температурный интервал существования кубического карбида очень узок.

В работе [215] фазовые равновесия в системе W–C были изучены в области температур от 2770 до 3100 К (см. рис. 10.31, вставка) с использованием химического, рентгеновского, металлографического и дифференциального термического методов анализа. Для определения фазового состава образцы, нагретые до 2870 К или более высокой температуры, закаливали с помощью охлаждения до 1800 К в течение 20 с и далее до 1300 К в течение 40 с. Образцы с составом между  $W_2C$  и WC закаливали от  $T \geq 2800$  К, сбрасывая в жидкое олово с температурой 600–650 К. Высокотемпературный дифференциальный термический анализ был выполнен в работе [215] с помощью специально созданной аппаратуры [225]. Был изучен [215] более узкий температурный интервал, чем в работах [58, 212–214], поэтому не удалось зафиксировать фазовые превращения низшего карбида  $W_2C$ , связанные с его упорядочением и происходящие при температуре ниже 2750 К. В целом результаты независимых работ [215] и [58, 212–214] по температурно-концентрационному положению фазовых границ в системе W–C почти идентичны — например, разница в найденных температурах фазовых превращений не превышает 10 К, т.е. лежит в пределах экспериментальной ошибки. Однако в работе [215] более тщательно изучен участок фазовой диаграммы, где существует высокотемпературный кубический монокарбид  $\gamma-WC_{1-x}$ . В частности, было проведено детальное металлографическое и рентгеновское исследование образцов, закаленных от температуры выше и ниже 2798 К (методом ДТА было обнаружено, что при этой температуре в образцах, содержащих от 35 до 50 ат.% углерода, происходит обратимое фазовое превращение). На рис. 10.33 показано изменение микроструктуры образца с 40 ат.% углерода, закаленного от температуры 2778 и 2808 К. Образец, закаленный от 2778 К, содержит две гексагональные фазы  $W_2C$  и WC (рис. 10.33 а). Образец, закаленный от 2808 К, тоже содержит две фазы  $W_2C$  и WC, но имеет совершенно иную перлитоподобную микроструктуру (рис. 10.33 б). Такая микроструктура возникла в результате эвтектоидного распада кубического карбида  $\gamma-WC_{1-x}$ , который образуется при  $T > 2798$  К. В микроструктуре образцов, закаленных от более высокой температуры 2988–3023 К в твердом состоянии и закаленных из расплава (от  $T = 3043$ –3063 К), непосредственно наблюдается кубический карбид вольфрама  $\gamma-WC_{1-x}$  (рис. 10.34). Из результатов работы [215] следует, что кубический карбид вольфрама  $\gamma-WC_{1-x}$  имеет широкую область гомогенности — от  $WC_{0,59}$  до  $WC_{0,98-1,00}$  при температуре 3030–3055 К (см. рис. 10.31, вставка). Подтверждением того, что верхняя граница области гомогенности  $\gamma-WC_{1-x}$  доходит до стехиометрического состава  $WC_{1,0}$ , является высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние этого соединения ( $T_c = 10$  К), обнаруженная авторами [222, 223].

Согласно работе [218], период элементарной ячейки  $\gamma-WC_{1-x}$  равен  $a_{B1} \approx 0,427$  нм, а по данным [215] кубический карбид  $WC_{0,82}$  имеет период 0,4215 нм. В работе [221] для кубического монокарбида вольфрама неизвестного состава период решетки найден равным 0,4229 нм, а согласно [224] близкий к стехиометрии кубический карбид имеет период 0,4248 нм. Авторы работы [222] установили, что период решетки кубических карбидов вольфрама  $WC_{1,0}$  и  $WC_{0,85}$  равен 0,4266 и 0,4252 нм. Еще для одного образца карбида вольфрама, содержащего наряду с кубической фазой низший гексагональный карбид  $W_2C$  и большое количество свободного углерода, в работе [222] определен период 0,4240 нм. Если в первом приближении предположить, что период решетки кубического карбида вольфрама  $WC_{1-x}$  линейно меняется в зависимости от содержания углерода, то период  $a_{B1} = 0,4240$  нм соответствует кубическому карбиду  $WC_{0,71-0,72}$ . В работах [213, 214]



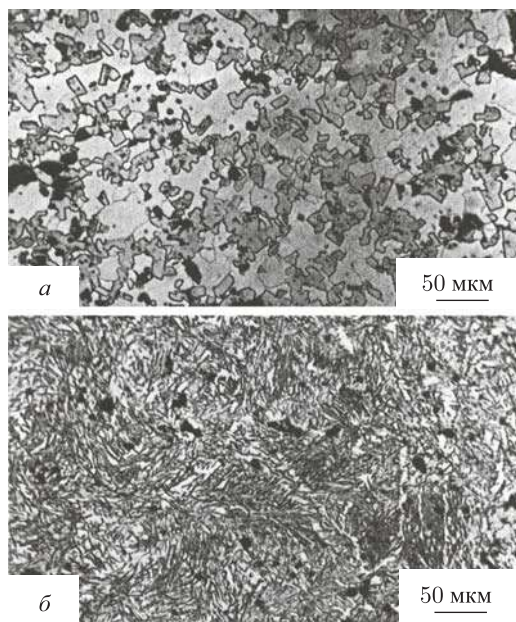


Рис. 10.33. Изменение микроструктуры образца с 60 ат.% вольфрама и 40 ат.% углерода, закаленного от температур 2778 и 2808 К [215]: *а* — образец, закаленный от 2778 К, содержит гексагональные фазы  $\beta$ -W<sub>2</sub>C (светлые зерна) и  $\delta$ -WC (темные зерна); *б* — образец, закаленный от 2808 К, тоже содержит фазы  $\beta$ -W<sub>2</sub>C и  $\delta$ -WC, но имеет перлитоподобную микроструктуру, которая возникла в результате эвтектоидного распада быстро охлажденного кубического карбида  $\gamma$ -WC<sub>1-x</sub>, образовавшегося при  $T > 2798$  К

сообщается, что для кубического карбида WC<sub>0,61</sub> период равен 0,4220 нм, а для бездефектного кубического карбида экстраполяцией этого значения получен период 0,4265 нм [226]. Как видно (рис. 10.35), лучше всего согласуются между собой данные по периоду решетки кубического карбида  $\gamma$ -WC<sub>1-x</sub>, приведенные в работах [213, 214, 222–224, 226]. Они достаточно хорошо описываются квадратичной функцией и однозначно указывают на рост периода решетки фазы  $\gamma$ -WC<sub>1-x</sub> с увеличением содержания углерода.

Высший карбид вольфрама  $\delta$ -WC (WC) имеет пренебрежимо малую область гомогенности или совсем не имеет ее. Он обладает гексагональной (пр. гр.  $P\bar{6}m2(D_{3h}^1)$ ) кристаллической решеткой с собственным структурным типом  $B_h$  (тип WC) и с периодами элементарной ячейки  $a = 0,2906$  и  $c = 0,2837$  нм [43, 44, 213, 227]. В этой структуре атомы W занимают позиции 1(*a*) с координатами (0 0 0), а атомы углерода расположены в позициях 1(*d*) с координатами (1/3 2/3 1/2) [228]. Как атомы W, так и атомы C в высшем карбиде  $\delta$ -WC (WC) образуют простые гексагональные подрешетки, при этом атомы углерода располагаются в центрах тригональных призматических междоузлий подрешетки вольфрама (см. рис. 3.5). Расчет [229] кристаллической и электронной структуры гексагонального карбида WC, выполненный псевдопотенциальным методом локальных орбиталей, подтвердил стабильность этого соединения; рассчитанные [229] периоды элементарной ячейки,  $a = 0,288$  и  $c = 0,281$  нм, хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

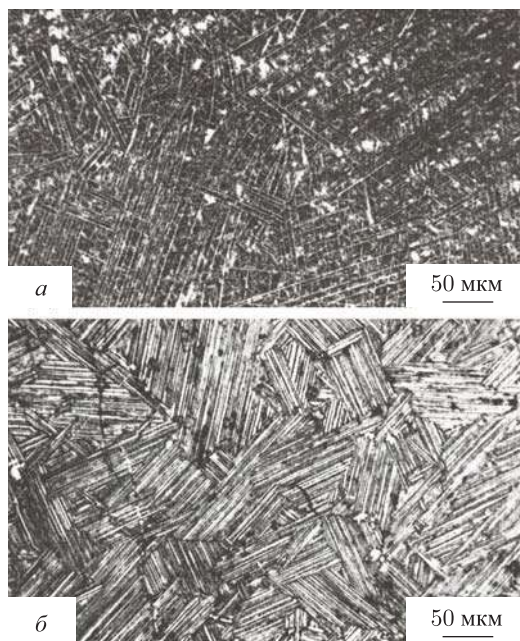


Рис. 10.34. Микроструктура образцов с кубическим карбидом  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$ , полученных закалкой из расплава [215]: *a* — образец с 45 ат.% углерода, закаленный от температуры 3043 К, в матрице кубического карбида  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  содержит включения гексагонального монокарбида  $\delta\text{-WC}$ ; *б* — эвтектическая ( $\beta\text{-W}_2\text{C} + \gamma\text{-WC}_{1-x}$ ) микроструктура образца с 36 ат.% углерода, закаленного от 3053 К. Поверхность обоих образцов протравлена смесью 10 % NaOH и 30 %  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , взятых в отношении 1:1

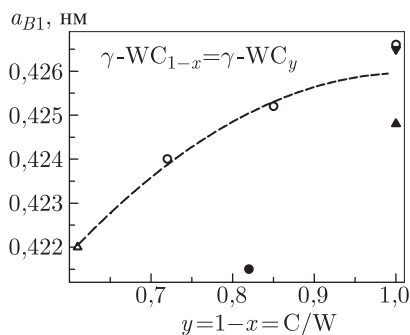


Рис. 10.35. Изменение периода элементарной ячейки  $a_{B1}$  кубического (со структурой  $B1$ ) карбида вольфрама  $\gamma\text{-WC}_{1-x} \equiv \gamma\text{-WC}_y$  в области его гомогенности: ( $\Delta$ ) [213, 214], ( $\circ$ ) [222, 223], ( $\bullet$ ) [215], ( $\blacktriangle$ ) [224], ( $\blacktriangledown$ ) [226]; пунктир — аппроксимация данных [213, 214, 222–224, 226] функцией  $a_{B1}(y) = 0,4015 + 0,0481y - 0,0236y^2$  [нм]

Одним из последних экспериментальных подтверждений стехиометричности гексагонального монокарбида  $\delta\text{-WC}$  являются его исследования [230, 231] методом времени жизни позитронов (см. также п. 11.3.1). Для исследования были использованы



порошкообразный и спеченный образцы WC, а также образец твердого сплава WC-Co. В спектре времени жизни позитронов в карбиде WC [230] были обнаружены короткая компонента с временем жизни  $\tau^{\text{free}} = (124 \pm 10)$  пс, которое соответствует аннигиляции позитрона из свободного состояния, и более длинная компонента  $\tau_{\square W} = 175 \pm 20$  пс, соответствующая захвату и аннигиляции позитронов в металлических вакансиях, концентрация которых крайне мала. Компоненты, соответствующей аннигиляции позитронов в вакансиях углеродной подрешетки, не было обнаружено. После облучения образцов карбида  $\delta$ -WC электронами с энергией 1 МэВ спектр времени жизни позитронов содержал только одну компоненту с временем жизни  $\sim 136$  пс. Выполненный в работе [230] анализ показал, что эта компонента соответствует захвату и аннигиляции позитронов в появившихся после облучения углеродных вакансиях. Действительно, при облучении электронами с энергией 1 МэВ энергия, передаваемая атомам C и W, больше, чем порог смещения атомов углерода, но меньше порога смещения атомов вольфрама, поэтому в решетке карбида WC вакансии индуцировались только углеродной подрешетке. Облучение карбида  $\delta$ -WC электронами с энергией 2,5 МэВ из-за большей энергии передачи привело к смещению как атомов C, так и атомов W и к созданию вакансий в обеих подрешетках [231]. Сопоставление экспериментальных результатов [230, 231] с рассчитанным методом ЛМТО-ПАС временем жизни позитронов [232] в модельном карбиде WC с кубической решеткой B1, показало неплохое согласие расчета с экспериментом для времени жизни позитронов в металлической вакансии и довольно значительное расхождение по времени жизни позитрона в углеродной вакансии. В целом результаты [230, 231] подтвердили, что высший гексагональный карбид вольфрама  $\delta$ -WC в нормальном состоянии является стехиометрическим и не имеет структурных вакансий в подрешетке углерода.

Таким образом, среди карбидов вольфрама только высший гексагональный карбид  $\delta$ -WC (WC) практически не имеет области гомогенности, тогда как низшие карбиды  $W_2C$  и кубический карбид  $\gamma$ -WC<sub>1-x</sub> имеют заметные области гомогенности. Данные по кристаллической структуре фаз двойной системы W-C приведены в табл. 10.19. Следует иметь в виду, что сведения по кристаллической структуре карбидов вольфрама (особенно тех, в неметаллической подрешетке которых предполагается атомно-вакансионное упорядочение) не являются окончательными. Для надежного определения структуры нестехиометрических карбидов вольфрама вплоть до определения точного положения атомов углерода и вакансий на узлах неметаллической подрешетки необходимы нейтронографические или синхротронные исследования.

Из рис. 10.31 ясно, что основное различие фазовых диаграмм системы W-C, предложенных в работах [58, 213, 214], с одной стороны, и — [215], с другой стороны, состоит в определении положения и протяженности области гомогенности кубического карбида  $\gamma$ -WC<sub>1-x</sub>. Имея ограниченные экспериментальные данные для определения положения кубического карбида вольфрама  $\gamma$ -WC<sub>1-x</sub> на фазовой диаграмме системы W-C, авторы работ [58, 213, 214] воспользовались аналогией с ранее изученной ими системой Mo-C [233, 234]. В ней они обнаружили фазу  $\beta$ -MoC<sub>1-x</sub> (Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> или MoC<sub>0,67</sub>) с узкой областью гомогенности и предположили, что в системе W-C фаза WC<sub>1-x</sub> имеет такой же стехиометрический состав W<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (WC<sub>0,67</sub>) и такую же узкую область гомогенности. Не случайно работа [213], в которой впервые появился представленный на рис. 10.31 вариант фазовой диаграммы системы W-C [58, 213, 214], называется «W-C system: supplemental information on the Mo-C system» (система W-C: дополнительные сведения по системе Mo-C). Из результатов работы [215] следует, что область гомогенности кубического карбида вольфрама  $\gamma$ -WC<sub>1-x</sub> гораздо шире, чем найденная в работах [58, 213, 214], и достигает состава WC<sub>1,0</sub>. Это согласуется с результатами более поздних работ [218, 221–224], которые уже были обсуждены. Однако для кубического карбида стехиометрического состава

Т а б л и ц а 10.19. Кристаллическая структура фаз, существующих в системе W–C при  $T > 1300$  К

Фаза		Область существования (ат.% C)	Периоды решеток, нм	Пространственная группа	Символ Пирсона	Тип решетки и симметрия
обозначения по рис. 10.31 [211], 10.36	обозначения других работ					
W	W	0–1,0	$a = 0,3165$	$Im\bar{3}m (O_h^9)$	$cI2$	$A2$ (тип W), ОЦК
$\beta$ -W <sub>2</sub> C	$\gamma$ -W <sub>2</sub> C [212, 214]	~ 25,5–34,0	$a = 0,3002$ , $c = 0,475$ – $0,476$ [213]	$P6_3/mmc (D_{6h}^4)$	$hP3$	$L'3$ (тип W <sub>2</sub> C), гексагональная
$\beta'$ -W <sub>2</sub> C*	$\beta$ -W <sub>2</sub> C [212, 214]	~ 29,5–33,0	$a = 0,4728$ , $b = 0,6009$ , $c = 0,5193$ [212]	$Pbcm (D_{2h}^{14})$	–	тип PbO <sub>2</sub> или Mo <sub>2</sub> C ( $\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N), орторомбическая
$\beta''$ -W <sub>2</sub> C*	$\alpha$ -W <sub>2</sub> C [212, 214]	~ 29,5–32,5	$a = 0,2985$ , $c = 0,4717$ (WC <sub>0,41</sub> ) [213] $a = 0,3001$ , $c = 0,4728$ (WC <sub>0,50</sub> ) [213]	$P\bar{3}m1 (D_{3d}^3)$	$hP3$	$C6$ (тип анти-CdI <sub>2</sub> ), ромбоэдрическая
$\varepsilon$ -W <sub>2</sub> C	$\varepsilon$ -W <sub>2</sub> C [217]	~ 29,5–33,0 при $T \approx 2500$ К	$a = 0,5184$ , $c = 0,4721$ [217]	$P\bar{3}1m (D_{3d}^1)$	–	тип $\varepsilon$ -Fe <sub>2</sub> N, тригональная
$\gamma$ -WC <sub>1-x</sub>	$\alpha$ -WC <sub>1-x</sub> [214] $\beta$ -WC [215, 221]	~ 37,0–39,5 [21] ~ 37,1–50,0 [22]	$a = 0,4266$ (WC <sub>1,0</sub> ), $a = 0,4252$ (WC <sub>0,85</sub> ) [222]	$Fm\bar{3}m (O_h^5)$	$cF8$	$B1$ (тип NaCl), кубическая
$\delta$ -WC	WC [214] $\alpha$ -WC [215]	~ 50	$a = 0,2906$ , $c = 0,2837$ [213]	$P\bar{6}m2 (D_{3h}^1)$	$hP2$	$B_h$ (тип WC), гексагональная
C	C	100	$a = 0,142$ , $c = 0,339$	$P6_3/mmc (D_{6h}^4)$	$hP4$	$A9$ (C, графит), гексагональная

\* Нейтронографические исследования не подтвердили существования орторомбической  $\beta'$ -W<sub>2</sub>C и ромбоэдрической  $\beta''$ -W<sub>2</sub>C фаз; по современным данным единственной фазой низшего карбида вольфрама W<sub>2</sub>C является тригональная фаза  $\varepsilon$ -W<sub>2</sub>C

$WC_{1,0}$  на фазовой диаграмме (см. рис. 10.31, вставка) [215] температурный интервал существования отсутствует, а границы области существования фазы  $\gamma-WC_{1-x}$  при  $(1-x) \rightarrow 1$  таковы, что для состава  $WC_{1,0}$  при понижении температуры всего лишь от 3058 до 3028 К должны происходить два последовательных превращения — сначала перитектическое, а затем перитектоидное. Это маловероятно. Более того, линия фазового равновесия 123 (см. рис. 10.31, вставка) проведена некорректно: из горизонтали невариантного эвтектического превращения  $L \Leftrightarrow \beta-W_2C + \gamma-WC_{1-x}$  эта линия постепенно превращается в моновариантную кривую, что физически невозможно и неверно с точки зрения геометрической термодинамики. Изображенное фазовое равновесие было бы возможным, если бы точка 2 была сингулярной, т.е. была бы

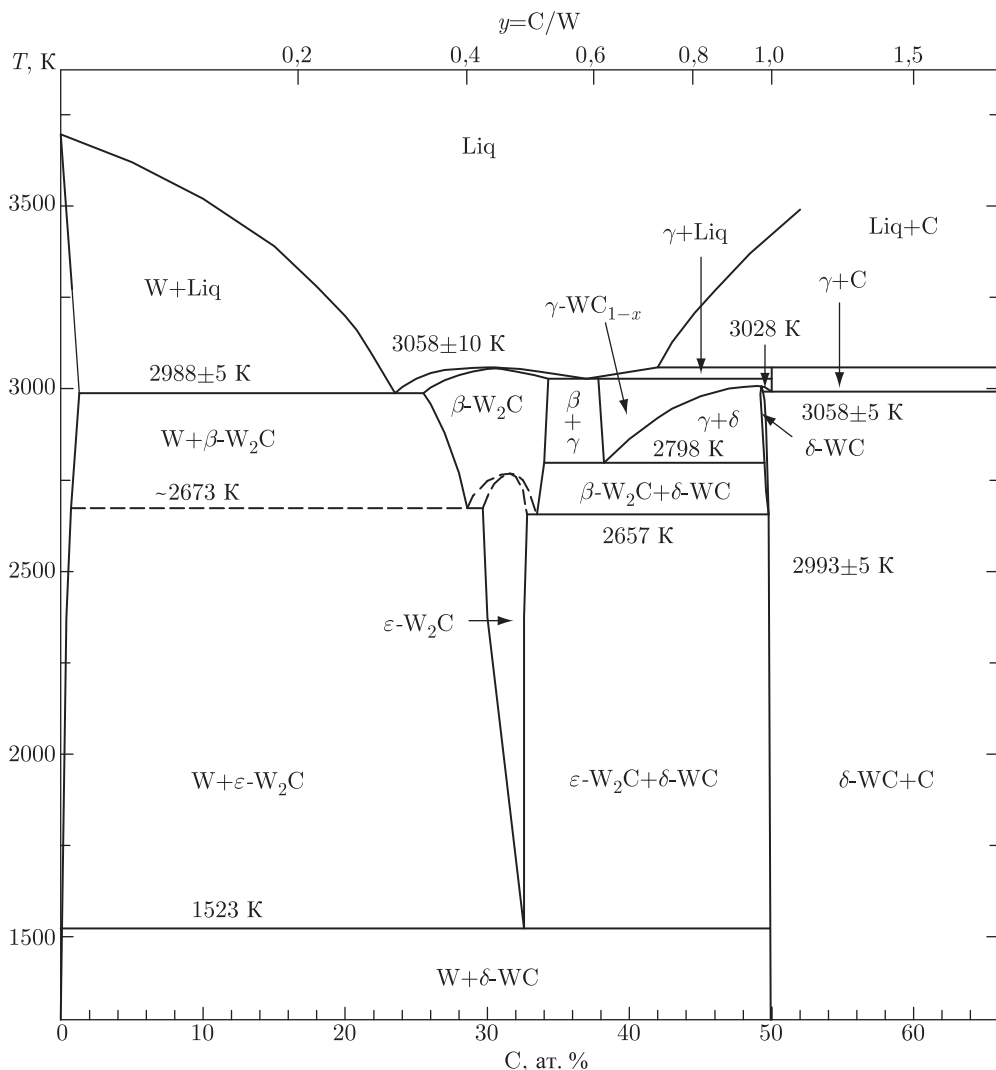


Рис. 10.36. Фазовая диаграмма системы W–C (особые точки фазовой диаграммы приведены в табл. 10.20)

точкой излома. Но это, в свою очередь, привело бы к сужению температурного интервала существования двухфазной области  $L + \gamma\text{-WC}_{1-x}$  и смещению его нижней границы к более высокой температуре, а это противоречит результатам ДТА и металлографического анализа работы [215]. Устранение отмеченных неточностей и противоречий при полном учете имеющихся экспериментальных результатов возможно, если кубический карбид состава  $\text{WC}_{1,0}$  имеет хотя бы узкий температурный интервал устойчивости, а два последовательных фазовых превращения несколько смещены по составу друг относительно друга.

На рис. 10.36 показана фазовая диаграмма системы W–C, построенная с учетом наличия температурного интервала существования кубического карбида  $\text{WC}_{1,0}$  и экспериментальных результатов [58, 212–214, 217, 218, 221–224]. Как видно из этой фазовой диаграммы, в области температур 3058–2993 К вблизи состава  $\text{WC}_{1,0}$  при понижении температуры сначала происходит перитектическое выделение из расплава  $L + \text{C} \rightleftharpoons \gamma\text{-WC}_{1-x}$  кубического карбида, а затем превращение  $\gamma\text{-WC}_{1-x} \rightleftharpoons \delta\text{-WC}$  кубического монокарбида в гексагональный. Температура эвтектоидного распада  $\gamma\text{-WC}_{1-x} \rightleftharpoons \delta\text{-WC} + \text{C}$ , равная 2993 К (рис. 10.36), следует из данных ДТА [214], полученных для образца карбида, содержащего 51 ат. % углерода. Авторы работы [214] приняли эту температуру за температуру эвтектики  $L \rightleftharpoons \beta\text{-W}_2\text{C} + \gamma\text{-WC}_{1-x}$ , но даже по их варианту фазовой диаграммы карбид такого состава расположен за пределами области, где возможно подобное фазовое равновесие, поэтому данная температура не может быть температурой эвтектики. В целом из рис. 10.36 ясно, что хотя температурный интервал равновесного существования  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  невелик, кубический карбид стехиометрического состава  $\text{WC}_{1,0}$ , как минимум, можно закалить из расплава; это согласуется с результатами [222, 223]. С учетом нейтронографических данных на рис. 10.36 внесены изменения в положение фазовых границ в области низшего карбида вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$ : вместо фаз  $\beta'\text{-W}_2\text{C}$  и  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ , существование которых экспериментально не подтверждено, показана фаза  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$ . Особые точки фазовой диаграммы системы W–C (рис. 10.36) при температуре выше 1300 К приведены в табл. 10.20.

Таблица 10.20. Особые точки фазовой диаграммы системы W–C (рис. 10.36) при температуре выше 1300 К

Реакция	Состав фаз, участвующих в реакции, ат. % C			T, К	Тип реакции
$L \rightleftharpoons W$	0	0	—	$3755 \pm 5$	плавление
$L \rightleftharpoons \beta\text{-W}_2\text{C}$	$\sim 30,6$	$\sim 30,6$	—	$3058 \pm 10$	конгруэнтное плавление
$L + \text{C} \rightleftharpoons \gamma\text{-WC}_{1-x}$	$\sim 42,0$	100,0	50,0	$3058 \pm 5$	перитектика
$L \rightleftharpoons W + \beta\text{-W}_2\text{C}$	$\sim 23,5$	$\sim 1,2$	$\sim 25,5$	$2988 \pm 5$	эвтектика
$L \rightleftharpoons \beta\text{-W}_2\text{C} + \gamma\text{-WC}_{1-x}$	$\sim 37,0$	$\sim 34,3$	$\sim 37,8$	$3028 \pm 5$	эвтектика
$\gamma\text{-WC}_{1-x} \rightleftharpoons \delta\text{-WC}$	$\sim 49,3$	$\sim 49,3$	—	$3008 \pm 5$	полиморфное превращение
$\gamma\text{-WC}_{1-x} \rightleftharpoons \delta\text{-WC} + \text{C}$	50,0	$\sim 49,8$	100,0	$2993 \pm 5$	эвтектоидный распад
$\gamma\text{-WC}_{1-x} \rightleftharpoons \beta\text{-W}_2\text{C} + \delta\text{-WC}$	$\sim 38,2$	$\sim 34,0$	$\sim 49,5$	$2798 \pm 5$	эвтектоидный распад
$\beta\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons W + \varepsilon\text{-W}_2\text{C}$	$\sim 28,6$	$\sim 0,7$	$\sim 29,7$	$2673 \pm 10$	эвтектоидный распад
$\beta\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons \varepsilon\text{-W}_2\text{C}$	$\sim 31,6$	$\sim 31,6$	—	$2768 \pm 10$	превращение беспорядок–порядок
$\beta\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons \varepsilon\text{-W}_2\text{C} + \delta\text{-WC}$	$\sim 33,5$	$\sim 32,8$	$\sim 49,8$	$2657 \pm 10$	эвтектоидный распад
$\varepsilon\text{-W}_2\text{C} \rightleftharpoons W + \delta\text{-WC}$	$\sim 32,6$	0	50,0	$1523 \pm 5$	эвтектоидный распад

\*  $\gamma\text{-WC}_{1-x} \equiv \gamma\text{-WC}_y$  ( $y \equiv 1 - x$ )

## § 10.4. Фазовые диаграммы псевдобинарных систем

Важной особенностью сильно нестехиометрических соединений является образование ими твердых растворов путем взаимного замещения атомов металла, или неметалла, или тех и других одновременно. Степень взаимной растворимости нестехиометрических соединений меняется в широких пределах и зависит от особенностей их кристаллического и электронного строения и от внешних условий. Распределение взаимозамещающих компонентов в решетке твердых растворов может быть статистическим или упорядоченным.

Экспериментальные исследования диаграмм состояния псевдобинарных систем, образованных нестехиометрическими соединениями, очень трудоемки. Определить опытным путем положение ликвидуса в системе, образованной соединениями с температурами плавления 3000 К и более, или найти в этой же системе скрытую твердофазную область распада почти невозможно. В связи с этим представляют интерес попытки использования различных эмпирических и полуэмпирических зависимостей для оценки взаимной растворимости нестехиометрических соединений.

Нестехиометрические карбиды, нитриды и оксиды переходных металлов имеют столь сходные структуры и близкие размеры атомов, что наиболее вероятно в результате взаимодействия между ними является неограниченная взаимная растворимость, т.е. образование непрерывного ряда твердых растворов. Однако изоструктурность и близость физических характеристик этих соединений не делают их полностью подобными, поэтому существует группа псевдобинарных систем с ограниченной взаимной растворимостью или ее полным отсутствием.

### 10.4.1. Оценка взаимной растворимости

Обычно полагают, что неограниченная взаимная растворимость нестехиометрических соединений внедрения наблюдается при выполнении следующих условий: изоморфизм соединений; близость размеров и электронного строения взаимозамещаемых атомов; неограниченная взаимная растворимость металлов, входящих в состав соединений. Определенное влияние на образование твердых растворов должно оказывать наличие структурных вакансий, так как их появление добавляет новые позиции внедрения и, следовательно, может способствовать взаимной растворимости компонентов псевдобинарных систем [31].

Согласно правилу «15 %» [235] непрерывные ряды твердых растворов между металлоподобными соединениями с одинаковым типом химической связи образуются в том случае, если относительная разность атомных радиусов взаимозамещаемых металлов не превышает 15 %. Однако это правило учитывает только размерные соотношения и выполняется не во всех случаях. В работе [236] для оценки взаимной растворимости нестехиометрических соединений внедрения было предложено использовать относительную разность электронных плотностей  $\Delta d_e = (d_e^{(2)} - d_e^{(1)})/d_e^{(2)}$ , где  $d_e^{(2)} \geq d_e^{(1)}$ . Под электронной плотностью соединения  $\text{MX}_y$  понимается величина  $d_e = cz/v$ , где  $z$  — число формульных единиц в элементарной ячейке,  $v$  — объем элементарной ячейки,  $c = c_M + y c_X$  — количество валентных электронов, приходящихся на одну формульную единицу соединения  $\text{MX}_y$ ,  $c_M$  и  $c_X$  — количество валентных электронов атома М и атома X, соответственно. Электронная плотность  $d_e$  в обобщенном виде учитывает одновременно электронную структуру и размеры элементарной ячейки и поэтому может применяться для оценки взаимной растворимости нестехиометрических соединений. Значения электронной плотности  $d_e$  для обсуждаемых соединений  $\text{MX}_y$ , по составу соответствующих верхней границе

области гомогенности кубической фазы, меняются в довольно широких пределах (табл. 10.21).

Таблица 10.21. Электронная плотность  $d_e$  кубических карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов IV и V групп [31]

Соединение	$d_e \cdot 10^{-29}, \text{м}^{-3}$	Соединение	$d_e \cdot 10^{-29}, \text{м}^{-3}$	Соединение	$d_e \cdot 10^{-29}, \text{м}^{-3}$
TiC	3,93	NbC	4,02	ThN	2,49
ZrC	3,08	TaC	3,92	VN	5,58
HfC	3,19	TiN	4,55	NbN	4,56
ThC	2,06	ZrN	3,72	TiO	4,64
VC <sub>0,88</sub>	4,75	HfN	3,88	VO	5,53

Сравнение величины  $\Delta d_e$  с экспериментальными данными по взаимной растворимости в псевдобинарных системах, образованных карбидами, нитридами, оксидами и боридами, показало, что неограниченные твердые растворы образуются, если  $\Delta d_e \leq \leq 32,5\%$  [236]. В табл. 10.22 приведены величины  $\Delta d_e$  для 105 псевдобинарных систем, образованных близким к стехиометрии карбидами, нитридами и оксидами со структурой типа *B1* (в системах с карбидом ванадия компонентом является карбид VC<sub>0,88</sub>). Судя по величинам  $\Delta d_e$ , неограниченная взаимная растворимость характерна для 72 систем, а в 33 должна наблюдаться ограниченная растворимость (табл. 10.22).

Еще одной величиной, непосредственно связанной с несмешиваемостью (распадом) в двойных (бинарных) твердофазных системах, является энергия упругой деформации. Изучение твердых растворов переходных металлов [237] показало, что энергия деформации максимальна для твердого раствора, состав которого соответствует вершине области несмешиваемости в твердом состоянии; температура вершины области несмешиваемости пропорциональна энергии упругой деформации. Таким образом, чем больше энергия упругой деформации, тем выше температура, при которой появляется область несмешиваемости. Зависимость энергии упругой деформации от состава твердого раствора  $A_{1-x}B_x$  имеет вид

$$E = 2x(1-x)(V_B - V_A)^2[(1-x)G_{\text{sh-A}}/V_A + xG_{\text{sh-B}}/V_B]/3, \quad (10.28)$$

где  $G_{\text{sh-A}}$ ,  $G_{\text{sh-B}}$  — модули сдвига компонентов А и В твердого раствора  $A_{1-x}B_x$ ;  $V_A$ ,  $V_B$  — молярные объемы компонентов А и В;  $x$  — относительное содержание компонента В в твердом растворе.

Относительное содержание  $x$  компонента В в твердом растворе, т.е. состав твердого раствора, соответствующий максимальной энергии упругой деформации  $E_{\text{max}}$  и вершине купола несмешиваемости, можно найти из условия  $dE/dx = 0$  по уравнению

$$3(G_{\text{sh-A}}/V_A - G_{\text{sh-B}}/V_B)x^2 - 2(G_{\text{sh-A}}/V_A - G_{\text{sh-B}}/V_B)x + G_{\text{sh-B}}/V_B = 0. \quad (10.29)$$

Подставив найденное значение  $x$  в формулу (10.28), получим величину максимальной энергии упругой деформации  $E_{\text{max}}$ . Таким образом, анализ энергии упругой деформации позволяет найти положение вершины купола несмешиваемости по концентрации  $x$  и оценить максимальную температуру  $T_{\text{max}}$ , при которой появляется область несмешиваемости.

Аналогичная взаимосвязь между энергией упругой деформации, с одной стороны, и положением вершины купола несмешиваемости, с другой стороны, существует в твердых растворах нестехиометрических соединений. Это было продемонстрировано в работе [238] на примере шести псевдобинарных карбидных систем (табл. 10.23). Проведенный в работе [238] расчет показал, что действительно имеется корреляция

Таблица 10.22. Относительная разность электронных плотностей  $\Delta d_e$  и взаимная растворимость соединений псевдобинарных систем [31, 236]

Система	$\Delta d_e, \%$	Система	$\Delta d_e, \%$	Система	$\Delta d_e, \%$
Неограниченная взаимная растворимость					
TiC–ZrC	21,6	TiC–ZrN	5,4	NbC–NbN	11,8
TiC–HfC	18,8	TiC–HfN	1,3	TaC–TiN	13,8
TiC–VC <sub>0,88</sub>	17,2	TiC–VN	29,6	TaC–ZrN	5,1
TiC–NbC	12,2	TiC–NbN	13,8	TaC–HfN	1,0
TiC–TaC	0,3	ZrC–TiN	32,3	TaC–VN	29,6
ZrC–HfC	3,4	ZrC–ZrN	20,6	TaC–NbN	14,0
ZrC–NbC	23,4	ZrC–HfN	17,2	TiC–TiO	15,3
ZrC–TaC	21,4	ZrC–ThN	19,1	TiC–VO	29,0
HfC–NbC	20,6	ZrC–NbN	32,4	HfC–TiO	31,3
HfC–TaC	18,1	HfC–TiN	29,9	VC <sub>0,88</sub> –TiO	2,3
VC <sub>0,88</sub> –NbC	15,4	HfC–ZrN	14,2	VC <sub>0,88</sub> –VO	14,1
VC <sub>0,88</sub> –TaC	17,5	HfC–HfN	17,8	NbC–TiO	13,3
NbC–TaC	2,5	HfC–ThN	21,9	NbC–VO	27,4
TiN–ZrN	18,2	HfC–NbN	30,0	TaC–TiO	15,5
TiN–HfN	14,7	ThC–ThN	17,3	TaC–VO	29,1
TiN–VN	18,5	VC <sub>0,88</sub> –TiN	4,2	TiN–TiO	1,9
TiN–NbN	0,2	VC <sub>0,88</sub> –ZrN	21,7	TiN–VO	17,7
ZrN–HfN	4,1	VC <sub>0,88</sub> –HfN	18,3	ZrN–TiO	19,8
ZrN–NbN	18,4	VC <sub>0,88</sub> –VN	14,9	HfN–TiO	16,4
HfN–VN	30,4	VC <sub>0,88</sub> –NbN	4,0	HfN–VO	29,8
HfN–NbN	14,9	NbC–TiN	7,5	VN–TiO	16,8
VN–NbN	18,3	NbC–ZrN	11,6	VN–VO	1,0
TiO–VO	16,1	NbC–HfN	3,5	NbN–TiO	1,7
TiC–TiN	13,6	NbC–VN	28,0	NbN–VO	17,5
Ограниченная взаимная растворимость					
TiC–ThC	47,6	HfN–ThN	35,8	TiC–ThN	36,6
ZrC–ThC	33,1	ThN–VN	55,4	ZrC–VN	44,8
ZrC–VC <sub>0,88</sub>	35,1	ThN–NbN	45,4	HfC–VN	42,7
HfC–ThC	35,4	ZrC–TiO	33,6	ThC–TiN	54,7
HfC–VC <sub>0,88</sub>	32,8	ZrC–VO	44,3	ThC–ZrN	44,7
ThC–VC <sub>0,88</sub>	56,5	HfC–VO	42,3	ThC–HfN	46,9
ThC–NbC	48,7	ThC–TiO	55,6	ThC–VN	63,0
ThC–TaC	47,0	ThC–VO	62,7	ThC–NbN	54,8
TiN–ThN	45,3	ZrN–VO	32,7	VC <sub>0,88</sub> –ThN	47,5
ZrN–ThN	33,1	ThN–TiO	46,4	NbC–ThN	38,0
ZrN–VN	33,3	ThN–VO	55,0	TaC–ThN	36,5

между величиной максимальной энергии упругой деформации и температурой появления области несмешиваемости в твердом состоянии. В системах с ограниченной растворимостью максимальная энергия деформации соответствует твердому раствору эвтектического состава (табл. 10.23). Таким образом, результаты расчета



Таблица 10.23. Максимальная энергия упругой деформации  $E_{\max}$  карбидных твердых растворов [31, 238]

Система А–В	Состав твердого раствора, соответствующий $E_{\max}$ (мол. % А)		Температура вершины области несмешиваемости или эвтектики (К)	$E_{\max}$ (кДж× моль <sup>-1</sup> )
	данные [239]	расчет [238]	[239]	
Неограниченные твердые растворы				
TiC–ZrC	59,0	54,3	2270	27,3
TiC–HfC	58,0	53,6	2130	20,1
VC <sub>0,88</sub> –NbC	57,0	53,9	1740	19,1
VC <sub>0,88</sub> –TaC	62,0	51,6	1610	18,7
Ограниченные твердые растворы				
VC <sub>0,88</sub> –ZrC	34,8	25,7	2820	49,0
VC <sub>0,88</sub> –HfC	26,5	26,3	2920	39,9

максимальной энергии упругой деформации находятся в хорошем качественном согласии с экспериментальными данными [239]. Аналогичные расчеты были проведены для 36 карбидных, нитридных и карбонитридных псевдобинарных систем [31, 238]. Сопоставление взаимной растворимости компонентов псевдобинарных систем с рассчитанными значениями максимальной энергии упругой деформации  $E_{\max}$  показало, что неограниченные твердые растворы образуются, если  $E_{\max} < 37,5$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$  (табл. 10.24).

Таблица 10.24. Максимальные энергии упругой деформации,  $E_{\max}$ , и соответствующие им составы карбидных, карбонитридных и нитридных твердых растворов

Система А–В	Состав (мол. %А)	$E_{\max}$ (кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ )	Система А–В	Состав (мол. %А)	$E_{\max}$ (кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ )
TiC–ZrC	54,3	27,3	HfC–TiN	48,3	27,4
TiC–HfC	53,6	20,1	HfC–ZrN	52,4	0,8
TiC–VC <sub>0,88</sub>	47,8	5,3	HfC–NbN	50,2	8,4
TiC–NbC	52,0	4,3	VC <sub>0,88</sub> –NbC	53,9	19,1
TiC–TaC	49,0	3,8	VC <sub>0,88</sub> –TaC	51,6	18,7
TiC–TiN	51,9	1,0	VC <sub>0,88</sub> –TiN	53,8	1,3
TiC–ZrN	55,9	11,3	VC <sub>0,88</sub> –ZrN	57,3	31,9
TiC–NbN	53,8	1,7	VC <sub>0,88</sub> –NbN	58,7	12,5
ZrC–HfC	49,4	0,5	NbC–TaC	47,6	0,1
ZrC–VC <sub>0,88</sub>	25,7	49,0	NbC–TiN	49,3	8,9
ZrC–NbC	47,7	9,4	NbC–ZrN	54,0	1,8
ZrC–TaC	45,5	12,0	NbC–NbN	51,9	0,4
ZrC–TiN	47,6	35,2	TaC–TiN	51,6	8,5
ZrC–ZrN	51,8	2,4	TaC–ZrN	56,1	2,7
ZrC–NbN	49,6	12,8	TaC–NbN	54,2	0,2
HfC–VC <sub>0,88</sub>	26,3	39,9	TiN–ZrN	54,1	17,0
HfC–NbC	48,3	5,5	TiN–NbN	52,2	4,9
HfC–TaC	45,8	7,2	ZrN–NbN	47,2	3,6

Влияние концентрации вакансий в нестехиометрических соединениях  $\text{MX}_y$  на взаимную растворимость этих соединений проанализировано А. И. Гусевым [240]. Было рассмотрено 105 псевдобинарных систем, образованных кубическими карбидами, нитридами и оксидами титана, циркония, гафния, тория, ванадия, ниобия и тантала. Для каждого нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  была определена зависимость электронной плотности  $d_e(y)$  от относительного содержания неметаллических атомов. Расчет показал, что неограниченная взаимная растворимость соединений  $\text{M}^{(1)}\text{X}_{y_1}^{(1)}$  и  $\text{M}^{(2)}\text{X}_{y_2}^{(2)}$  наблюдается, если отношение электронных плотностей лежит в интервале  $1,481 \geq d_e^{(1)}(y_1)/d_e^{(2)}(y_2) \geq 0,675$ .

### 10.4.2. Модель субрегулярных растворов

Наиболее полно выяснить вид фазовой диаграммы псевдобинарной системы можно с помощью ее расчета, если известны зависимости параметров, описывающих взаимодействие в системе, от состава и температуры. При описании растворов замещения для характеристики взаимодействия между замещаемыми компонентами часто используется энергия взаимного обмена (смещения)  $B$ . По физическому смыслу это хорошо известная в модели парного взаимодействия величина, равная превышению взаимной потенциальной энергии разноименных атомов над средней энергией одноименных (см. параграф 8.3).

Системы на основе нестехиометрических соединений не подчиняются моделям идеальных или регулярных растворов, поэтому для расчета их фазовых диаграмм А. И. Гусевым была предложена модель субрегулярных растворов, учитывающая зависимости энергий взаимного обмена в различных фазах от состава и температуры [241–246].

Атомное упорядочение в кристаллической решетке твердого тела является изобразительным процессом, поэтому для термодинамического анализа упорядочения обычно используют свободную энергию  $F$ . Действительно, для твердых тел давление  $p = 0$  и в этом случае внутренняя (конфигурационная) энергия  $E$  решетки совпадает с энтальпией  $H$  кристалла, так как  $H = E + pV = E$  ( $pV = 0$  при  $p = 0$ ), а изобарный потенциал (свободная энергия Гиббса  $G$ ) совпадает со свободной энергией  $F$ , так как  $G = F + pV = F$ . Для термодинамического анализа равновесий с учетом возможного изменения агрегатного состояния (например, плавления или кристаллизации) используют непосредственно свободную энергию Гиббса.

Рассмотрим модель субрегулярных растворов более подробно.

В общем случае свободную энергию Гиббса  $j$ -фазы в многокомпонентной системе можно записать в виде

$$\Delta G_j(\{x_i\}, T, p) = \sum_i x_i \Delta G_j(x_i = 1, T, p) + RT \sum_i x_i \ln x_i + G_j^e(\{x_i\}, T, p), \quad (10.30)$$

где  $x_i$  — концентрация  $i$ -компонента в  $j$ -фазе,  $\Delta G_j(x_i = 1, T, p)$  — свободные энергии компонентов системы,  $G_j^e(\{x_i\}, T, p)$  — избыточная свободная энергия смешения  $j$ -фазы. Если расчет фазовых диаграмм проводится для постоянного давления,  $p = \text{const}$ , то обозначение давления  $p$  для сокращения записи опускается и свободная энергия Гиббса  $j$ -фазы имеет вид

$$\Delta G_j(\{x_i\}, T) = \sum_i x_i \Delta G_j(x_i = 1, T) + RT \sum_i x_i \ln x_i + G_j^e(\{x_i\}, T), \quad (10.31)$$

где  $\Delta G_j(x_i = 1, T)$  — свободные энергии компонентов  $x_i$ ,  $G_j^e(\{x_i\}, T)$  — избыточная свободная энергия смешения  $j$ -фазы. Условия фазового равновесия инвариантны

Таблица 10.25. Период решетки  $a_{B1}$  (нм), молярный объем  $V$  ( $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ), энергия атомизации  $E^{\text{at}}$  (кДж  $\cdot \text{моль}^{-1}$ ), температура плавления  $T$  (К), теплота плавления  $\Delta H$  (кДж  $\cdot \text{моль}^{-1}$ ), модуль сдвига  $G_{\text{sh}}$  (ГПа), коэффициент термического расширения  $\alpha$  ( $\text{K}^{-1}$ ) и температурный коэффициент модуля сдвига  $\beta$  ( $\text{K}^{-1}$ ) некоторых карбидов и боридов титана

Соединение	$a_{B1}$ (нм)	$V \cdot 10^6$ ( $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ )	$E^{\text{at}}$ (кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$ )	$T$ (К)	$\Delta H$ (кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$ )	$G_{\text{sh}}$ (300) (ГПа)	$\alpha \cdot 10^6$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\beta \cdot 10^5$ ( $\text{K}^{-1}$ )
TiC	0,4328	12,207	1370	3340	80,2	198	9,0	8,0
ZrC	0,4698	15,609	1530	3690	87,5	178	7,0	10,0
HfC	0,4640	15,044	1510	4220	98,7	193	7,0	7,0
VC <sub>0,88</sub>	0,4166	10,887	1350	2970	75,7	197	8,2	12,0
NbC	0,4470	13,452	1570	3870	91,7	188	7,8	10,0
TaC	0,4456	13,318	1635	4270	93,5	220	7,4	8,0
B <sub>4</sub> C <sup>*1</sup>	$a = 0,563,$ $c = 1,214$	25,025 <sup>*2</sup>	3020	2720	104,6	190	7,5	6,0
TiB <sub>2</sub> <sup>*3</sup>	$a = 0,3025,$ $b = 0,3233$	15,424	1860	3500	92,2	230	5,0	6,0

\*1 Пространственная группа  $R\bar{3}m$ ,  $z = 9$ ;

\*2 приведенный молярный объем;

\*3 пространственная группа  $P6/mmm$ ,  $z = 1$ .

относительно добавления к свободной энергии смешения  $\Delta G_j^{\text{mix}} = G_j^e(\{x_i\}, T) + RT \sum_i x_i \ln x_i$  любой линейной функции от состава, поэтому фазовые равновесия можно описывать соотношением свободных энергий смешения фаз, находящихся в равновесии.

Отклонение системы от идеальности определяется величиной избыточной свободной энергии смешения  $G_j^e = B_j(\{x_i\}, T) \prod x_i^{(j)}$ , где  $B_j(\{x_i\}, T)$  — энергия взаимодействия в  $j$ -фазе, т.е. энергетический параметр, характеризующий взаимодействие компонентов в  $j$ -фазе и являющийся функцией состава и температуры. В двойной (бинарной) системе А–В под энергией взаимодействия понимается разность энергий парных взаимодействий разноименных ( $\varepsilon_{AB}$ ) и одноименных ( $\varepsilon_{AA}$  и  $\varepsilon_{BB}$ ) атомов, т.е. величина  $B = N_A[2\varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})]$ . В модели идеальных растворов энергия взаимодействия  $B_j = 0$ , поэтому избыточная свободная энергия смешения идеального раствора  $G_j^e$  равна нулю. В модели регулярных растворов энергия взаимодействия  $B_j = \text{const}$ , т.е. не равна нулю и является постоянной, не зависящей от температуры и состава величиной. В соответствии с этим в модели регулярных растворов избыточная энергия смешения двойного твердого раствора равна  $G_j^e = x_A x_B B_j$ . Наконец, в более сложной модели субрегулярных растворов энергия взаимодействия  $B_j$  зависит от температуры и состава твердого раствора, поэтому для двойного раствора избыточная свободная энергия смешения имеет вид  $G_j^e = x_A x_B B_j(x_A, x_B, T)$ .

Для расчета фазовых границ в модели субрегулярных растворов необходимо знать энергии взаимодействия всех фаз, находящихся в равновесии. Согласно работе [3], энергия взаимодействия жидкой фазы  $B_l = e_0 + e_p$  является суммой параметра электронного взаимодействия  $e_0$  и параметра внутреннего давления  $e_p$ ; энергия взаимодействия твердой фазы включает в себя, помимо параметров  $e_0$  и  $e_p$ , параметр электронного взаимодействия в твердой фазе  $e_1$  и параметр упругих искажений кристаллической решетки  $e_2$ , т.е.  $B_s = e_0 + e_p + e_1 + e_2$ . При расчете [3] параметра внутреннего давления для характеристики прочности сцепления атомов в конденсированных фазах простых веществ (элементов) использовали теплоту испарения (сублимации)  $\Delta H_s^\circ$ .

В модели субрегулярных растворов [243] при расчете параметров взаимодействия в псевдобинарных карбидных системах в качестве величины, характеризующей прочность межатомных связей, используется энергия (энтальпия) атомизации  $E^{\text{at}}$ , т.е. энергия, необходимая для разделения соединения на атомы и их удаления друг от друга на бесконечно большое расстояние (иначе говоря, энергия, затрачиваемая на перевод соединения из стандартного состояния в атомарный газ). Использовать при расчете фазовых диаграмм псевдобинарных карбидных систем энергию атомизации предложили авторы работы [247]. Для нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  энергия атомизации  $E^{\text{at}}(y) = \Delta H_{s, \text{M}}^\circ + y \Delta H_{s, \text{X}}^\circ - \Delta H_{f298}^\circ(y)$ , где  $\Delta H_s^\circ$  — теплоты испарения компонентов, а  $\Delta H_{f298}^\circ(y)$  — энтальпия образования соединения  $\text{MX}_y$ . Согласно работам [28, 245, 246], в этом случае параметр внутреннего давления  $e_p$  (с учетом изменения объема системы в зависимости от состава и температуры) можно представить как

$$e_p = \left[ \sum_{i=1}^n x_i V_i(T) \right] \times \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{E_i^{\text{at}}}{V_i(T)} - n \left[ \prod_{i=1}^n \frac{E_i^{\text{at}}}{V_i(T)} \right]^{1/n} \right\}. \quad (10.32)$$

Для двойной или псевдобинарной системы выражение (10.32) упрощается:

$$e_p = \left[ (1-x)V_1(T) + xV_2(T) \right] \times \left\{ \left[ \frac{E_1^{\text{at}}}{V_1(T)} \right]^{1/2} - \left[ \frac{E_2^{\text{at}}}{V_2(T)} \right]^{1/2} \right\}^2. \quad (10.32a)$$

Параметр внутреннего давления  $e_p$  в жидкой фазе связан с разницей в энергиях сцепления атомов в компонентах жидкого раствора и с разницей молярных (атомных — в случае элементов) объемов этих компонентов. Параметр  $e_p$  всегда положителен и характеризует степень несмешиваемости компонентов раствора в жидком состоянии.

Параметр электронного взаимодействия  $e_0$  для жидкой фазы имеет вид

$$e_0 = \left[ \sum_{i=1}^n x_i V_i(T) \right] \times \left\{ \prod_{i=1}^n \left[ \left( \frac{E_i^{\text{at}}}{V_i(T)} \right)^{1/2} - \left( \frac{\sum E_i^{\text{at}}}{\sum V_i(T)} \right)^{1/2} \right] \right\}^{2/n}. \quad (10.33)$$

Из выражения (10.33) ясно, что в двухкомпонентных системах (двойных или псевдобинарных) параметр  $e_0$  всегда отрицателен. Действительно, для двойной системы

$$e_0 = [(1-x)V_1(T) + xV_2(T)] \times \left\{ \left[ \frac{E_1^{\text{at}}}{V_1(T)} \right]^{1/2} - \left[ \frac{E_1^{\text{at}} + E_2^{\text{at}}}{V_1(T) + V_2(T)} \right]^{1/2} \right\} \times \\ \times \left\{ \left[ \frac{E_2^{\text{at}}}{V_2(T)} \right]^{1/2} - \left[ \frac{E_1^{\text{at}} + E_2^{\text{at}}}{V_1(T) + V_2(T)} \right]^{1/2} \right\}. \quad (10.33a)$$

Энергия взаимообмена твердой фазы включает, помимо параметров  $e_0$  и  $e_p$ , параметр электронного взаимодействия  $e_1$  и параметр упругих искажений  $e_2$ . В жидкости упругие искажения отсутствуют, поэтому величиной, непосредственно связанной с переходом твердое–жидкость, может быть только параметр  $e_1$ , отрицательный по знаку, как и параметр  $e_0$ . Параметры электронного взаимодействия  $e_0$  и  $e_1$  обусловлены перераспределением зарядов между разноименными атомами и их кулоновским взаимодействием. Параметр  $e_1$  рассчитывается по формуле

$$e_1 = -\frac{1}{C_n^2} \left[ \sum_{i=1}^n x_i V_i(T) \right] \left\{ \sum_{i,k>1}^{k=n, i=n-1} \left| \frac{\Delta H_i}{V_i(T)} - \frac{\Delta H_k}{V_k(T)} \right| \right\}. \quad (10.34)$$

Для двойной или псевдобинарной системы выражение (10.34) имеет вид

$$e_1 = -[(1-x)V_1(T) + xV_2(T)] \times \left| \frac{\Delta H_1}{V_1(T)} - \frac{\Delta H_2}{V_2(T)} \right|. \quad (10.34a)$$

Параметр упругих искажений кристаллической решетки  $e_2$  характеризует деформацию решетки твердого раствора и возникающие в ней напряжения, обусловленные разницей молярных объемов и модулей упругости компонентов твердого раствора. Параметр  $e_2$  вносит, как правило, наибольший положительный вклад в общую энергию системы и потому является ответственным за распад в твердом состоянии. Параметр  $e_2$  рассчитывается по формуле

$$e_2 = \frac{1}{3} \left[ \sum_{i=1}^n x_i \frac{G_{\text{sh}-i}(T)}{V_i(T)} \right] \times \left\{ \sum_{i=1}^n [V_i(T)]^2 - n \left[ \prod_{i=1}^n V_i(T) \right]^{2/n} \right\}. \quad (10.35)$$

Для двойной или псевдобинарной системы выражение (10.35) имеет вид

$$e_2 = \frac{1}{3} [V_1(T, p) - V_2(T, p)]^2 \times \\ \times \left\{ \frac{G_{\text{sh}-1}(T, p)}{V_1(T, p)} + x \left[ \frac{G_{\text{sh}-2}(T, p)}{V_2(T, p)} - \frac{G_{\text{sh}-1}(T, p)}{V_1(T, p)} \right] \right\}. \quad (10.35a)$$

В формулах (10.32)–(10.35)  $x_i$  — концентрация  $i$ -компонента (в молярных долях);  $n$  — число компонентов фазы;  $V_i(T) = V_i(300)[1 + 3\alpha_i(T - 300)]$  — молярный (для элементов — атомный) объем  $i$ -компонента при температуре  $T$ ;  $V_i(300)$  и  $\alpha_i$  — молярный объем  $i$ -компонента при 300 К и средний коэффициент термического линейного расширения  $i$ -компонента;  $E_i^{\text{at}}$  — энергия атомизации  $i$ -компонента (для элементов энергия атомизации совпадает с теплотой испарения);  $\Delta H_i$  — теплота плавления  $i$ -компонента;  $G_{\text{sh}-i}(T) = G_{\text{sh}-i}(300)[1 - \beta_i(T - 300)]$ ,  $G_{\text{sh}-i}(300)$  — модули сдвига  $i$ -компонента при температуре  $T$  и 300 К;  $\beta_i$  — средний температурный коэффициент модуля сдвига  $i$ -компонента.

Параметры электронного взаимодействия  $e_0$  и  $e_1$  отрицательны по знаку и описывают связующую часть энергии взаимодействия, а положительные параметры  $e_p$  и  $e_2$  описывают антисвязующую часть этой энергии. В зависимости от соотношения между связующими и антисвязующими параметрами энергия взаимодействия может быть положительной, нулевой (в случае идеальных растворов) или отрицательной. В свою очередь, разные по знаку и абсолютной величине энергии взаимодействия обуславливают разнообразные виды фазовых диаграмм — от фазовой диаграммы с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях до диаграмм с областями распада в жидком или твердом состояниях и до диаграмм с эвтектикой.

Условия равновесия фаз  $j_1$  и  $j_2$  определяются обычной системой уравнений вида

$$\partial \Delta G_{j_1} / \partial x_i = \partial \Delta G_{j_2} / \partial x_i, \quad (10.36)$$

записанных для всех компонентов этих фаз. Рассмотрим эти условия применительно к двухкомпонентной системе.

В модели субрегулярных растворов свободная энергия (10.31) для двухкомпонентной системы приобретает вид

$$\Delta G_j(x, T) = (1 - x_j)\Delta G_j(0, T) + x_j\Delta G_j(1, T) + RT[x_j \ln x_j + (1 - x_j) \ln(1 - x_j)] + G_j^e(x, T), \quad (10.37)$$

где  $x_j$  — содержание второго компонента в  $j$ -й фазе;  $\Delta G_j(0, T)$  и  $\Delta G_j(1, T)$  — свободные энергии исходных компонентов системы;  $G_j^e(x, T) = x_j(1 - x_j)B_j(x, T)$  — избыточная энергия смешения  $j$ -й фазы. В частном случае равновесия твердой и жидкой фаз, имеющих свободные энергии (10.37), условия равновесия (10.36) после ряда преобразований можно записать в виде уравнений для расчета положения ликвидуса и солидуса:

$$RT \ln(1 - x_1) + x_1^2 B_1(x_1, T) - x_1^2(1 - x_1) \partial B_1(x_1, T) / \partial x_1 = RT \ln(1 - x_s) + x_s^2 B_s(x_s, T) - x_s^2(1 - x_s) \partial B_s(x_s, T) / \partial x_s + \Delta H_1(T - T_1) / T_1, \quad (10.38a)$$

$$RT \ln x_1 + (1 - x_1)^2 B_1(x_1, T) + x_1(1 - x_1)^2 \partial B_1(x_1, T) / \partial x_1 = RT \ln x_s + (1 - x_s)^2 B_s(x_s, T) + x_s(1 - x_s)^2 \partial B_s(x_s, T) / \partial x_s + \Delta H_2(T - T_2) / T_2, \quad (10.38b)$$

где  $x_1$ ,  $x_s$  — содержание второго компонента в жидкой и твердой фазах;  $B_1$ ,  $B_s$  — энергии взаимодействия в жидкой и твердой фазах, соответственно.

При описании в субрегулярном приближении распада твердых растворов предполагается, что при диффузионном распаде переход от одной фазы к другой происходит как фазовый переход второго рода без скачка энтропии и образующиеся при распаде фазы с содержанием второго компонента  $x_1$  и  $x_2$  имеют равные энергии

взаимообмена  $B_1(x_1, T) = B_2(x_2, T) = B_s(x, T)$ . В этом случае система уравнений (10.38) преобразуется к следующему виду:

$$RT \ln(1 - x_1) + x_1^2 B_s - x_1^2(1 - x_1) \partial B_s / \partial x_1 = \\ = RT \ln(1 - x_2) + x_2^2 B_s - x_2^2(1 - x_2) \partial B_s / \partial x_2, \quad (10.39a)$$

$$RT \ln x_1 + (1 - x_1)^2 B_s + x_1(1 - x_1)^2 \partial B_s / \partial x_1 = \\ = RT \ln x_2 + (1 - x_2)^2 B_s + x_2(1 - x_2)^2 \partial B_s / \partial x_2. \quad (10.39b)$$

Авторы работ [248, 249] исследовали особенности описания распада бинарных твердых растворов с помощью модели субрегулярных растворов. Рассмотрим систему с концентрацией второго компонента в твердой фазе, равной  $x$ ; согласно [31, 241] в системах на основе нестехиометрических соединений энергия взаимодействия  $B(x_i) = B_0 + xB_1$ . С учетом этого в модели субрегулярных растворов избыточная свободная энергия смешения в твердой фазе имеет вид  $G_s^e = x(1 - x)(B_0 + xB_1)$ , а свободная энергия смешения твердой фазы  $G(x)$  равна

$$G(x) = x(1 - x)(B_0 + xB_1) + RT[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]. \quad (10.40)$$

Для теоретического анализа зависимости свободной энергии твердой фазы от значений параметров  $B_0$  и  $B_1$  более удобно использовать выражение (10.40) в виде

$$G^*(x) = x(1 - x)(b_0 + xb_1) + T_r[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)], \quad (10.41)$$

где  $G^*(x) = G(x)/RT^*$ ,  $b_0 = B_0/RT^*$ ,  $b_1 = B_1/RT^*$  и  $T_r = T/T^*$  — безразмерные величины.

На рис. 10.37 показано, как меняется концентрационная зависимость свободной энергии смешения  $G^*(x)$  твердой фазы при изменении температуры и фиксированных значениях параметров  $b_0$  и  $b_1$ . При достаточно высокой температуре ( $T_r > 0,6$ ) кривая свободной энергии имеет один минимум, что соответствует однофазному состоянию псевдобинарной системы, т. е. неограниченной взаимной растворимости компонентов. Появление на кривой  $G^*(x)$  при  $T_r < 0,6$  второго минимума означает, что в этой области температур происходит распад гомогенного твердого раствора на две разные по составу фазы. Как видно из рис. 10.37, в модели субрегулярных растворов ( $b_1 \neq 0$ ) зависимости  $G^*(x)$  асимметричны, тогда как в приближении регулярных растворов ( $b_1 \equiv 0$ ) кривые  $G^*(x)$  симметричны относительно  $x = 0,5$ . Симметричность зависимостей свободной энергии смешения  $G^*(x)$  обуславливает и симметричность границ области распада на фазовой диаграмме, что далеко от реальности и указывает на ограниченную применимость регулярного приближения.

Условия равновесия фаз 1 и 2, на которые распадается твердый раствор, определяются уравнением  $\partial G_1(x)/\partial x = \partial G_2(x)/\partial x$ . С учетом того, что  $B(x_i) = B_0 + xB_1$ , после стандартных преобразований этого уравнения или уравнений (10.39), условия равновесия можно записать следующим образом:

$$RT \ln(1 - x_1) + x_1^2(B_0 + x_1B_1) - x_1^2(1 - x_1)B_1 = \\ = RT \ln(1 - x_2) + x_2^2(B_0 + x_2B_1) - x_2^2(1 - x_2)B_1, \quad (10.42a)$$

$$RT \ln x_1 + (1 - x_1)^2(B_0 + x_1B_1) + x_1(1 - x_1)^2B_1 = \\ = RT \ln x_2 + (1 - x_2)^2(B_0 + x_2B_1) + x_2(1 - x_2)^2B_1, \quad (10.42b)$$



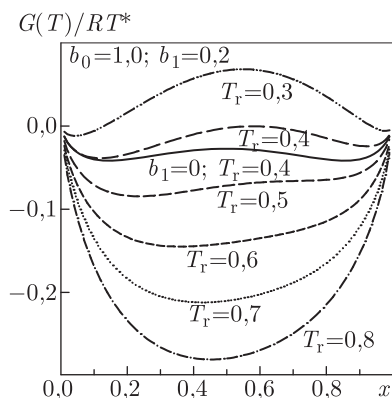


Рис. 10.37. Изотермы свободной энергии смешения  $G^*(x) = G(x)/(RT^*)$  твердой фазы бинарной системы в модели субрегулярных растворов при фиксированных значениях параметров  $b_0 = 1$  и  $b_1 = 0.2$ , построенные для температур  $T_r = T/T^*$  от 0,3 до 0,8. Для сравнения сплошной линией показана зависимость  $G^*(x)$ , рассчитанная при  $T_r = 0,4$  в приближении регулярных растворов ( $b_1 \equiv 0$ ) [249]

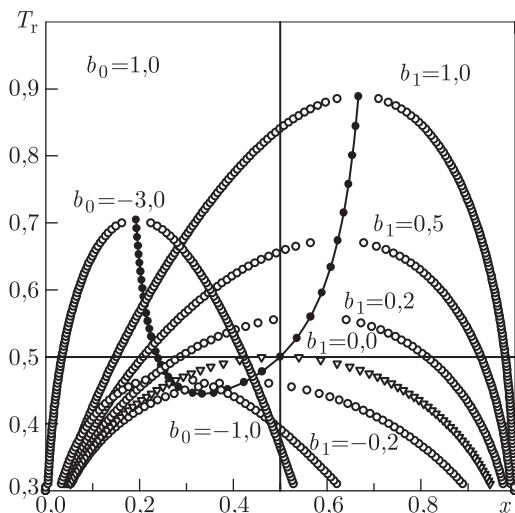


Рис. 10.38. Области распада на фазовой диаграмме бинарной системы при  $b_0 = 1$  и разных значениях параметра  $b_1$ ;  $\circ$  — положение областей распада;  $\bullet$  — смещение положения вершины купола распада при изменении  $b_0/b_1$  от  $-1/3$  до  $+1$  (или при  $-3 \leq b_1 \leq 1$  и  $b_0 = 1$ ); для сравнения показаны границы области распада, рассчитанные в регулярном приближении ( $\nabla$ ) при  $b_0 = 1$  и  $b_1 \equiv 0$  (или при  $b_0/b_1 \equiv 0$ ) [248, 249]

где  $x_1$  и  $x_2$  — содержание второго компонента в фазах 1 и 2, на которые распадается твердый раствор. Решение системы уравнений (10.42) дает положение границ области распада. Результаты модельного расчета при разных соотношениях параметров  $b_0$  и  $b_1$  показывают, что границы области распада асимметричны, а вершина купола распада смещена влево или вправо в зависимости от соотношения между  $b_0$  и  $b_1$  (рис. 10.38):  $x_{\max} < 0,5$ , если  $b_0/b_1 < 0$ , и  $x_{\max} > 0,5$ , если  $b_0/b_1 > 0$  ( $x_{\max}$  — состав раствора, соответствующий вершине купола распада).

Условиями критической смешиваемости являются равенства нулю второй и третьей производных свободной энергии смешения по составу,

$$\partial^2[G(x)]/\partial x^2 = 0, \quad \partial^3[G(x)]/\partial x^3 = 0, \quad (10.43)$$

откуда можно найти максимальную температуру распада твердого раствора, т. е. температуру несмешиваемости  $T_{\text{dec}}^{\max}$ , выше которой компоненты образуют неограниченные твердые растворы, а ниже которой появляется область несмешиваемости. Эти же уравнения позволяют определить состав твердого раствора  $x_{\max}$ , соответствующий вершине купола распада. Решая систему уравнений (10.43) с учетом формулы

(10.40), получаем

$$T_{\text{dec}}^{\text{max}} = 6B_1x_{\text{max}}^2(1 - x_{\text{max}})^2/[(2x_{\text{max}} - 1)R], \quad (10.44)$$

$$x_{\text{max}} = \frac{1}{9}\{4 - (B_0/B_1) \pm [7 + (B_0/B_1) + (B_0/B_1)^2]^{1/2}\}. \quad (10.45)$$

Физический смысл имеют те решения уравнений (10.44) и (10.45), для которых  $T_{\text{dec}}^{\text{max}} \geq 0$  и  $1 \geq x_{\text{max}} \geq 0$ . Из анализа уравнений (10.44) и (10.45) следует, что

$$T_{\text{dec}}^{\text{max}} \geq 0 \text{ при } \begin{cases} 0 \leq x_{\text{max}} < 0,5, B_1 < 0 \text{ и} \\ x_{\text{max}} = \frac{1}{9}\{4 - (B_0/B_1) - [7 + (B_0/B_1) + (B_0/B_1)^2]^{1/2}\}, \\ 0,5 < x_{\text{max}} \leq 1,0, B_1 > 0 \text{ и} \\ x_{\text{max}} = \frac{1}{9}\{4 - (B_0/B_1) + [7 + (B_0/B_1) + (B_0/B_1)^2]^{1/2}\}. \end{cases} \quad (10.46)$$

Анализ уравнения (10.45) показывает, что предельные значения  $x_{\text{max}}$ , равные 1 и 0, достигаются при  $B_0/B_1 = -2$  и  $B_0/B_1 = 1$ , соответственно (заметим, что  $B_0/B_1 \equiv b_0/b_1$ ). Предельным значениям  $x_{\text{max}} = 0$  (при  $B_1 < 0$ ) и  $x_{\text{max}} = 1$  (при  $B_1 > 0$ ) соответствует  $T_{\text{dec}}^{\text{max}} \equiv 0$ , т.е. вырождение области распада. При  $B_0/B_1 \rightarrow \pm\infty$  величина  $x_{\text{max}}$  асимптотически стремится к 0,5 (рис. 10.39). Ясно, что  $B_0/B_1 \rightarrow \pm\infty$  реализуется, если в пределе  $B_1 = 0$ , что эквивалентно регулярному приближению, для которого  $x_{\text{max}} \equiv 0,5$ . Таким образом, приближение регулярных растворов является частным случаем модели субрегулярных растворов, когда  $B_1 = 0$ .

Зависимость максимальной температуры распада твердого раствора  $T_{\text{r}}^{\text{max}} = T_{\text{dec}}^{\text{max}}/T^*$  от  $x_{\text{max}}$  показана на рис. 10.40. Эту зависимость можно разделить на три области.

Левая область соответствует отрицательным значениям параметров  $b_0 < 0$ ,  $b_1 < 0$  и  $b_0/b_1 > 0$  (на рис. 10.40 левая ветвь построена при  $b_0 = -1$  и  $b_1$ , меняющемся от  $-7$  до  $-1$ ). При  $b_0 < 0$ ,  $b_1 < 0$  и  $b_0/b_1 > 0$  величина  $x_{\text{max}}$  меняется в интервале от 0 до  $(4 - \sqrt{7})/9 \approx 0,150$ . Значение  $x_{\text{max}} = 0,150$  асимптотически достигается при  $b_0/b_1 \rightarrow 0$ , т.е. при  $b_0 = 0$ . Средняя ветвь зависимости  $T_{\text{r}}^{\text{max}}$  от  $x_{\text{max}}$  соответствует положительным значениям параметра  $b_0 > 0$ , тогда как параметр  $b_1$  может быть как положительным, так и отрицательным (на рис. 10.40 эта ветвь построена при  $b_0 = 1$  и  $b_1$ , меняющемся от  $-3$  до  $+3$ ). Анализ показывает, что при  $b_0 = \text{const} > 0$  и прочих равных условиях наименьшее значение  $T_{\text{dec}}^{\text{max}} = -8B_1/9R \equiv 4B_0/9R$  достигается, когда  $B_1 < 0$  и  $B_0/B_1 \equiv b_0/b_1 = -2$ , чему соответствует  $x_{\text{max}} = 1/3$ . Для средней ветви  $(4 - \sqrt{7})/9 < x_{\text{max}} < (4 + \sqrt{7})/9$ ; крайние значения  $x_{\text{max}}$ , равные 0,150 и  $(4 + \sqrt{7})/9 \approx 0,738$ , асимптотически достигаются, когда  $b_0 = 0$  и  $b_1 < 0$  или когда  $b_0 = 0$  и  $b_1 > 0$ . Наконец, правая ветвь зависимости  $T_{\text{r}}^{\text{max}}$  от  $x_{\text{max}}$  соответствует отрицательным значениям параметра  $b_0 < 0$  и положительным значениям параметра  $b_1 > 0$ , т.е.  $b_0/b_1 < 0$

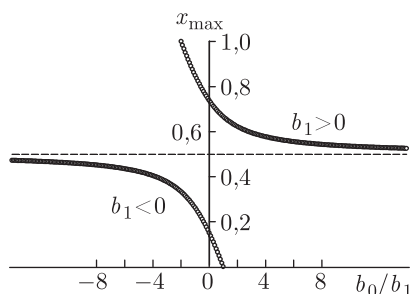


Рис. 10.39. Зависимость  $x_{\text{max}}$  (состав твердого раствора, соответствующий вершине купола распада) от отношения параметров  $b_0/b_1 \equiv B_0/B_1$ : верхняя ветвь соответствует положительному ( $b_1 > 0$ ), а нижняя ветвь — отрицательному ( $b_1 < 0$ ) значению параметра  $b_1$  [248]

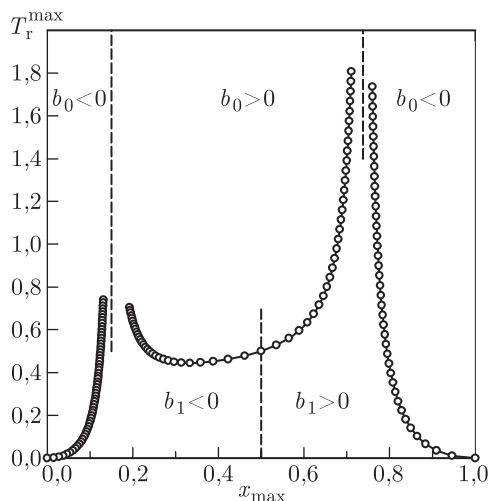


Рис. 10.40. Зависимость максимальной температуры распада твердого раствора  $T_r^{\max} = T_{\text{dec}}^{\max}/T^*$  от  $x_{\max}$ : левая ветвь соответствует  $b_0 < 0$  и  $b_1 < 0$ ,  $0 \leq x_{\max} < 0,150$ ; средняя ветвь соответствует положительным значениям  $b_0 > 0$ , параметр  $b_1$  может принимать любые положительные и отрицательные значения,  $0,150 < x_{\max} < 0,738$ ; правая ветвь соответствует  $b_0 < 0$ ,  $b_1 > 0$  и  $0,738 < x_{\max} \leq 1$  [248, 249]

(на рис. 10.40 правая ветвь построена при  $b_0 = -1$  и  $b_1$ , меняющемся от 4,5 до 0,5).

Элементы или соединения, образующие ту или иную фазу, могут иметь разную кристаллическую структуру. Это различие необходимо учитывать при расчете всех параметров взаимодействия с помощью приведения объемов. Для этого кристаллическая структура одного из компонентов, участвующих в рассматриваемом фазовом равновесии, выбирается в качестве базисной и параметры элементарных ячеек других компонентов приводятся к этой структуре. Приведение проводится так, чтобы площади поверхностей приведенной и неприведенной элементарных ячеек были одинаковы, а углы и отношения периодов приведенной ячейки были такими же, как в элементарной ячейке базисной структуры. С учетом этого вычисляются периоды и объем приведенной элементарной ячейки  $V_i^{\text{red.c.}}$ , а также приведенный молярный объем  $V_i^{\text{red}} = N_A V_i^{\text{red.c.}}/z$ , необходимый для расчета энергетических параметров  $e_p$ ,  $e_0$ ,  $e_1$  и  $e_2$  ( $z$  — число формульных единиц в элементарной ячейке). Если элементарная ячейка базисной структуры имеет углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и отношения периодов  $a/b = m$  и  $a/c = n$ , а площадь поверхности неприведенной элементарной ячейки равна  $S$ , то

$$a_{\text{red}} = [mnS/2(\sin \alpha + m \sin \beta + n \sin \gamma)]^{1/2} \quad (10.47)$$

и

$$V_i^{\text{red}} = \frac{N_A a_{\text{red}}^3}{mnz} \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}. \quad (10.48)$$

Выбор базисной кристаллической структуры является произвольным, так как приведение молярных объемов компонентов к любой одной и той же кристаллической структуре обеспечивает одинаковое соотношение между приведенными объемами  $V_i^{\text{red}}$ , т.е.  $V_1 : V_2^{\text{red}(1)} : \dots : V_n^{\text{red}(1)} = V_1^{\text{red}(2)} : V_2 : \dots : V_n^{\text{red}(2)} = \dots =$

$= V_1^{\text{red}(i)} : V_2^{\text{red}(i)} : \dots : V_i : \dots V_n^{\text{red}(i)}$ . Отсюда ясно, что абсолютная величина энергетических параметров взаимодействия и энергии взаимообмена не зависит от того, к какой именно кристаллической структуре приводятся молярные объемы компонентов фазы. Действительно, из (10.32)–(10.35) следует, что увеличение молярного объема одного компонента в  $k$  раз или уменьшение молярного объема другого компонента во столько же раз ведет к той же самой величине энергетического параметра  $e$ .

Описанная модель субрегулярных растворов использована в работах [241–244, 250–265] для определения параметров взаимодействия и энергий взаимообмена в 15 псевдобинарных карбидных системах, образованных карбидами титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала. Используемые для расчета данные по периоду решетки, энергии атомизации, теплоте и температуре плавления, коэффициенту термического расширения и модулю сдвига этих соединений, а также  $B_4C$  и  $TiB_2$  приведены в табл. 10.25.

Расчитанные параметры взаимодействия  $e(x, T)$  и энергии взаимообмена  $B(x, T)$  обсуждаемых псевдобинарных систем представлены полиномами  $B_0(T) + xB_1(T) = [a_0 + a_1T + a_2T^2 + x(c_0 + c_1T + c_2T^2)]$  (табл. 10.26).

Таблица 10.26. Коэффициенты полиномов  $[(a_0 + a_1T + a_2T^2) + x(c_0 + c_1T + c_2T^2)]$ , аппроксимирующих параметры взаимодействия и энергии взаимообмена в псевдобинарных карбидных и борокарбидных системах [31]

Параметр	$a_0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$a_1 \cdot 10^3$ , кДж·моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$a_2 \cdot 10^6$ , кДж·моль <sup>-1</sup> К <sup>-2</sup>	$c_0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$c_1 \cdot 10^3$ , кДж·моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$c_2 \cdot 10^6$ , кДж·моль <sup>-1</sup> К <sup>-2</sup>
1	2	3	4	5	6	7
TiC–ZrC						
$e_0$	– 1,489	0,126	– 0,005	– 0,418	0,047	– 0,003
$e_p$	6,022	– 0,514	0,020	1,692	– 0,191	0,010
$B_1$	4,533	– 0,388	0,015	1,274	– 0,144	0,007
$e_1$	– 11,895	0,415	– 0,008	– 3,342	0,209	– 0,007
$e_2$	64,580	– 6,856	0,173	– 18,994	1,426	– 0,063
$B_s$	57,218	– 6,828	0,180	– 21,062	1,491	– 0,063
TiC–HfC						
$e_0$	– 1,034	0,107	– 0,005	– 0,242	0,033	– 0,002
$e_p$	4,169	– 0,433	0,019	0,978	– 0,132	0,008
$B_1$	3,135	– 0,326	0,014	0,736	– 0,099	0,006
$e_1$	– 0,258	0,173	– 0,163	– 0,061	0,039	– 0,035
$e_2$	45,055	– 5,165	0,158	– 9,584	1,643	– 0,066
$B_s$	47,932	– 5,318	0,009	– 8,909	1,583	– 0,095
VC <sub>0,88</sub> –TiC						
$e_0$	– 0,786	– 0,038	0	– 0,094	– 0,007	0
$e_p$	3,149	0,152	– 0,002	0,379	0,027	0
$B_1$	2,363	0,114	– 0,002	0,285	0,020	0
$e_1$	– 4,120	– 0,174	0,004	– 0,496	– 0,032	0
$e_2$	10,663	– 0,485	– 0,084	– 1,209	0,387	0,037
$B_s$	8,906	– 0,545	– 0,082	– 1,420	0,375	0,037

Таблица 10.26 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
TiC–NbC						
$e_0$	– 0,126	– 0,025	– 0,001	– 0,013	– 0,002	0
$e_p$	0,506	0,099	0,002	0,052	0,008	0
$B_1$	0,380	0,074	0,001	0,039	0,006	0
$e_1$	– 2,923	– 0,303	0,007	– 0,301	– 0,019	0,001
$e_2$	8,714	– 1,121	0,043	– 1,170	0,034	– 0,003
$B_s$	6,171	– 1,350	0,051	– 1,432	0,021	– 0,002
TiC–TaC						
$e_0$	– 0,695	– 0,079	0	– 0,064	– 0,003	0
$e_p$	2,790	0,316	0,001	0,258	0,014	– 0,001
$B_1$	2,095	0,237	0,001	0,194	0,011	– 0,001
$e_1$	– 5,376	– 0,416	0,008	– 0,498	– 0,010	0,002
$e_2$	7,016	– 1,157	0,062	0,119	0,014	– 0,004
$B_s$	3,735	– 1,336	0,071	– 0,185	0,015	– 0,003
ZrC–HfC						
$e_0$	– 0,054	0	0	0,002	0	0
$e_p$	0,217	0	0	– 0,008	0	0
$B_1$	0,163	0	0	0,006	0	0
$e_1$	– 14,907	0	0	0,540	0	0
$e_2$	1,242	– 0,094	– 0,003	0,143	0,029	0,001
$B_s$	– 13,502	– 0,094	– 0,003	0,677	0,029	0,001
VC <sub>0,88</sub> –ZrC						
$e_0$	– 4,094	0,117	– 0,003	– 1,782	0,072	– 0,002
$e_p$	16,752	– 0,486	0,013	7,292	– 0,299	0,009
$B_1$	12,658	– 0,369	0,010	5,510	– 0,227	0,007
$e_1$	– 14,737	0,222	– 0,004	– 6,415	0,174	– 0,004
$e_2$	139,300	– 16,027	– 0,002	– 52,115	7,945	– 0,032
$B_s$	137,221	– 16,174	0,004	– 53,020	7,892	– 0,029
ZrC <sub>0,98</sub> –NbC <sub>1,00</sub>						
$e_0$	– 4,042	0,270	– 0,010	0,564	– 0,059	0,003
$e_p$	16,209	– 1,086	0,039	– 2,261	0,237	– 0,011
$B_1$	12,167	– 0,816	0,029	– 1,697	0,178	– 0,008
$e_1$	– 20,463	0,658	– 0,016	2,855	– 0,202	0,007
$e_2$	18,442	– 2,814	0,112	8,042	– 1,381	0,069
$B_s$	10,147	– 2,972	0,125	9,201	– 1,405	0,068
ZrC–TaC						
$e_0$	– 5,433	0,062	– 0,001	0,799	– 0,015	0
$e_p$	21,789	– 0,248	0,005	– 3,205	0,059	– 0,001
$B_1$	16,356	– 0,186	0,004	– 2,406	0,044	– 0,001
$e_1$	– 22,124	0,133	– 0,003	3,254	– 0,043	0,001
$e_2$	20,506	– 1,847	– 0,013	9,037	0,290	– 0,001
$B_s$	14,738	– 1,900	– 0,012	9,885	0,291	– 0,001

Таблица 10.26 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
VC <sub>0,88</sub> -HfC						
$e_0$	-3,367	0,108	-0,003	-1,291	0,058	-0,002
$e_p$	13,716	-0,455	0,012	5,258	-0,239	0,008
$B_1$	10,349	-0,337	0,009	3,967	-0,181	0,006
$e_1$	-4,350	0,260	-0,005	-1,668	0,121	-0,004
$e_2$	108,032	-12,674	0,029	-32,630	7,664	-0,034
$B_s$	114,031	-12,751	0,033	-30,331	7,604	-0,032
NbC-HfC						
$e_0$	-2,087	0,064	-0,002	-0,249	0,013	-0,001
$e_p$	8,360	-0,257	0,007	0,996	-0,053	0,002
$B_1$	6,273	-0,193	0,005	0,747	-0,040	0,001
$e_1$	-3,509	0,214	-0,004	-0,418	0,035	-0,001
$e_2$	12,242	-1,457	0,030	-1,110	0,476	-0,012
$B_s$	15,006	-1,436	0,031	-0,781	0,471	-0,012
HfC-TaC						
$e_0$	-4,247	0,054	-0,001	0,488	-0,011	0
$e_p$	17,012	-0,216	0,005	-1,957	0,043	-0,001
$B_1$	12,765	-0,162	0,004	-1,469	0,032	-0,001
$e_1$	-6,956	0,128	-0,003	0,800	-0,022	0,001
$e_2$	12,997	-0,859	-0,001	3,794	-0,432	0,001
$B_s$	18,806	-0,893	0	3,125	-0,422	0,001
VC <sub>0,88</sub> -NbC						
$e_0$	-0,301	0,012	0	-0,071	0,003	0
$e_p$	1,216	-0,048	0,001	0,287	-0,013	0
$B_1$	0,915	-0,036	0,001	0,216	-0,010	0
$e_1$	-1,512	0,090	-0,002	-0,357	0,024	0
$e_2$	40,964	-4,250	-0,057	-9,250	1,615	0,016
$B_s$	40,367	-4,196	-0,058	-9,661	1,629	0,016
VC <sub>0,88</sub> -TaC						
$e_0$	-0,010	0,004	0	-0,002	0,001	0
$e_p$	0,039	-0,017	0,002	0,008	-0,004	0
$B_1$	0,029	-0,013	0,002	0,006	-0,003	0
$e_1$	-0,678	-0,186	0,004	-0,146	-0,038	0,002
$e_2$	33,061	-3,958	0,005	-3,339	1,618	-0,008
$B_s$	33,312	-4,157	0,011	-3,479	1,577	-0,006
NbC-TaC						
$e_0$	-0,254	-0,012	0	0,002	0,001	0
$e_p$	1,015	0,050	-0,001	-0,009	-0,002	0
$B_1$	0,761	0,038	-0,001	-0,007	-0,001	0
$e_1$	-2,706	-0,115	0,003	0,026	0,004	0
$e_2$	0,080	0,014	-0,001	0,014	0,004	0
$B_s$	-1,865	-0,063	0,001	0,033	0,007	0

Таблица 10.26 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
TiC–TiB <sub>2</sub>						
$e_0$	–0,010	0,020	–0,011	–0,004	0,007	–0,004
$e_p$	0,040	–0,082	0,044	0,015	–0,028	0,015
$B_1$	0,030	–0,062	0,033	0,011	–0,021	0,011
$e_1$	–11,816	0,838	–0,020	–4,401	0,506	–0,023
$e_2$	104,886	–14,642	0,650	–16,630	5,041	–0,305
$B_s$	93,100	–13,866	0,644	–21,020	5,526	–0,317
B <sub>4</sub> C–TiB <sub>2</sub>						
$e_0$	0	0	0	0	0	0
$e_p$	0	0,001	0,002	0	0	0
$B_1$	0	0,001	0,002	0	0	0
$e_1$	–45,060	0,226	–0,003	17,300	–0,129	0,002
$e_2$	236,868	–11,900	–0,120	228,565	–12,187	–0,072
$B_s$	191,809	–11,673	–0,123	245,865	–12,316	–0,070

### 10.4.3. Фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем

Рассчитанные в работах [241–244, 248–265] фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем показаны на рис. 10.41, 10.42 и 10.43.

Монокарбиды титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала имеют одинаковую кристаллическую структуру  $B1$ , поэтому при расчете энергетических параметров операция приведения объемов не проводилась.

Расчет фазовых диаграмм подтвердил ограниченную растворимость в системах  $VC_{0,88}$ –ZrC и  $VC_{0,88}$ –HfC (рис. 10.41) и образование при повышенной температуре непрерывного ряда твердых растворов в системах TiC–HfC, TiC–ZrC,  $VC_{0,88}$ –TaC,  $VC_{0,88}$ –NbC (рис. 10.41), ZrC–TaC, ZrC–NbC, HfC–TaC, NbC–HfC,  $VC_{0,88}$ –TiC, TiC–NbC (рис. 10.42), TiC–TaC, ZrC–HfC, NbC–TaC (рис. 10.43). Рассчитанные положения фазовых границ неплохо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [239, 266] (см. рис. 10.41). Фазовые диаграммы девяти псевдобинарных карбидных систем (рис. 10.42 и 10.43) были рассчитаны в работах [241–244, 250] впервые.

Вид рассчитанных диаграмм состояния (рис. 10.41) согласуется с представлениями о постепенном переходе от непрерывных твердых растворов к системам с ограниченной растворимостью в твердом состоянии и эвтектикой. На характере взаимной растворимости заметно сказывается влияние размерного фактора: система  $VC_{0,88}$ –TaC близка к идеальной вследствие близости атомных радиусов взаимозаменяемых металлов, тогда как в системе  $VC_{0,88}$ –HfC наблюдается весьма малая ограниченная растворимость, связанная с большим различием атомных радиусов ванадия и гафния.

Анализ фазовых равновесий позволил установить наличие скрытых областей распада в твердом состоянии в системах TiC–ZrC, TiC–HfC,  $VC_{0,88}$ –NbC,  $VC_{0,88}$ –TaC (рис. 10.41), ZrC–TaC,  $ZrC_{0,82}$ – $NbC_{0,83}$ , HfC–TaC,  $VC_{0,88}$ –TiC, NbC–HfC, TiC–NbC (рис. 10.42); вершинам куполов распада в этих системах соответствуют температуры 2281, 2075, 1773, 1581, 1212, 910, 1161, 488, 821 и 316 К. Ранее [267] для некоторых псевдобинарных карбидных систем были оценены температуры  $T_{dec}$ , соответствующие вершинам скрытых областей распада в твердом состоянии; для оценки  $T_{dec}$



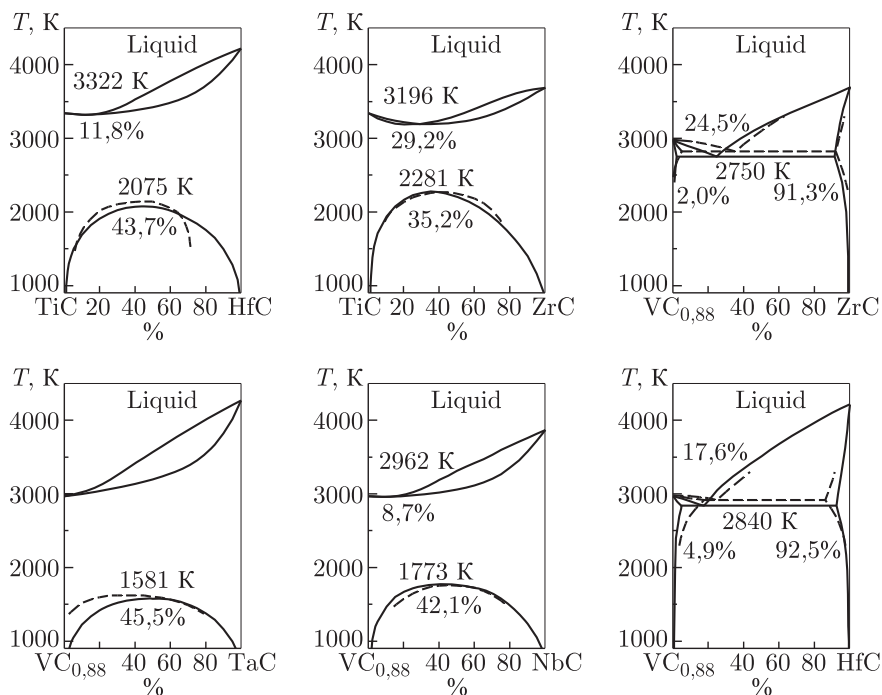


Рис. 10.41. Фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем TiC-HfC, TiC-ZrC, VC<sub>0,88</sub>-ZrC, VC<sub>0,88</sub>-TaC, VC<sub>0,88</sub>-NbC, VC<sub>0,88</sub>-HfC (сплошная линия — расчет [241, 244, 250]; пунктир — данные [239, 266]); концентрация в мол.%

твердых растворов, образованных стехиометрическими карбидами MC<sub>1,0</sub>, использовалось выражение, аналогичное соотношению для температуры распада двойных (бинарных) металлических сплавов. Согласно работе [267], для систем TiC-ZrC, TiC-HfC, TiC-NbC, ZrC-NbC, NbC-TaC температуры  $T_{\text{dec}}$  равны 2530, 2150, 1140, 1260 и 760 К. Результаты [241–244] и [267] по  $T_{\text{dec}}$  близки (в пределах ошибок расчета) для систем TiC-ZrC и TiC-HfC; для систем TiC-NbC, ZrC-NbC и NbC-TaC значения  $T_{\text{dec}}$  [267], по-видимому, завышены. Причиной этого мог быть учет только разности теплот образования карбидов [267], тогда как в работах [241–244] при расчете учитывали также молярные объемы карбидов и их изменение с температурой и ряд других характеристик.

В системах ZrC-HfC, NbC-TaC и TiC-TaC области распада отсутствуют и твердые растворы стабильны от 300 К вплоть до температур плавления (рис. 10.43).

Экспериментальные результаты [268–270] по изучению ближнего порядка в твердых растворах систем TiC-NbC, TiC-TaC, VC<sub>0,88</sub>-NbC методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей согласуются с рассчитанными фазовыми диаграммами этих систем. Согласно работам [268–270], твердые растворы Ti<sub>0,5</sub>Nb<sub>0,5</sub>C и Ti<sub>0,5</sub>Ta<sub>0,5</sub>C, закаленные от 2200 К, имеют отрицательный параметр ближнего порядка в первой координационной сфере металлической подрешетки ( $\alpha_1 = -0,06$ ), т. е. в этой области температур нет тенденции к распаду твердых растворов. Напротив, в твердых растворах V<sub>0,5</sub>Nb<sub>0,5</sub>C, закаленных от 2100 К, параметр  $\alpha_1$  положителен ( $\alpha_1 = 0,01$ ), что указывает на склонность этих твердых растворов к распаду. Действительно, из

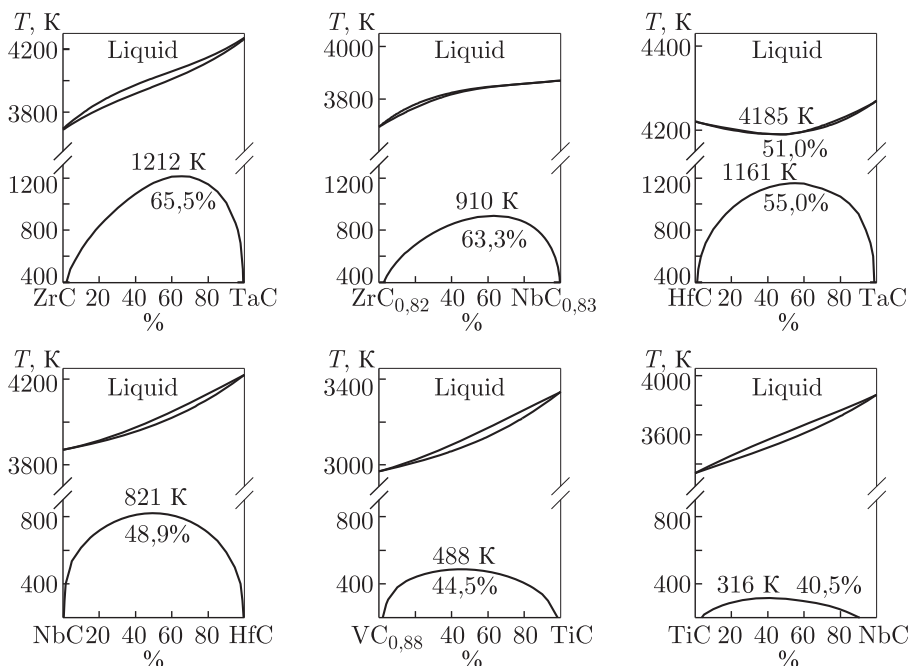


Рис. 10.42. Фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем ZrC-TaC, ZrC-NbC, HfC-TaC, NbC-HfC, VC<sub>0,88</sub>-TiC, TiC-NbC (расчет [241, 243, 244]); концентрация в мол.%

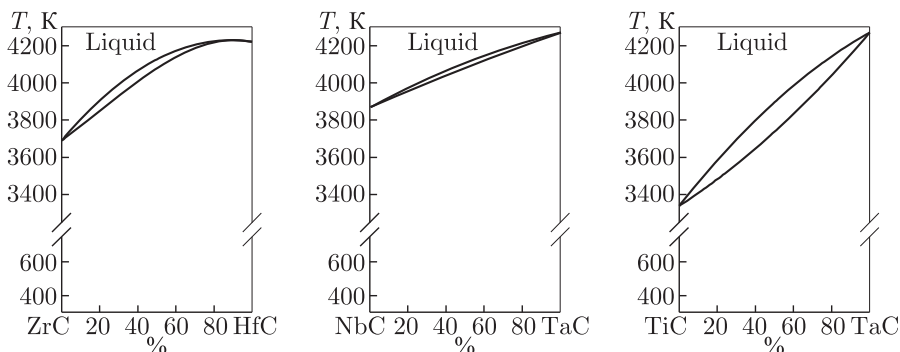


Рис. 10.43. Фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем ZrC-HfC, NbC-TaC, TiC-TaC с растворимостью, близкой к идеальной (расчет [241, 242, 244]); концентрация в мол.%

рассчитанной фазовой диаграммы системы VC<sub>0,88</sub>-NbC следует, что распад в ней начинается уже при 1773 K (рис. 10.41).

В экспериментальных исследованиях фазовых равновесий в системах ZrC-TaC и VC-NbC [271, 272] отмечено, что расчеты [242, 243, 250], выполненные в модели субрегулярных растворов, точно предсказывают вид фазовых диаграмм этих карбидных систем.

#### 10.4.4. Фазовые равновесия, твердофазный распад и поверхностная сегрегация в тройной системе Zr–Nb–C

Детальный анализ твердофазного распада в тройной карбидообразующей системе Zr–Nb–C выполнили С. В. Ремпель и А. И. Гусев [29, 30]. Рассмотрим эти результаты более подробно.

Экспериментальные исследования фазовых равновесий в тройной системе Zr–Nb–C при температурах 1973 [273] и 1773 К [274], а также теоретический анализ равновесий, возможных в этой системе при 1273 К [275], показали, что кубические карбиды циркония и ниобия с любым содержанием углерода образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Заметим, что кубический (со структурой  $B1$ ) карбид ниобия  $NbC_y$  имеет область гомогенности  $NbC_{0,70}$ – $NbC_{1,00}$ , а карбид циркония  $ZrC_y$  имеет область гомогенности  $ZrC_{0,60}$ – $ZrC_{0,98}$  [31]. Предположение об ограниченной взаимной растворимости карбидов ниобия и циркония при температуре ниже 1873 К высказано авторами [276]. В работе [277] определены температуры начала плавления сплавов, получены изотермические сечения поверхности солидуса системы Zr–Nb–C при содержании углерода от 0 до 68 ат. % и предложена схема пространственной диаграммы этой системы при  $T > 1273$  К. Каких-либо экспериментальных данных по фазовым равновесиям в системах Zr–Nb–C или  $ZrC_y$ – $NbC_y$  при температуре ниже 1273 К до 1999 года не было. Однако из теоретических расчетов [242, 243, 248, 249] фазовой диаграммы псевдобинарной системы  $ZrC_{1,0}$ – $NbC_{1,0}$ , образованной карбидами стехиометрического состава, следует, что в равновесных условиях в этой системе при  $T < 800$  К существует протяженная область распада. Авторы работ [248, 249] обнаружили, что после отжига гомогенных разбавленных твердых растворов  $(ZrC_{0,98})_{1-x}(NbC_{1,00})_x$ , содержащих 1 мол. %  $ZrC_{0,98}$ , на их поверхности выделяется карбид циркония (рис. 10.44). Отжиг проводили при температуре 2300 К с медленным понижением температуры до 1000 К. Это служит экспериментальным подтверждением распада карбидных твердых растворов.

Атомно-вакансионное упорядочение изучали только в нестехиометрических карбидах  $ZrC_y$  и  $NbC_y$  [31, 69, 174]. В частности, обнаружены моноклинная (пр. гр.  $C2/m$ ) упорядоченная фаза  $Nb_6C_5$  и упорядоченная фаза  $Zr_2C$  с кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) или тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) симметрией. Согласно данным [69, 174], упорядочение карбидов циркония и ниобия происходит при температуре ниже 1170 и 1300 К, соответственно.

При создании многокомпонентных материалов с тугоплавкими карбидами важно знать равновесные фазовые диаграммы карбидообразующих систем как при высоких температурах, когда равновесие достигается довольно быстро, так и при низких температурах, когда диффузионная подвижность атомов мала и полное равновесие недостижимо. Экспериментально построить фазовую диаграмму системы Zr–Nb–C от низких до высоких температур пока не удалось. В связи с этим авторы работ [29, 30] рассчитали равновесную фазовую диаграмму тройной системы Zr–Nb–C с учетом упорядочения нестехиометрических кубических (со структурой  $B1$ ) карбидов  $ZrC_y$  и  $NbC_y$  и скрытого твердофазного распада карбидных твердых растворов  $ZrC_y$ – $NbC_y$ . При расчете учитывались зависимости свойств карбидов  $ZrC_y$  и  $NbC_y$  от их состава (использованные данные по периоду решетки, энергии атомизации, теплоте и температуре плавления, коэффициенту термического расширения и модулю сдвига карбидов циркония и ниобия с разным содержанием углерода приведены в табл. 10.27). Расчеты поверхности ликвидуса системы Zr–Nb–C и скрытой области распада карбидных твердых растворов  $ZrC_y$ – $NbC_y$  были выполнены с помощью

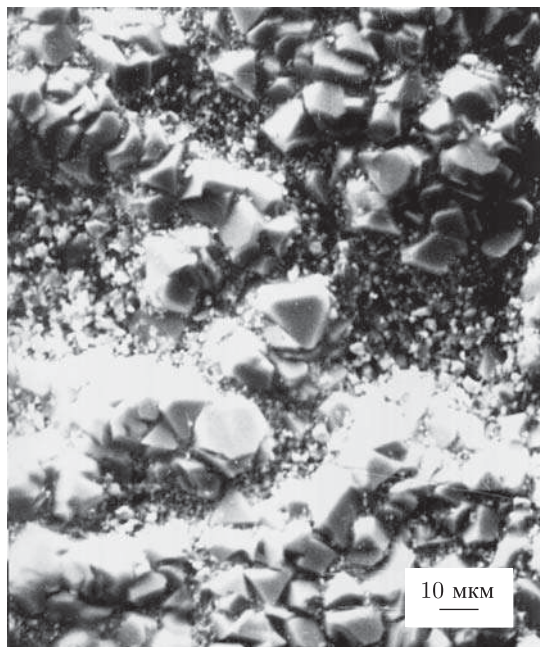


Рис. 10.44. Поверхность отожженного образца твердого раствора  $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$  ( $1 - x \leq 0,02$ ) с выделениями монокристаллов карбида циркония размером от 3 до 10 мкм (отдельные зерна карбида циркония имеют размер до 20 мкм) [248, 249]

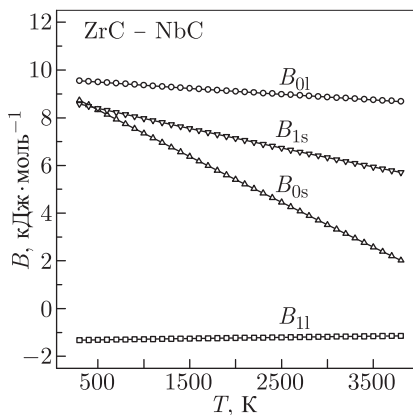


Рис. 10.45. Температурные зависимости параметров  $B_{0l}(T)$ ,  $B_{1l}(T)$ ,  $B_{0s}(T)$ ,  $B_{1s}(T)$  энергий взаимнообмена  $B_l$  и  $B_s$  в жидкой и твердой фазах псевдобинарной системы  $\text{ZrC}_{0,98}\text{-NbC}_{1,00}$

модели субрегулярных растворов [31, 241–243], описанной в п. 10.4.2. Параметры  $B_{0l}$ ,  $B_{1l}$ ,  $B_{0s}$  и  $B_{1s}$  энергий взаимнообмена  $B_l$  и  $B_s$  в жидкой и твердой фазах нескольких псевдобинарных сечений  $\text{ZrC}_y\text{-NbC}_{y'}$ , использованные для расчета поверхности ликвидуса и области распада, приведены в табл. 10.28 и 10.29.

На рис. 10.45 в качестве примера показаны температурные зависимости параметров  $B_{0l}(T)$ ,  $B_{1l}(T)$ ,  $B_{0s}(T)$  и  $B_{1s}(T)$  энергий взаимнообмена в жидкой и твердой фазах для сечения  $\text{ZrC}_{0,98}\text{-NbC}_{1,00}$ . Фазовая диаграмма двойной системы  $\text{Zr-Nb}$  построена с использованием экспериментальных [237, 278–280] и теоретических [281–283] данных. Фазовые диаграммы систем  $\text{Zr-C}$  и  $\text{Nb-C}$  рассчитаны с учетом упорядочения нестехиометрических карбидов  $\text{ZrC}_y$  и  $\text{NbC}_y$  методом функционала параметров порядка [21, 24, 31–34, 79].

Общий вид рассчитанной фазовой диаграммы системы  $\text{Zr-Nb-C}$  в интервале температур 300–3900 К приведен на рис. 10.46. На рис. 10.47 показана поверхность ликвидуса

Таблица 10.27. Период решетки  $a_{B1}$  (нм), молярный объем  $V$  ( $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ), энергия атомизации  $E^{\text{at}}$  ( $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), температура плавления  $T$  (К), теплота плавления  $\Delta H$  ( $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), модуль сдвига  $G_{\text{sh}}$  (ГПа), коэффициент термического расширения  $\alpha$  ( $\text{К}^{-1}$ ) и температурный коэффициент модуля сдвига  $\beta$  ( $\text{К}^{-1}$ ) карбидов циркония и ниобия

Карбид	$a_{B1}$	$V(300) \cdot 10^6$	$E^{\text{at}}$	$T$	$\Delta H$	$G_{\text{sh}}(300)$	$\alpha \times 10^6$	$\beta \times 10^4$
ZrC <sub>0,60</sub>	0,46980	15,609	1164	3460	82,00	140	7,1	1,0
ZrC <sub>0,70</sub>	0,46984	15,618	1256	3610	85,56	160	6,7	1,0
ZrC <sub>0,72</sub>	0,46992	15,625	1274	3635	86,15	161	6,6	1,0
ZrC <sub>0,75</sub>	0,47002	15,635	1300	3659	86,70	163	6,5	1,0
ZrC <sub>0,80</sub>	0,47011	15,644	1345	3690	87,50	166	6,3	1,0
ZrC <sub>0,82</sub>	0,47011	15,644	1362	3694	87,50	167	6,2	1,0
ZrC <sub>0,85</sub>	0,47012	15,645	1388	3690	87,50	169	6,1	1,0
ZrC <sub>0,90</sub>	0,47004	15,637	1431	3628	86,00	172	6,2	1,0
ZrC <sub>0,95</sub>	0,46987	15,620	1474	3600	85,30	175	6,7	1,0
ZrC <sub>0,98</sub>	0,46967	15,600	1499	3506	83,09	178	7,2	1,0
NbC <sub>0,70</sub>	0,44273	13,067	1335	3740	88,84	148	9,1	1,0
NbC <sub>0,72</sub>	0,44304	13,094	1351	3775	89,47	154	8,9	1,0
NbC <sub>0,75</sub>	0,44350	13,135	1376	3817	90,50	163	8,7	1,0
NbC <sub>0,80</sub>	0,44442	13,217	1416	3850	91,60	177	8,4	1,0
NbC <sub>0,82</sub>	0,44500	13,629	1432	3870	91,70	182	8,3	1,0
NbC <sub>0,83</sub>	0,44509	13,277	1434	3870	91,70	182	8,3	1,0
NbC <sub>0,85</sub>	0,44575	13,360	1456	3869	91,70	189	8,2	1,0
NbC <sub>0,90</sub>	0,44624	13,380	1495	3837	90,90	201	8,5	1,0
NbC <sub>0,95</sub>	0,44669	13,421	1534	3800	90,10	211	8,9	1,0
NbC <sub>1,00</sub>	0,44699	13,448	1572	3760	89,10	220	9,3	1,0

тройной системы Zr–Nb–C. Кривые двойных эвтектик, выходящие из инвариантных точек двойных систем, делят поверхность ликвидуса на четыре поля. Каждое поле соответствует первоначальному выделению одной из следующих фаз: углерода C, кубической карбидной фазы  $\text{MC}_y$  ( $\text{M} = \text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x$ ), гексагональной карбидной фазы  $\text{Nb}_2\text{C}_y$  и объемноцентрированной кубической металлической фазы  $\text{M} = \text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x$ . Две кривые, выходящие из инвариантных точек системы Nb–C и соответствующие перитектической  $p_1$  ( $L + \text{NbC}_y \rightleftharpoons \text{Nb}_2\text{C}_y$ ) и эвтектической  $e_2$  ( $L \rightleftharpoons \text{Nb} + \text{Nb}_2\text{C}_y$ ) реакциям, соединяются с кривой, выходящей из инвариантной точки системы Zr–C и соответствующей эвтектической реакции  $e_4$  ( $L \rightleftharpoons \beta\text{-Zr} + \text{ZrC}_y$ ). Это приводит к эвтектической реакции  $E$  ( $L \rightleftharpoons \text{M} + \text{Nb}_2\text{C}_y + \text{MC}_y$ , где  $\text{M} = \text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x$ ) с температурой 2503 К (рис. 10.47); иначе говоря, в точке тройной эвтектики  $E$  в равновесии с расплавом  $L$  находятся металлический твердый раствор  $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x$ , карбидный твердый раствор  $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{C}_y$  и низкий гексагональный карбид ниобия  $\text{Nb}_2\text{C}_y$ . Кривая, выходящая из точки  $e_4$ , проходит через минимум с температурой 1995 К, расположенный вблизи азеотропного минимума ( $T = 2013$  К) кривой ликвидуса двойной системы Zr–Nb, а затем через слабый максимум с  $T = 2520$  К, расположенный вблизи эвтектического состава  $E$  (см. рис. 10.47).

На рис. 10.48 показаны политермические псевдобинарные сечения  $\text{ZrC}_{0,60}\text{--NbC}_{0,70}$ ,  $\text{ZrC}_{0,82}\text{--NbC}_{0,83}$  и  $\text{ZrC}_{0,98}\text{--NbC}_{1,00}$  тройной системы Zr–Nb–C. Второе сечение проходит через конгруэнтно плавящиеся карбиды  $\text{ZrC}_{0,82}$  и  $\text{NbC}_{0,83}$ , первое и третье сечения ограничивают область гомогенности кубических карбидных твердых растворов  $(\text{ZrC}_y)_{1-x}(\text{NbC}_y)_x$  при температуре 300–1500 К. Видно, что

Таблица 10.28. Параметры  $B_{01}$  и  $B_{11}$  энергии взаимной обмена  $B_1 = B_{01} + xB_{11}$  жидкой фазы для некоторых псевдобинарных сечений карбидных твердых растворов  $(\text{ZrC}_y)_{1-x}(\text{NbC}_y)_x$

Псевдобинарное сечение	$B_{01}$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	$B_{11}$ , кДж · моль <sup>-1</sup>
$\text{ZrC}_{0,60}-\text{NbC}_{0,70}$	$25,413 - 1,052 \cdot 10^{-3}T + 0,032 \cdot 10^{-6}T^2$	$-4,140 + 0,298 \cdot 10^{-3}T - 0,011 \cdot 10^{-6}T^2$
$\text{ZrC}_{0,70}-\text{NbC}_{0,70}$	$15,530 - 0,985 \cdot 10^{-3}T + 0,034 \cdot 10^{-6}T^2$	$-2,563 + 0,254 \cdot 10^{-3}T - 0,011 \cdot 10^{-6}T^2$
$\text{ZrC}_{0,72}-\text{NbC}_{0,72}$	$15,201 - 0,939 \cdot 10^{-3}T + 0,031 \cdot 10^{-6}T^2$	$-2,487 + 0,239 \cdot 10^{-3}T - 0,011 \cdot 10^{-6}T^2$
$\text{ZrC}_{0,75}-\text{NbC}_{0,75}$	$14,903 - 0,897 \cdot 10^{-3}T + 0,029 \cdot 10^{-6}T^2$	$-2,407 + 0,226 \cdot 10^{-3}T - 0,010 \cdot 10^{-6}T^2$
$\text{ZrC}_{0,80}-\text{NbC}_{0,80}$	$13,903 - 0,836 \cdot 10^{-3}T + 0,027 \cdot 10^{-6}T^2$	$-2,178 + 0,203 \cdot 10^{-3}T - 0,009 \cdot 10^{-6}T^2$
$\text{ZrC}_{0,82}-\text{NbC}_{0,83}$	$13,488 - 0,827 \cdot 10^{-3}T + 0,027 \cdot 10^{-6}T^2$	$-2,061 + 0,197 \cdot 10^{-3}T - 0,008 \cdot 10^{-6}T^2$
$\text{ZrC}_{0,85}-\text{NbC}_{0,85}$	$12,464 - 0,798 \cdot 10^{-3}T + 0,026 \cdot 10^{-6}T^2$	$-1,840 + 0,183 \cdot 10^{-3}T - 0,008 \cdot 10^{-6}T^2$
$\text{ZrC}_{0,90}-\text{NbC}_{0,90}$	$12,092 - 0,871 \cdot 10^{-3}T + 0,030 \cdot 10^{-6}T^2$	$-1,766 + 0,196 \cdot 10^{-3}T - 0,009 \cdot 10^{-6}T^2$
$\text{ZrC}_{0,95}-\text{NbC}_{0,95}$	$11,429 - 0,818 \cdot 10^{-3}T + 0,029 \cdot 10^{-6}T^2$	$-1,627 + 0,179 \cdot 10^{-3}T - 0,009 \cdot 10^{-6}T^2$
$\text{ZrC}_{0,98}-\text{NbC}_{1,00}$	$12,167 - 0,816 \cdot 10^{-3}T + 0,029 \cdot 10^{-6}T^2$	$-1,697 + 0,178 \cdot 10^{-3}T - 0,008 \cdot 10^{-6}T^2$

Таблица 10.29. Параметры  $B_{0s}$  и  $B_{1s}$  энергии взаимной обмена  $B_s = B_{0s} + xB_{1s}$  твердой фазы для некоторых псевдобинарных сечений карбидных твердых растворов  $(ZrC_y)_{1-x}(NbC_y)_x$

Псевдобинарное сечение	$B_{0s}$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	$B_{1s}$ , кДж · моль <sup>-1</sup>
ZrC <sub>0,60</sub> -NbC <sub>0,70</sub>	$21,274 - 3,121 \cdot 10^{-3}T + 0,102 \cdot 10^{-6}T^2$	$4,944 - 0,778 \cdot 10^{-3}T + 0,036 \cdot 10^{-6}T^2$
ZrC <sub>0,70</sub> -NbC <sub>0,70</sub>	$18,161 - 3,684 \cdot 10^{-3}T + 0,147 \cdot 10^{-6}T^2$	$3,342 - 0,540 \cdot 10^{-3}T + 0,034 \cdot 10^{-6}T^2$
ZrC <sub>0,72</sub> -NbC <sub>0,72</sub>	$17,367 - 3,583 \cdot 10^{-3}T + 0,139 \cdot 10^{-6}T^2$	$4,222 - 0,655 \cdot 10^{-3}T + 0,037 \cdot 10^{-6}T^2$
ZrC <sub>0,75</sub> -NbC <sub>0,75</sub>	$16,359 - 3,484 \cdot 10^{-3}T + 0,132 \cdot 10^{-6}T^2$	$5,390 - 0,808 \cdot 10^{-3}T + 0,042 \cdot 10^{-6}T^2$
ZrC <sub>0,80</sub> -NbC <sub>0,80</sub>	$14,547 - 3,314 \cdot 10^{-3}T + 0,125 \cdot 10^{-6}T^2$	$6,882 - 1,014 \cdot 10^{-3}T + 0,049 \cdot 10^{-6}T^2$
ZrC <sub>0,82</sub> -NbC <sub>0,83</sub>	$13,580 - 3,220 \cdot 10^{-3}T + 0,126 \cdot 10^{-6}T^2$	$7,077 - 1,056 \cdot 10^{-3}T + 0,051 \cdot 10^{-6}T^2$
ZrC <sub>0,85</sub> -NbC <sub>0,85</sub>	$12,052 - 3,084 \cdot 10^{-3}T + 0,126 \cdot 10^{-6}T^2$	$7,259 - 1,100 \cdot 10^{-3}T + 0,054 \cdot 10^{-6}T^2$
ZrC <sub>0,90</sub> -NbC <sub>0,90</sub>	$11,228 - 3,232 \cdot 10^{-3}T + 0,145 \cdot 10^{-6}T^2$	$8,432 - 1,341 \cdot 10^{-3}T + 0,069 \cdot 10^{-6}T^2$
ZrC <sub>0,95</sub> -NbC <sub>0,95</sub>	$10,584 - 3,066 \cdot 10^{-3}T + 0,134 \cdot 10^{-6}T^2$	$8,865 - 1,387 \cdot 10^{-3}T + 0,069 \cdot 10^{-6}T^2$
ZrC <sub>0,98</sub> -NbC <sub>1,00</sub>	$10,147 - 2,972 \cdot 10^{-3}T + 0,125 \cdot 10^{-6}T^2$	$9,201 - 1,405 \cdot 10^{-3}T + 0,068 \cdot 10^{-6}T^2$



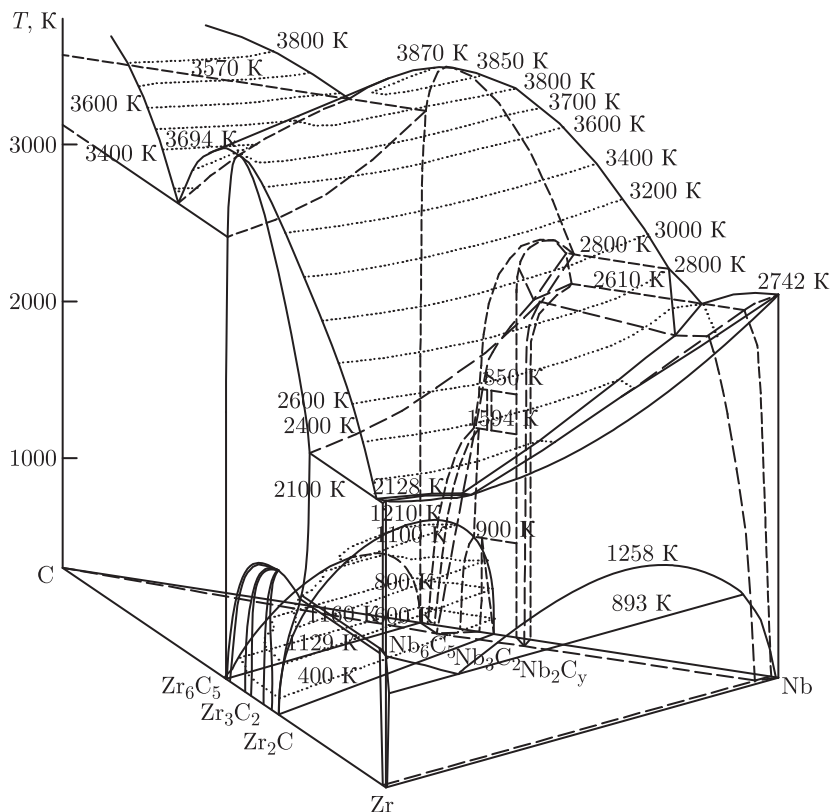


Рис. 10.46. Пространственная фазовая диаграмма тройной системы Zr–Nb–C в интервале температур от 300 до 3900 К и изотермические сечения поверхностей ликвидуса и твердофазной области распада [29, 30]:  $Zr_2C$ ,  $Zr_3C_2$  и  $Zr_6C_5$  — упорядоченные фазы карбида циркония  $ZrC_y$ ;  $Nb_3C_2$  и  $Nb_6C_5$  — упорядоченные фазы карбида ниобия  $NbC_y$ ;  $Nb_2C_y$  — низший гексагональный карбид ниобия

температура разрыва смешиваемости  $T_{dec}^{max}$  растет при уменьшении содержания углерода в карбидном твердом растворе и достигает максимальной величины 1210 К для твердых растворов  $(ZrC_{0,60})_{1-x}(NbC_{0,70})_x$  с  $x = 0,572$ , соответствующих нижней границе области гомогенности кубической карбидной фазы.

Таким образом, проведенный расчет показал, что при  $T > 1200$  К карбиды циркония  $ZrC_y$  и ниобия  $NbC_y$  с любым содержанием углерода в пределах областей гомогенности кубических фаз образуют непрерывный ряд твердых растворов, однако при меньшей температуре в этой системе существует скрытая область распада в твердом состоянии. Изотермические сечения поверхности области распада показаны на рис. 10.49. Температура разрыва смешиваемости  $T_{dec}^{max}$  твердых растворов растет от 844 К для сечения  $ZrC_{0,98}$ – $NbC_{1,00}$  до 1210 К для сечения  $ZrC_{0,60}$ – $NbC_{0,70}$  (при содержании 57,2 мол.% карбида  $NbC_{0,70}$ ). Асимметричность области распада и смещение ее вершины в сечениях  $ZrC_y$ – $NbC_y$  в сторону карбида ниобия  $NbC_y$  (66,9 мол.%  $NbC_{1,0}$  для сечения  $ZrC_{0,98}$ – $NbC_{1,0}$  и 56,3 мол.%  $NbC_{0,70}$  для сечения  $ZrC_{0,70}$ – $NbC_{0,70}$ ) означают, что при температуре  $T < T_{dec}$  растворимость  $ZrC_y$  в карбиде ниобия в несколько раз меньше, чем растворимость  $NbC_y$  в карбиде циркония

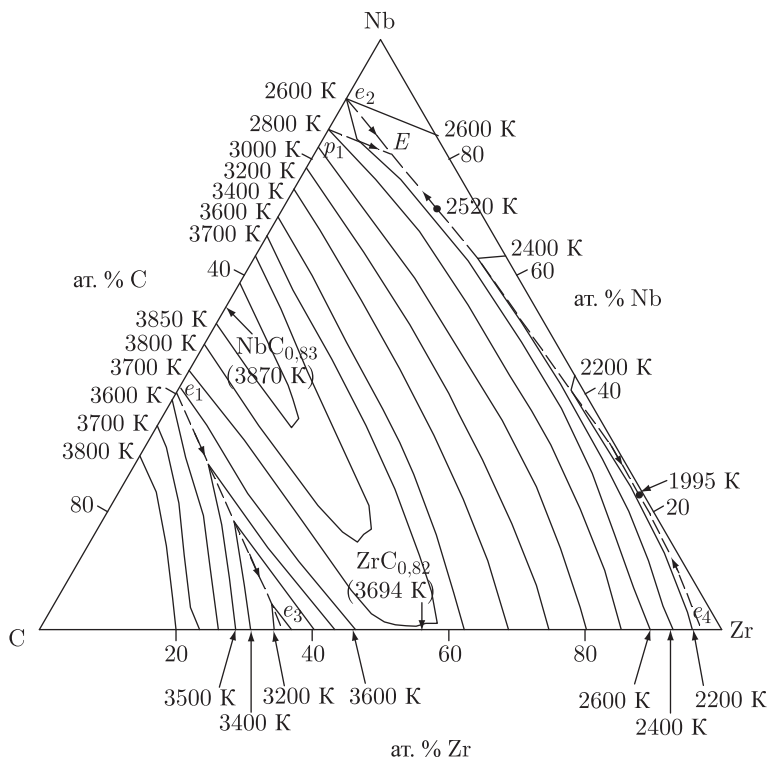


Рис. 10.47. Поверхность ликвидуса тройной системы Zr–Nb–C [30]: эвтектика  $E$  ( $L \Leftrightarrow M + Nb_2C_y + MC_y$  ( $M = Zr_{1-x}Nb_x$ )) имеет температуру 2503 K; температура перитектики  $p_1$  ( $L + NbC_y \Leftrightarrow Nb_2C_y$ ) равна 2800 K; температуры эвтектик  $e_1$  ( $L \Leftrightarrow NbC_y + C$ ),  $e_2$  ( $L \Leftrightarrow Nb + Nb_2C_y$ ),  $e_3$  ( $L \Leftrightarrow ZrC_y + C$ ) и  $e_4$  ( $L \Leftrightarrow \beta\text{-Zr} + ZrC_y$ ) равны 3570, 2610, 3125 и 2100 K, соответственно.

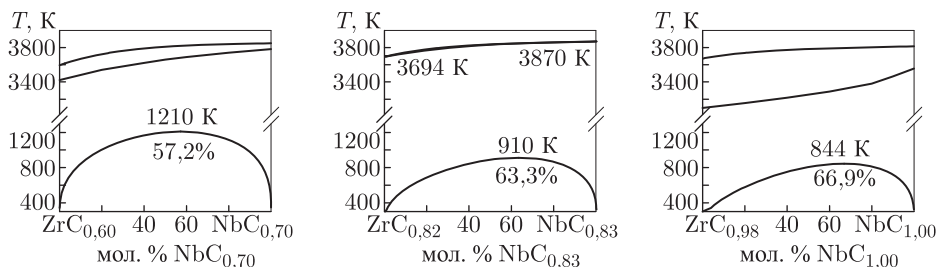


Рис. 10.48. Политермические псевдобинарные сечения  $ZrC_{0,60}\text{--}NbC_{0,70}$ ,  $ZrC_{0,82}\text{--}NbC_{0,83}$  и  $ZrC_{0,98}\text{--}NbC_{1,00}$  тройной системы Zr–Nb–C [30]

$ZrC_y$ . Это совпадает с выводами работы [276], в которой отмечено, что в системе  $ZrC\text{--}NbC$  растворителем является именно карбид ниобия.

Согласно экспериментальным [237, 278–281] и теоретическим [281–283] данным, двойная система Zr–Nb характеризуется неограниченной взаимной растворимостью  $\beta\text{-Zr}$  и  $\beta\text{-Nb}$  при температуре выше 1260 K, тогда как при  $T < 1260$  K возникает

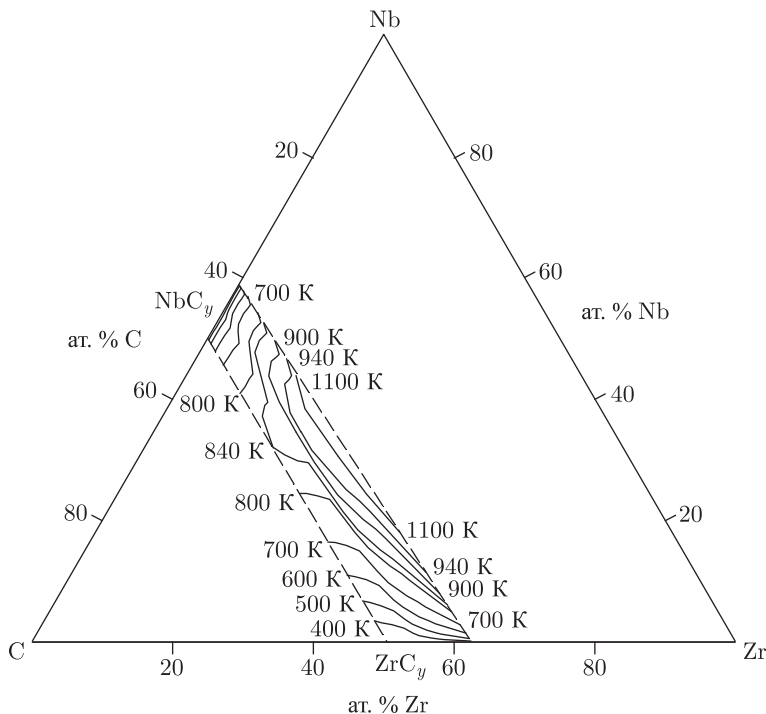


Рис. 10.49. Положение карбидных твердых растворов  $Zr_{1-x}Nb_xC_y$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ ,  $0,6 \leq y \leq 1,0$ ) со структурой  $B1$  в тройной системе  $Zr-Nb-C$  и изотермические сечения поверхности скрытой области распада твердых растворов  $Zr_{1-x}Nb_xC_y$  [30]

разрыв смешиваемости и появляется скрытая область распада. Ширина области распада очень велика и уже при 770 K ее границам соответствуют твердые растворы  $Zr_{1-x}Nb_x$ , содержащие 1 и 95 ат. % Nb. С учетом этого можно полагать, что распад карбидных твердых растворов  $Zr_{1-x}Nb_xC_y$  генетически связан с распадом металлических твердых растворов  $Zr_{1-x}Nb_x$ .

С целью экспериментального обнаружения области распада были изучены разбавленные твердые растворы  $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$  с  $0,001 \leq (1-x) \leq 0,05$  [30]. Предварительное рентгеновское исследование обнаружило, что рост содержания карбида циркония приводит к увеличению периода решеток твердых растворов с небольшим положительным отклонением от линейной зависимости. Разбавленные твердые растворы содержали только одну кубическую фазу со структурой  $B1$ ; период решетки,  $a_{B1} = (0,4467 \pm 0,00005)$  нм, в пределах ошибки измерений совпадал с периодом близкого к стехиометрии карбида ниобия  $NbC_{0,95}$  [31]. После отжига при температуре 2300 K в вакууме  $10^{-3}$  Па образцы разбавленных твердых растворов медленно охлаждали до 300 K со скоростью 100 K час<sup>-1</sup>. Рентгеновское исследование поверхности отожженных образцов показало, что после отжига наряду с линиями «ниобиевой» фазы (фаза с преимущественным содержанием карбида ниобия, по составу близкая к исходному твердому раствору) с периодом  $a_{B1} = 0,4464$  нм появляются линии другой фазы со структурой  $B1$ , имеющей период кубической решетки  $a_{B1} = 0,469$  нм, что соответствует наиболее близкому к стехиометрии карбиду циркония  $ZrC_{0,98}$  [31]. Интенсивность дифракционных отражений появившейся новой фазы

примерно в 5 раз больше, чем интенсивность линий «ниобиевой» фазы. Судя по изменению периода решетки «ниобиевой» фазы после отжига и по величине периода появившейся фазы, содержание карбида ниобия в исходном твердом растворе составляет  $\sim 98,7$  мол.%, а второй фазы — не более 1,3 мол.%. Электронная микроскопия поверхности отожженных образцов  $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$  ( $1 - x \leq 0,01$ ) обнаружила на ней хорошо ограненные выделения монокристаллической фазы (рис. 10.50). Размер

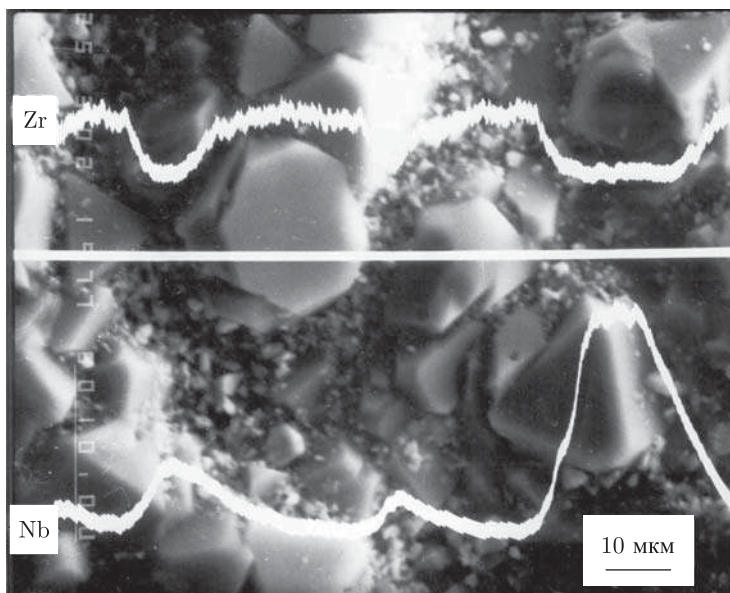


Рис. 10.50. Электронная микрофотография поверхности образца разбавленного карбидного твердого раствора  $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$  ( $1 - x < 0,01$ ) с выделениями монокристаллических зерен карбида циркония размером от 2 до 10 мкм [30]. Показаны распределения интенсивностей характеристического рентгеновского излучения Zr и Nb при сканировании поверхности отожженного образца твердого раствора  $(\text{ZrC})_{0,02}(\text{NbC})_{0,98}$  вдоль белой горизонтальной линии: максимумы интенсивности излучения Zr соответствуют зернам выделившегося карбида циркония, максимумы интенсивности излучения Nb соответствуют основной «ниобиевой» фазе (матричному твердому раствору с содержанием карбида ниобия, близким к 100 %)

выделений составляет 2–10 мкм (отдельные зерна до 20 мкм), тогда как размер зерен основной фазы меньше 1 мкм. Выделившиеся частицы с резкой окантовкой имеют форму трехгранников и шестигранников, характерную для сечения [111] кубических кристаллов.

Химический состав выделившейся фазы определяли рентгеновским микроанализатором JFXA-733 Superprob. Изображение поверхности получено в обратно-отраженных электронах. Сканирование по поверхности с регистрацией характеристического излучения показало, что матрица образца содержит Nb, а выделившиеся зерна новой фазы содержат цирконий при практическом отсутствии ниобия (рис. 10.50). Полуколичественный элементный анализ с помощью лазерного энергомасс-анализатора ЭМАЛ-2 подтвердил, что компонентами основной фазы являются Nb и C. Масс-анализ вещества, испаренного с крупных зерен выделившейся фазы, показал, что его основными компонентами являются Zr и C.

В целом данные рентгеновского микроанализа и лазерного масс-анализа в совокупности с результатами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции однозначно свидетельствуют о распаде карбидного твердого раствора и о поверхностной сегрегации (т.е. о выделении на поверхности) монокристаллических зерен карбида циркония и тем самым подтверждают результаты расчета. Интересно, что сегрегацию атомов циркония на поверхности аналогичной металлической системы Zr-Nb, не содержащей углерода, наблюдали в работе [284]. Как уже было отмечено, в системе Zr-Nb также имеется разрыв смешиваемости в твердом состоянии.

Таким образом, применение модели субрегулярных растворов и метода функционала параметров порядка позволило авторам [29, 30] рассчитать и построить фазовую диаграмму тройной системы Zr-Nb-C. В результате установлено, что в этой системе при температуре выше 1210 К образуются неограниченные твердые растворы кубических карбидов циркония и ниобия, а при  $T < 1200$  К существует скрытая область распада карбидных растворов  $(\text{ZrC}_y)_{1-x}(\text{NbC}_{y'})_x$ . Результаты расчета подтверждены экспериментальными данными по выделению карбида  $\text{ZrC}_y$  на поверхности разбавленного твердого раствора карбида циркония в карбиде ниобия  $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$  с  $0,001 \leq (1-x) \leq 0,05$ .

Экспериментальное обнаружение спонтанной поверхностной сегрегации карбида ZrC из разбавленных твердых растворов  $(\text{ZrC})_{1-x}(\text{NbC})_x$  [30, 248, 249, 285, 286] привело к необходимости установления взаимосвязи между поверхностной сегрегацией и твердофазным распадом. Ранее поверхностную сегрегацию в карбидных твердых растворах никто не наблюдал, хотя она нередко встречается в различных системах, построенных по типу замещения: например, в металлических сплавах Zr-Nb [284] и Au-Ni [287], в оксидных системах CaO-MgO [288], Ca-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Ca-M-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (M = Sr, Nd, Cr) [289]. По-видимому, сведения о поверхностной сегрегации в других твердых растворах  $(\text{M}^{(1)}\text{C}_y)_{1-x}(\text{M}^{(2)}\text{C}_{y'})_x$  ( $\text{M}^{(1)}, \text{M}^{(2)} = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$ ) кубических карбидов отсутствуют потому, что фазовые равновесия в области малых концентраций одного из карбидов до сих пор не изучали. Термодинамический анализ взаимосвязи поверхностной сегрегации с твердофазным распадом выполнен в работах [290, 291].

Необходимое условие сегрегации — наличие области твердофазного распада [286], так как поверхностная сегрегация одного из компонентов твердого раствора возможна, если его содержание больше предела растворимости [286, 289]. Это позволяет указать псевдобинарные карбидные системы, которые могут быть объектами для поиска поверхностной сегрегации.

Выполненный ранее [30, 31] расчет фазовых диаграмм систем  $\text{M}^{(1)}\text{C}-\text{M}^{(2)}\text{C}$ , образованных кубическими карбидами переходных металлов IV и V групп, показал, что в равновесных условиях в псевдобинарных системах  $\text{ZrC}_{0,98}-\text{TiC}$ ,  $\text{TiC}-\text{HfC}$ ,  $\text{VC}_{0,88}-\text{NbC}$ ,  $\text{VC}_{0,88}-\text{TaC}$ ,  $\text{ZrC}_{0,98}-\text{TaC}$ ,  $\text{HfC}-\text{TaC}$ ,  $\text{ZrC}_y-\text{NbC}_{y'}$  ( $0,60 \leq y \leq 0,98$ ,  $0,70 \leq y' \leq 1,00$ ),  $\text{HfC}-\text{NbC}$  в определенном интервале температур существует неограниченная взаимная растворимость компонентов, а при более низкой температуре  $T < T_{\text{dec}}^{\text{max}}$  имеются области твердофазного распада (см. п. 10.4.3).

Наличие в карбидных системах областей твердофазного распада означает, что для них при  $T < T_{\text{dec}}^{\text{max}}$  выполняется необходимое условие сегрегации. Достаточные условия поверхностной сегрегации связаны с энергией сегрегации и с диффузией.

Диффузионный распад твердых растворов может осуществляться двумя механизмами [292]. Первый из них — спинодальный распад, который происходит во всем объеме раствора без образования зародышей новой фазы и при непрерывном (без скачка) уменьшении свободной энергии системы. Второй механизм — флуктуационное зарождение фаз и последующий их рост. Как показано в работе [286], первый механизм распада в карбидных твердых растворах не реализуется,

так как при температуре  $\sim 1500$  К и ниже диффузионная подвижность атомов внутри кристалла слишком мала для пространственного разделения фаз с разным содержанием карбидов. При флуктуационном зародышеобразовании рост зерен новой фазы в поверхностном слое облегчен благодаря положительной роли энергии границ раздела [292], поэтому сегрегация одной из фаз на поверхности становится возможной даже при относительно низкой температуре.

В моделях [287, 288, 293] равновесного состояния поверхности сильно разбавленных твердых растворов, основанных на регулярном приближении, предполагается, что в твердом теле в условиях равновесия сосуществуют объемная и поверхностная фазы. Иначе говоря, предполагается, что сегрегация на поверхности уже существует и поэтому модель равновесного состояния только описывает факт сегрегации, но не предсказывает ее.

Согласно результатам работ [287, 288], энергия сегрегации равна  $\Delta H_{\text{seg}} = \Delta H_{\text{int}} + \Delta H_{\text{bin}} + \Delta H_{\text{def}}$  и включает в себя энергию границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}$ , энергию парных межатомных взаимодействий  $\Delta H_{\text{bin}}$  и деформационную энергию  $\Delta H_{\text{def}}$ . Все вклады и энергия сегрегации как их суперпозиция не зависят от состава твердого раствора и температуры, что не соответствует реальности. Включение в энергию сегрегации вкладов  $\Delta H_{\text{bin}}$  и  $\Delta H_{\text{def}}$  фактически является попыткой учесть возможность твердофазного распада, т.е. необходимое условие сегрегации. Но в модели субрегулярных растворов вклады, имеющие такой же физический смысл (параметр электронного взаимодействия  $e_1$  и параметр упругих искажений решетки  $e_2$ ), уже являются составляющими энергии взаимообмена и свободной энергии системы. Более того, эти энергетические вклады, как и остальные, являются функциями состава и температуры. В итоге единственным вкладом, который в субрегулярном приближении нужно дополнительно учесть, является энергия границ раздела. В работах [287, 288] энергия границ раздела определяется как

$$\Delta H_{\text{int}} = (\gamma_A - \gamma_B)S_B N_A, \quad (10.49)$$

где  $\gamma_{A,B}$  — удельные (на единицу площади) энергии границ раздела растворенного вещества А и растворителя В;  $S_B$  — площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу растворителя В;  $N_A$  — число Авогадро. Однако энергия границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}$  (10.49) является постоянной величиной, не зависящей ни от состава твердого раствора, ни от размера частиц выделяющейся фазы. Это очень грубое приближение. В связи с этим рассмотрим, как можно учесть зависимость  $\Delta H_{\text{int}}$  от состава твердого раствора.

Распад твердого раствора приводит к появлению границ раздела, что вносит дополнительный положительный вклад в свободную энергию системы. Сегрегация какой-либо фазы на поверхности уменьшает площадь границ раздела и сопровождается понижением свободной энергии, т.е. переходом системы в более устойчивое состояние. Представим энергию границ раздела следующим образом:

$$\Delta H_{\text{int}}(x) = |(\gamma_A - \gamma_B)|(2x - 1)S(x), \quad (10.50)$$

где  $\gamma_{A,B}$  — удельные поверхностные энергии компонентов А и В двойного твердого раствора А–В (для однозначности рассуждений примем, что  $\gamma_B > \gamma_A$ );  $x \equiv x_B$  — относительное (в молярных долях) содержание второго компонента, т.е. компонента В с большей удельной поверхностной энергией;  $S(x)$  — площадь поверхности раздела двух фаз, приходящаяся на один моль твердого раствора. Сегрегировать на поверхности может только компонент с меньшей удельной поверхностной энергией, с одной стороны, и только примесный компонент, т.е. компонент с меньшим содержанием в твердом растворе, с другой стороны. Для учета этих физических ограничений



вводится нормирующий множитель  $(2x - 1)$ , который определяет знак энергии границ раздела как вклада в свободную энергию системы.

Определим площадь поверхности раздела двух фаз при сегрегации компонента В из кубического твердого раствора  $A_{1-x}B_x$ , период решетки которого меняется в зависимости от состава по правилу Вегарда, т.е.  $a(x) = a_A(1 + kx)$ , где  $k = (a_B - a_A)/a_A$ . Если объемная концентрация компонента В в твердом растворе  $A_{1-x}B_x$  равна  $c$ , то молярный объем  $V(c) = N_A[a(x)]^3/4 = N_A a_A^3(1 + kx)^3/4$ . Но  $V(c) = N_A[(1 - c)V_A + cV_B]$ , где  $V_A = a_A^3/4$  и  $V_B = a_B^3/4$ . С учетом этого объемная концентрация равна

$$c = [(1 + kx)^3 - 1]/[(1 + k)^3 - 1]. \quad (10.51)$$

Пусть частицы двух фаз заполняют пространство без свободных объемов между ними. В этом случае кристалл можно представить как совокупность частиц в форме многогранников Вороного, т.е. искаженной ячейки Вигнера–Зейтца. Если объем одной частицы  $\nu$ , то общее число частиц, приходящееся на молярный объем  $V(c)$ , равно  $N = V(c)/\nu$ . Если частица имеет  $z$  граней и площадь каждой грани равна  $s$ , то число соприкосновений соседних частиц по граням  $n = zc(1 - c)N = zc(1 - c)V(c)/\nu$ , а площадь поверхности границ раздела равна  $S = sn = zc(1 - c)V(c)s/\nu$ . Для обсуждаемых карбидных твердых растворов с замещением атомов металла нужно рассматривать ячейку Вигнера–Зейтца в металлической гранецентрированной кубической (ГЦК) подрешетке. Ячейка Вигнера–Зейтца в ГЦК решетке является правильным ромбододекаэдром [34] с числом граней  $z = 12$ , причем центры ячеек совпадают с узлами кристаллической решетки. Если характерный размер частицы (расстояние между центрами соседних частиц) в форме ромбододекаэдра равен  $D$ , то  $s = (\sqrt{2}/4)D^2$ ,  $\nu = (\sqrt{2}/2)D^3$  и  $s/\nu = 1/2D$ . Учитывая это,  $z = 12$ ,  $V(c) = N_A a_A^3(1 + kx)^3/4$ , и выраженную через  $x$  объемную концентрацию  $c$  второго компонента (формула (10.51)), получим площадь поверхности границ раздела в распадающемся твердом растворе  $A_{1-x}B_x$  как функцию от состава  $x$ :

$$S(x) = \frac{3}{2} N_A a_A^3 \frac{(1 + kx)^3}{D} \left\{ \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\} \left\{ 1 - \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\}. \quad (10.52)$$

Если средний размер частиц не зависит от состава, то энергия границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}$  равна

$$\Delta H_{\text{int}}(x) = \frac{3}{2} N_A a_A^3 |\gamma_A - \gamma_B| (2x - 1) \frac{(1 + kx)^3}{D} \times \left\{ \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\} \left\{ 1 - \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\}. \quad (10.53)$$

Учесть зависимость размера выделяющихся частиц от состава твердого раствора можно следующим образом. Минимальный размер выделяющейся частицы примесного компонента  $D_{\text{min}} = (\sqrt{2}/2)a$ , т.е.  $D_{\text{min B}}(x = 0) = (\sqrt{2}/2)a_B$  и  $D_{\text{min A}}(x = 1) = (\sqrt{2}/2)a_A$ . В области  $0,5 \leq x \leq 1$  при уменьшении  $x$  от 1 до  $x_b$  (увеличении содержания примесного компонента А от 0 до  $(1 - x) \leq (1 - x_b)$ ) размер выделяющихся частиц  $D_A$  растет до некоторой предельной величины, а при дальнейшем уменьшении  $x$  от  $x_b$  до 0,5 размер не меняется. Тогда изменение размера выделяющихся частиц в зависимости от состава в интервале  $0 \leq (1 - x) \leq 0,5$  (или, что то же самое,  $0,5 \leq x \leq 1,0$ ) в первом приближении можно представить как

$$D_A(x) = D_{\text{min A}} \{ [1 + m(1 - x)][1 - f_H(x - x_b)] + [1 + m(1 - x_b)]f_H(x - x_b) \}, \quad (10.54)$$



где  $x_b = \text{const}$  — граничное содержание второго компонента, которому соответствует предельный размер частиц выделяющейся фазы;

$$f_H(x - x_b) = \begin{cases} 1, & \text{если } x \leq x_b \\ 0, & \text{если } x > x_b \end{cases}$$

— функция Хевисайда. Аналогично для интервала  $0 \leq x \leq 0,5$ , в котором компонент В является примесным, можно получить симметричное выражение для размера  $D_B$  частиц фазы В:

$$D_B(x) = D_{\min B} \{ (1 + mx)[1 - f_H(1 - x - x_b)] + [1 + m(1 - x_b)]f_H(1 - x - x_b) \}, \quad (10.55)$$

где

$$f_H[(1 - x) - x_b] = \begin{cases} 1, & \text{если } (1 - x) \leq x_b \\ 0, & \text{если } (1 - x) > x_b. \end{cases}$$

Поскольку в области  $x < 0,5$  примесным является компонент В, а при  $x > 0,5$  — компонент А, то общее выражение для  $D(x)$  можно записать как

$$D(x) = D_A(x)[1 - f_H(x - 0,5)] + D_B(x)f_H(x - 0,5) \equiv D_{\min(A,B)}f_D(x), \quad (10.56)$$

где  $D_A(x)$  и  $D_B(x)$  определяются из (10.53) и (10.54), а

$$f_H(x - 0,5) = \begin{cases} 1, & \text{если } x \leq 0,5 \\ 0, & \text{если } x > 0,5. \end{cases}$$

Легко видеть, что при использовании зависимостей (10.54)–(10.56) выполняются все условия нормировки: при  $x \rightarrow 0$  выделяются частицы фазы В размером  $D_B(x \rightarrow 0) \rightarrow D_{\min B}$  и при  $x \rightarrow 1$  выделяются частицы фазы А размером  $D_A(x \rightarrow 1) \rightarrow D_{\min A}$ . С учетом зависимости размера выделяющихся частиц от состава твердого раствора энергия границ раздела двух фаз имеет вид

$$\Delta H_{\text{int}}(x) = \frac{3}{2} N_A a_A^3 |\gamma_A - \gamma_B| (2x - 1) \frac{(1 + kx)^3}{D(x)} \times \left\{ \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\} \left\{ 1 - \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\}, \quad (10.57)$$

где  $D(x)$  определяется формулой (10.56). Вводя в (10.53) или (10.57) изменение периода решетки от температуры, найдем энергию границ раздела как функцию состава и температуры  $\Delta H_{\text{int}}(x, T)$ .

Для анализа зависимости энергии границ раздела от состава  $x$  твердого раствора  $A_{1-x}B_x$  удобно представить  $\Delta H_{\text{int}}(x)$  как безразмерную величину  $\Delta H_{\text{int}}^*(x)$ :

$$\Delta H_{\text{int}}^*(x) = \frac{2\Delta H_{\text{int}}(x)D_{\min}}{(3N_A a_A^3 |\gamma_A - \gamma_B|)} = (2x - 1) \frac{(1 + kx)^3}{f_D(x)} \left\{ \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\} \left\{ 1 - \frac{(1 + kx)^3 - 1}{(1 + k)^3 - 1} \right\}. \quad (10.58)$$

В (10.58) величина  $f_D(x) \equiv 1$ , когда размер частиц  $D = D_{\min} = \text{const}$  и не зависит от  $x$ . Зависимость  $\Delta H_{\text{int}}^*(x)$  показана на рис. 10.51. Если размер выделяющихся частиц не зависит от состава твердого раствора, то  $\Delta H_{\text{int}}^*$  отрицательна при  $x < 0,5$  и положительна при  $x > 0,5$ . Наибольшее значение  $\Delta H_{\text{int}}^*$  достигается при  $x \approx 0,8$ . Поверхностная сегрегация выделяющейся примесной фазы приводит к уменьшению содержания соответствующего компонента в твердом растворе и термодинамически

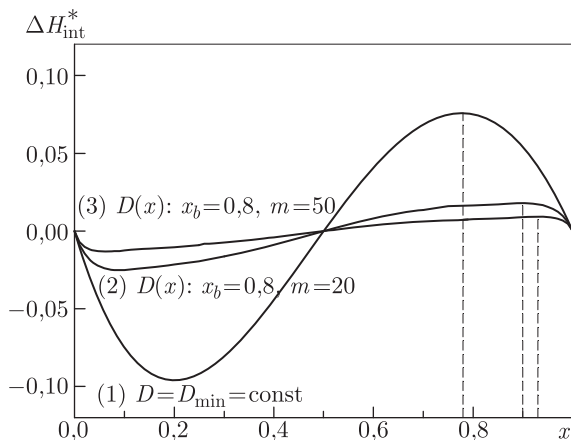


Рис. 10.51. Модельная энергия границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}^*(x) = 2\Delta H_{\text{int}}(x)D_{\text{min}}/(3N_A a_A^3 |\gamma_A - \gamma_B|)$  как функция состава  $x$  твердого раствора  $A_{1-x}B_x$  (расчет выполнен для  $k = -0,078$ ) [285]: (1) размер частиц выделяющейся фазы не зависит от состава ( $D = D_{\text{min}} = \text{const}$ ); (2) зависимость размера частиц от состава описывается функцией (10.55) с  $x_b = 0,8$  и  $m = 20$ ; (3) зависимость размера частиц от состава твердого раствора описывается функцией (10.55) с  $x_b = 0,8$  и  $m = 50$ . Сегрегация компонента А возможна только в области справа от пунктира, где уменьшение содержания компонента А в твердом растворе сопровождается понижением энергии границ раздела

возможна, если такое изменение состава твердого раствора сопровождается понижением свободной энергии. Из рис. 10.51 видно, что это условие выполняется только для области  $0,8 \leq x < 1,0$ . Это значит, что сегрегирующим компонентом может быть лишь компонент А, имеющий меньшую удельную поверхностную энергию. В реальных системах поверхностная сегрегация наблюдается в более узкой области  $0,95-0,98 \leq x < 1,0$ . Учет зависимости размера частиц от состава твердого раствора заметно сужает область сегрегации (кривые 2 и 3 на рис. 10.51). Это подтверждает предположение о наличии зависимости  $D(x)$ . Рост размера частиц выделяющейся фазы (увеличение  $m$ ) сопровождается уменьшением абсолютной величины  $\Delta H_{\text{int}}^*$  и сужением концентрационного интервала, где возможна поверхностная сегрегация.

С учетом энергии  $\Delta H_{\text{int}}(x)$  (10.57) свободная энергия смешения имеет вид

$$G_s(x) = x(1-x)(B_{0s} + xB_{1s}) + \Delta H_{\text{int}}(x) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (10.59)$$

Значения удельной поверхностной энергии  $\gamma$  [294] и периода решетки  $a_{B1}$  [34] карбидов  $MC_y$ , использованные для расчета энергии границ раздела (10.57) и свободной энергии смешения (10.59) карбидных твердых растворов, приведены

Таблица 10.30. Период решетки  $a_{B1}$  и удельная поверхностная энергия  $\gamma$  карбидов  $MC_y$ , использованные для расчета энергии границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}(x)$  твердых растворов [291]

$MC_y$	TiC <sub>1,00</sub>	ZrC <sub>0,98</sub>	ZrC <sub>0,82</sub>	HfC <sub>1,0</sub>	VC <sub>0,88</sub>	NbC <sub>1,0</sub>	NbC <sub>0,83</sub>	TaC <sub>1,0</sub>
$a_{B1}$ (нм) [34]	0,4326	0,46967	0,47011	0,4641	0,4166	0,44695	0,44509	0,4456
$\gamma$ (Дж × м <sup>-2</sup> ) [294]	2,22	2,13	2,13	2,29	2,44	2,60	2,60	2,73

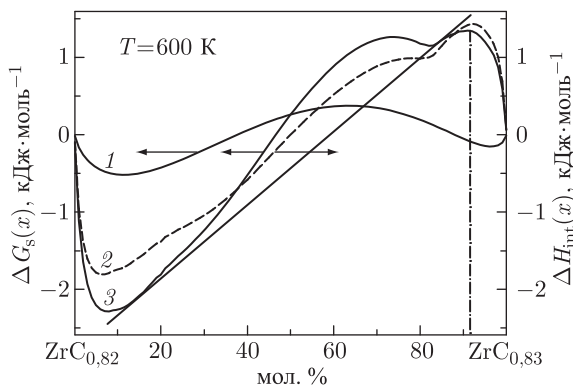


Рис. 10.52. Изотермы свободной энергии смешения  $G_s(x)$  и энергии границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}(x)$  твердых растворов системы  $\text{ZrC}_{0,82}\text{-NbC}_{0,83}$  при температуре  $T = 600 \text{ K}$  [285, 286]: 1 —  $G_s(x) = x(1-x)(B_{0s} + xB_{1s}) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$  — энергия смешения без учета энергии границ раздела; 2 — энергия границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}(x)$ ; 3 —  $G_s(x) = x(1-x)(B_{0s} + xB_{1s}) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + \Delta H_{\text{int}}(x)$  — энергия смешения с учетом  $\Delta H_{\text{int}}(x)$ . Поверхностная сегрегация карбида  $\text{ZrC}_{0,82}$  возможна в области справа от штрих-пунктирной линии (при содержании карбида ниобия более 91,5 мол. %). В этой области уменьшение содержания  $\text{ZrC}_{0,82}$  в твердом растворе сопровождается понижением свободной энергии смешения. Касательная к свободной энергии смешения (3) определяет состав фаз, на которые (с учетом поверхностной сегрегации) распадается твердый раствор

в табл. 10.30, а энергии взаимобмена  $B_s(x, T)$  карбидных твердых растворов приведены в табл. 10.26 и 10.29.

На рис. 10.52 показаны в качестве примера рассчитанные для  $T = 600 \text{ K}$  концентрационные зависимости энергии границ раздела  $\Delta H_{\text{int}}(x)$  (10.57) и свободной энергии смешения  $G_s(x)$  (10.59) распадающихся карбидных твердых растворов системы  $\text{ZrC}_{0,82}\text{-NbC}_{0,83}$ . Величина  $D(x)$  найдена с использованием значений  $x_b = 0,8$  и  $m = 50$ . Для сравнения дана изотерма свободной энергии смешения, рассчитанной без учета энергии  $\Delta H_{\text{int}}(x)$ . Как видно из рис. 10.52, при учете  $\Delta H_{\text{int}}(x)$  на кривой свободной энергии смешения помимо двух локальных минимумов, свидетельствующих о распаде твердого раствора на две фазы, появляется локальный максимум в области малого содержания карбида циркония. В случае поверхностной сегрегации карбида циркония его содержание в твердом растворе уменьшается и свободная энергия  $G_s(x)$  понижается, т.е. система переходит в термодинамически устойчивое состояние. Из расчета следует, что поверхностная сегрегация возможна, если относительное молярное содержание карбида  $\text{ZrC}_{0,82}$  составляет  $\leq 0,085$  (или содержание карбида ниобия  $x \geq 0,915$ ). Это достаточно близко к экспериментальным данным [30, 285, 286], согласно которым поверхностная сегрегация карбида циркония из твердого раствора наблюдалась при  $x \geq 0,95$ . Касательная к свободной энергии смешения (кривая 3 на рис. 10.52) определяет состав фаз, на которые (с учетом поверхностной сегрегации) распадается твердый раствор.

Аналогичные расчеты выполнены для твердых растворов систем  $\text{ZrC}_{0,98}\text{-TiC}$ ,  $\text{TiC-NiC}$ ,  $\text{VC}_{0,88}\text{-NbC}$ ,  $\text{VC}_{0,88}\text{-TaC}$ ,  $\text{ZrC}_{0,98}\text{-TaC}$ ,  $\text{NiC-TaC}$ ,  $\text{NiC-NbC}$ , в которых имеются области распада и где возможна поверхностная сегрегация. Согласно полученным оценкам, в системах  $\text{VC}_{0,88}\text{-NbC}$  и  $\text{VC}_{0,88}\text{-TaC}$  сегрегирующим компонентом является  $\text{VC}_{0,88}$ , в системах  $\text{ZrC}_{0,98}\text{-TiC}$  и  $\text{ZrC}_{0,98}\text{-TaC}$  — карбид циркония,

в системах  $\text{HfC-TaC}$  и  $\text{HfC-NbC}$  на поверхности может сегрегировать  $\text{HfC}$ , в системе  $\text{TiC-HfC}$  — карбид титана.

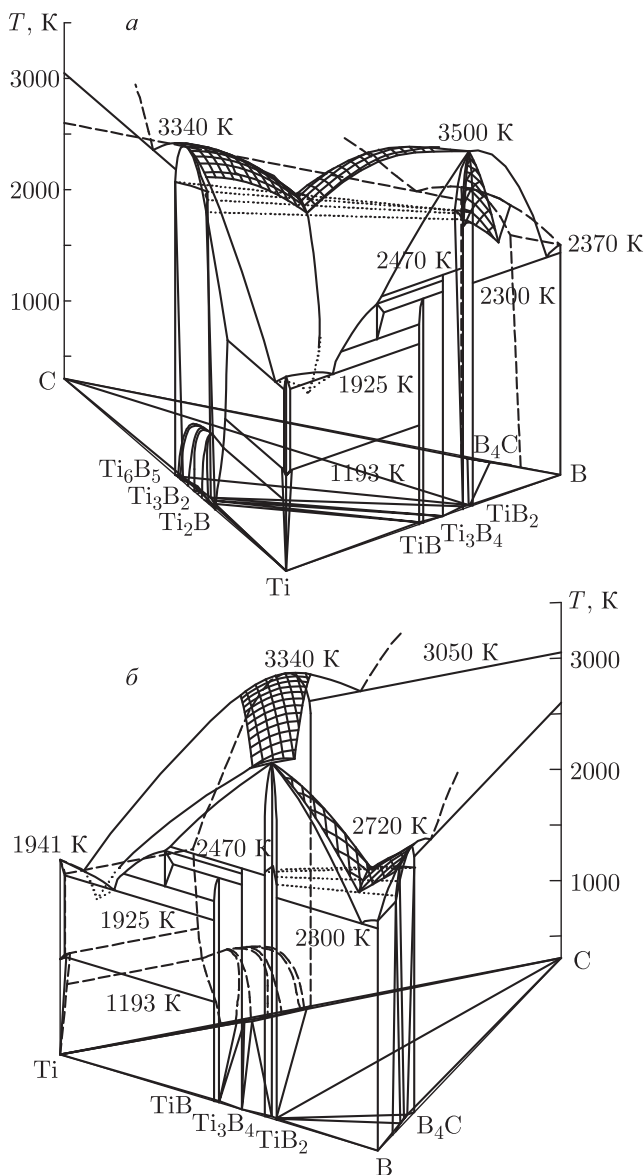


Рис. 10.53. Пространственная фазовая диаграмма тройной системы  $\text{Ti-B-C}$  в области температур 300–3500 К [28, 245, 246, 296]: *a* — вид на поверхность ликвидуса в области псевдобинарного равновесия  $\text{TiC}_y\text{-TiB}_2$  ( $\text{Ti}_2\text{C}$ ,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Ti}_6\text{C}_5$  — упорядоченные фазы нестехиометрического карбида титана  $\text{TiC}_y$ ); *b* — вид на поверхность ликвидуса в области псевдобинарного равновесия  $\text{B}_4\text{C}_y\text{-TiB}_2$

### 10.4.5. Фазовая диаграмма тройной системы Ti–B–C

Модель субрегулярных растворов применялась для расчета фазовых границ не только в псевдобинарных карбидных системах, но также в окисно-фторидных системах  $\text{MO}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ( $\text{MO} = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{BeO}, \text{SnO}_2$ ) [295], в тройной системе Ti–B–C [28, 245, 246, 296].

Общий вид рассчитанной А.И. Гусевым фазовой диаграммы системы Ti–B–C в области температур 300–3500 К и поверхностей ликвидуса для псевдобинарных равновесий  $\text{TiC}_y\text{--TiB}_2$  и  $\text{B}_4\text{C}_y\text{--TiB}_2$  этой системы показан на рис. 10.53 [28, 245, 246, 296]. Фазовая диаграмма двойной системы Ti–C с учетом упорядочения нестехиометрического карбида титана  $\text{TiC}_y$  была рассчитана методом функционала параметров порядка; псевдобинарные равновесия (включая  $\text{TiC}_y\text{--TiB}_2$  и  $\text{B}_4\text{C}_y\text{--TiB}_2$ ) были рассчитаны в модели субрегулярных растворов. При расчете равновесий с участием соединений, имеющих разную кристаллическую структуру, в работах [28, 245, 246] использовалась операция приведения молярных объемов.

Состав и температура эвтектики псевдобинарной системы  $\text{TiC}_y\text{--TiB}_2$  зависят от содержания углерода в карбиде  $\text{TiC}_y$ . При изменении состава карбида от  $\text{TiC}_{0,6}$  до  $\text{TiC}_{0,8}$  температура эвтектики  $T_e$  растет от 2910 до 2961 К; дальнейший рост содержания углерода в  $\text{TiC}_y$  приводит к снижению  $T_e$  до 2936 К в сечении  $\text{TiC}_{1,00}\text{--TiB}_2$  (рис. 10.54). Эвтектика содержит 40,1, 40,5 и 40,2 мол.%  $\text{TiB}_2$  для

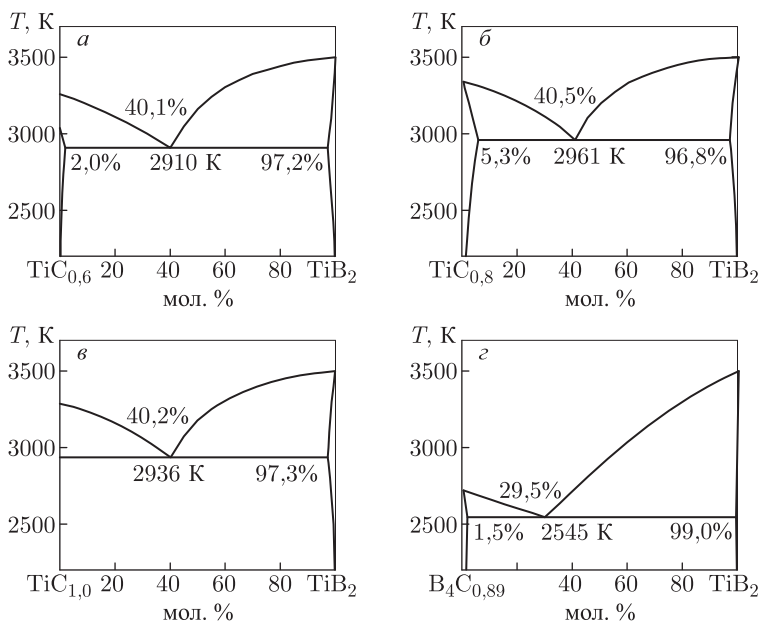


Рис. 10.54. Политермические псевдобинарные сечения тройной системы Ti–B–C [28, 246]: а —  $\text{TiC}_{0,6}\text{--TiB}_2$ , б —  $\text{TiC}_{0,8}\text{--TiB}_2$ , в —  $\text{TiC}_{1,00}\text{--TiB}_2$ , г —  $\text{B}_4\text{C}_{0,89}$  ( $\text{B}_{4,5}\text{C}$ )– $\text{TiB}_2$

сечений  $\text{TiC}_{0,6}\text{--TiB}_2$ ,  $\text{TiC}_{0,8}\text{--TiB}_2$  и  $\text{TiC}_{1,00}\text{--TiB}_2$  соответственно. Заметим, что без изменения состава (конгруэнтно) плавится только карбид  $\text{TiC}_{0,8}$ ; карбиды титана с другим содержанием углерода плавятся инконгруэнтно, с изменением состава. В результате в сечении  $\text{TiC}_{0,6}\text{--TiB}_2$  при повышении температуры состав карбида титана, находящегося в равновесии с жидкостью, меняется от  $\text{TiC}_{0,6}$  до  $\text{TiC}_{0,7}$  (рис. 10.54 а); в сечении  $\text{TiC}_{1,00}\text{--TiB}_2$  при росте температуры от 2936 до 3287 К

состав карбида, находящегося в равновесии с жидкостью, меняется от  $\text{TiC}_{1,00}$  до  $\text{TiC}_{0,905}$  (рис. 10.54 в).

Температура эвтектики псевдобинарной системы  $\text{B}_4\text{C}_{0,89}$  ( $\text{B}_{4,5}\text{C}$ )– $\text{TiB}_2$  равна 2545 К, эвтектика содержит 29,5 мол.%  $\text{TiB}_2$  (рис. 10.54 з). При отклонении состава карбида бора  $\text{B}_4\text{C}_{0,89}$  в сторону увеличения или уменьшения содержания углерода температура эвтектики псевдобинарного сечения  $\text{B}_4\text{C}_y$ – $\text{TiB}_2$  понижается. Рассчитанные температуры двойных эвтектик систем  $\text{TiC}_y$ – $\text{TiB}_2$  и  $\text{B}_4\text{C}_y$ – $\text{TiB}_2$  хорошо согласуются с экспериментальными результатами [58] и на 100–200 К больше, чем значения  $T_e$ , сообщаемые в работе [297].

Согласно работам [28, 245, 246], температура тройной эвтектики ( $\beta$ -Ti + TiB +  $\text{TiC}_y$ ) равна  $(1720 \pm 20)$  К, что близко к литературным значениям: 1783 К [58] и 1808 К [298]. Температуры тройных эвтектик полей ( $\text{TiB}_2 + \text{TiC}_{1,0} + \text{C}$ ) и ( $\text{TiB}_2 + \text{B}_4\text{C}_y + \text{C}$ ) равны  $(2650 \pm 50)$  и  $(2380 \pm 50)$  К; по литературным данным  $T_e$  эвтектики ( $\text{TiB}_2 + \text{TiC}_{1,0} + \text{C}$ ) составляет 2673 К [58] или 2667 К [298], а  $T_e$  тройной эвтектики ( $\text{TiB}_2 + \text{B}_4\text{C}_y + \text{C}$ ) равна 2513 К [58] или 2519 К [298].

Изотермическое сечение системы Ti–B–C при 300 К показано на рис. 10.55. Внедрение даже небольшого (менее 1 ат.%) количества бора в нестехиометрический

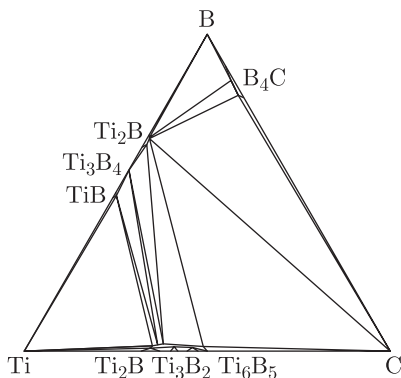


Рис. 10.55. Изотермическое сечение тройной системы Ti–B–C при 300 К: упорядоченные фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$ ,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  и  $\text{Ti}_6\text{C}_5$  нестехиометрического карбида  $\text{TiC}_y$  сохраняются при растворении в них не более 0,8 ат.% бора; при растворении большего количества бора происходит их разупорядочение [28, 246]

карбид титана приводит к его разупорядочению, поэтому в равновесии с боридами титана TiB,  $\text{Ti}_3\text{B}_4$  и  $\text{TiB}_2$  находится неупорядоченный карбид  $\text{TiC}_y$ . Борид титана  $\text{TiB}_2$  сосуществует не только с карбидом титана  $\text{TiC}_y$ , но также с углеродом C и карбидом бора  $\text{B}_4\text{C}$ . Согласно работам [28, 245], вид изотермического сечения тройной системы Ti–B–C сохраняется почти неизменным от 300 К вплоть до температуры 1900 К; наиболее существенное изменение связано с разупорядочением низкотемпературных упорядоченных фаз  $\text{Ti}_2\text{C}$ ,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  и  $\text{Ti}_6\text{C}_5$  карбида  $\text{TiC}_y$  при  $T > 950$  К.

Результаты расчета [28, 245, 246] фазовых равновесий в тройной системе Ti–B–C хорошо согласуются с экспериментальными данными, обобщенными в работах [298–300], и подтверждают применимость модели субрегулярных растворов для расчета и построения фазовых диаграмм двойных, псевдобинарных и тройных систем, содержащих как стехиометрические, так и нестехиометрические соединения.

## § 10.5. Влияние давления на фазовые равновесия

При воздействии высокого внешнего давления на вещество могут возникать его новые модификации со специфическими свойствами, т. е. появляются дополнительные возможности для создания новых материалов. К настоящему времени существует обширная литература, посвященная исследованиям фазовых превращений элементов и соединений под давлением. Экспериментальные данные о превращениях в сильно нестехиометрических соединениях, вызванных высокими давлением и температурой, достаточно подробно рассмотрены авторами работ [301–304].

Влияние высокого давления на любые соединения, в том числе и нестехиометрические, сказывается прежде всего в изменении фазовой диаграммы. Что касается учета специфики нестехиометрических соединений, то для них дополнительным интересным эффектом воздействия высокого давления может быть изменение концентрации структурных вакансий. Рассмотрим сначала влияние внешнего давления на изменение формы и типа фазовых диаграмм.

### 10.5.1. Эволюция фазовых диаграмм двойных систем при приложении давления

В работе [305], которая является одним из первых исследований, посвященных изучению влияния внешнего давления на фазовые диаграммы двойных систем, показано, что для описания диаграмм двойных систем при переменном давлении нужно применять изобарно-изотермический потенциал Гиббса (свободную энергию Гиббса)

$$G = E - TS + pV. \quad (10.60)$$

В приближении регулярных растворов (см., например, [306]) энергия  $E$ , энтропия  $S$  и объем  $V$  двойной системы А–В имеют вид

$$E(x) = (1-x)E_1 + xE_2 + x(1-x)E^{\text{mix}}, \quad (10.61)$$

$$S(x) = (1-x)S_1 + xS_2 - R[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x], \quad (10.62)$$

$$V(x) = (1-x)V_1 + xV_2 + x(1-x)V^{\text{mix}}, \quad (10.63)$$

где  $x$  — концентрация второго компонента двойной системы;  $E_{1,2}$ ,  $S_{1,2}$  и  $V_{1,2}$  — энергия, энтропия и объем компонентов, отнесенные к одному молю;  $E^{\text{mix}}$  и  $V^{\text{mix}}$  — энергия и объем смешения.

В предположении независимости  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E^{\text{mix}}$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V^{\text{mix}}$  от температуры, давления и концентрации и с учетом (10.60)–(10.63) из условия равновесия (10.36) двух фаз — в данном случае, жидкой и твердой, — можно получить следующие уравнения, которые описывают равновесие фаз при воздействии внешнего давления  $p$ :

$$RT \left[ \frac{\Delta H_1 + p\Delta V_1}{RT_1(p)} + \ln \frac{1-x_s}{1-x_l} \right] = \\ = \Delta H_1 + p\Delta V_1 + x_l^2(E_l^{\text{mix}} + pV_l^{\text{mix}}) - x_s^2(E_s^{\text{mix}} + pV_s^{\text{mix}}), \quad (10.64a)$$

$$RT \left[ \frac{\Delta H_2 + p\Delta V_2}{RT_2(p)} + \ln \frac{x_s}{x_l} \right] = \\ = \Delta H_2 + p\Delta V_2 + (1-x_l)^2(E_l^{\text{mix}} + pV_l^{\text{mix}}) - (1-x_s)^2(E_s^{\text{mix}} + pV_s^{\text{mix}}), \quad (10.64b)$$



где  $x_1$ ,  $x_s$  — содержание второго компонента в жидкой и твердой фазах, соответственно;  $\Delta H_{1,2}$  — теплота плавления компонентов двойной системы в стандартных условиях;  $T_{1,2}(p)$  — температуры плавления компонентов при внешнем давлении  $p$ ;  $\Delta V_{1,2}$  — изменения молярных объемов компонентов при плавлении. При воздействии давления  $p$  уравнение кривой распада твердого раствора имеет вид

$$\frac{RT}{E_s^{\text{mix}} + pV_s^{\text{mix}}} = \frac{1 - 2x_s}{\ln[(1 - x)/x]}. \quad (10.65)$$

Условиями критической смесиваемости (10.43) являются равенства нулю второй и третьей производных свободной энергии смешения по составу. Если распад твердого раствора происходит без скачка энтропии (как фазовое превращение второго рода) и чистые компоненты системы также не испытывают фазовых превращений, то в рассматриваемом случае свободная энергия смешения равна

$$G_s^{\text{mix}}(x) = x_s(1 - x_s)(E_s^{\text{mix}} + pV_s^{\text{mix}}) + RT[(1 - x_s) \ln(1 - x_s) + x_s \ln x_s], \quad (10.66)$$

поэтому

$$\partial G_s^{\text{mix}}(x)/\partial x = (1 - 2x_s)(E_s^{\text{mix}} + pV_s^{\text{mix}}) + RT \ln[x_s/(1 - x_s)], \quad (10.67a)$$

$$\partial^2 G_s^{\text{mix}}(x)/\partial x^2 = -2(E_s^{\text{mix}} + pV_s^{\text{mix}}) + RT/[x_s(1 - x_s)] = 0, \quad (10.67б)$$

$$\partial^3 G_s^{\text{mix}}(x)/\partial x^3 = (1 - 2x_s)/[x_s^2(1 - x_s)^2] = 0. \quad (10.67в)$$

Из (10.67в) следует, что состав твердого раствора  $x_{\text{max}}$ , соответствующий вершине купола распада, равен 0,5. В свою очередь, при  $x_{\text{max}} = 0,5$  из (10.67б) получим, что максимальная (критическая) температура распада, т.е. температура, выше которой существует непрерывный твердый раствор, а ниже которой происходит его распад, равна

$$T_{\text{max}} = (E_s^{\text{mix}} + pV_s^{\text{mix}})/2R, \quad (10.68)$$

а критическое давление (минимальное давление, при достижении которого на фазовой диаграмме появляется область твердофазного распада), равно

$$p_{\text{cr}} = (2RT - E_s^{\text{mix}})/V_s^{\text{mix}}. \quad (10.69)$$

Анализ уравнений (10.64) с учетом критических условий распада (10.68) и (10.69) позволяет выяснить влияние давления на форму и положение линий равновесия.

При равенстве энергий смешения в жидкой и твердой фазах  $E_s^{\text{mix}} = E_1^{\text{mix}} < 2RT$  и  $p = 0$  уравнения (10.64) описывают диаграмму с непрерывным рядом твердых растворов. Если  $V_s^{\text{mix}} = V_1^{\text{mix}} > 0$ , то при  $p > p_{\text{cr}}$  на диаграмме появляется область твердофазного распада и при дальнейшем повышении давления критическая температура распада увеличивается, а взаимная растворимость компонентов уменьшается. В результате наложения купола распада на кривую солидуса получается диаграмма перитектического вида (см. рис. 10.56 а).

В случае, когда энергии смешения не равны,  $E_1^{\text{mix}} < E_s^{\text{mix}} < 2RT$ , и  $p = 0$ , уравнения (10.64) описывают диаграмму с неограниченной растворимостью и минимумом температуры плавления. Если  $V_s^{\text{mix}} \geq V_1^{\text{mix}} > 0$ , то приложение давления смещает точку минимума и с ростом давления диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов преобразуется в диаграмму с эвтектикой (см. рис. 10.56 б). Аналогично можно рассмотреть эволюцию фазовой диаграммы с максимумом температуры плавления.

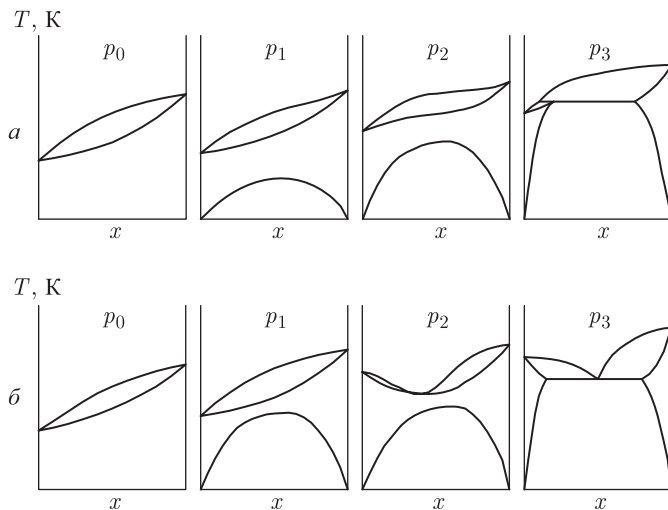


Рис. 10.56. Влияние внешнего давления  $p_3 > p_2 > p_1 > p_{cr} > p_0 = 0$  на эволюцию фазовой диаграммы двойной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов [31]:  $V_s^{\text{mix}} = V_\ell^{\text{mix}} > 0$ , переход к перитектической диаграмме (а);  $V_s^{\text{mix}} \geq V_\ell^{\text{mix}} > 0$ , переход к эвтектической диаграмме (б)

Зависимость температуры точки минимума или максимума от приложенного давления [305] описывается уравнением

$$T_{\text{ext}} = T_1(p) - [E_s^{\text{mix}} - E_l^{\text{mix}} + p(V_s^{\text{mix}} - V_l^{\text{mix}})] \frac{T_1(p)}{\Delta H_1 + p\Delta V_1} x_{\text{ext}}^2. \quad (10.70)$$

Анализ фазовых диаграмм двойных систем, выполненный в работе [305], не учитывает зависимости энергий и объемов смешения от температуры, давления и состава раствора, а также зависимости от давления теплот плавления и изменения молярных объемов при плавлении. Это можно учесть в модели субрегулярных растворов, описанной в п. 10.4.

В модели субрегулярных растворов избыточная свободная энергия смешения  $j$ -фазы,  $G_j^e(\{x_i\}, T)$ , является функцией не только состава, но и температуры. При воздействии внешнего давления нужно учесть также зависимость  $G_j^e$  от давления.

Для двухкомпонентной системы свободную энергию Гиббса  $j$ -фазы при учете приложенного внешнего давления  $p$  можно записать аналогично (10.30) в виде

$$\Delta G_j(x, T, p) = (1 - x)\Delta G_j(0, T, p) + x\Delta G_j(1, T, p) + RT[(1 - x)\ln(1 - x) + x\ln x] + G_j^e(x, T, p), \quad (10.71)$$

где  $x$  — концентрация второго компонента в  $j$ -фазе;  $\Delta G_j(0, T, p)$  и  $\Delta G_j(1, T, p)$  — свободные энергии первого и второго компонентов системы. Из (10.71) видно, что свободная энергия Гиббса  $j$ -фазы в значительной мере зависит от величины избыточной энергии смешения, которая в субрегулярном приближении определяется как  $G_j^e(x, T, p) = x(1 - x)B_j(x, T, p)$ , где  $B_j$  — энергия взаимообмена в  $j$ -фазе. В разделе 10.4 получена система уравнений (10.38) для расчета положения ликвидуса и солидуса на фазовых диаграммах двойных систем. В условиях изотермического сжатия в уравнениях (10.38) от величины приложенного внешнего давления будут зависеть энергии взаимообмена в твердой и жидкой фазах  $B_s$  и  $B_l$ , теплоты и температуры

плавления компонентов, а также изменения молярных объемов компонентов при плавлении.

Зависимость объема  $V$  компонента или фазы от величины приложенного внешнего давления  $p$  можно выразить через изотермическую сжимаемость  $\kappa_T = -(\partial V/V\partial p)_T$  ( $\kappa_T = 1/K$ , где  $K$  — модуль всестороннего сжатия). С учетом сжимаемости молярный объем компонента 1 или 2 при давлении  $p$  равен

$$V_{1,2}(p) = V_{1,2}(0) \exp(-\kappa_{T1,2}p). \quad (10.72)$$

Если принять, что изменение изотермической сжимаемости  $\kappa_T$  компонента при фазовом превращении (например, при плавлении) пренебрежимо мало, то изменение молярного объема  $\Delta V$  компонента при переходе из одной фазы в другую можно записать как

$$\Delta V_{1,2}(p) = \Delta V_{1,2}(0) \exp(-\kappa_{T1,2}p). \quad (10.73)$$

Превращение одной фазы в другую характеризуется скрытой теплотой превращения:

$$\Delta H_{1,2}(p) = \Delta V_{1,2}(p)[(\partial U/\partial V)_T + p] \quad (10.74)$$

или, с учетом (10.73),

$$\begin{aligned} \Delta H_{1,2}(p) &= \Delta V_{1,2}(0)[(\partial U/\partial V)_T + p] \exp(-\kappa_{T1,2}p) \equiv \\ &\equiv [\Delta H_{1,2}(0) + p\Delta V_{1,2}(0)] \exp(-\kappa_{T1,2}p). \end{aligned} \quad (10.75)$$

Изменение температуры фазового превращения в зависимости от давления можно найти по соотношению

$$dT/dp = T\Delta V/\Delta H, \quad (10.76)$$

откуда с учетом (10.73) и (10.75) получим линейное приближение для температуры фазового превращения:

$$T_{1,2}(p) = T_{1,2}(0) + p\Delta V_{1,2}(0)/\Delta S_{1,2}(0), \quad (10.77)$$

где  $\Delta S$  — энтропия фазового превращения. Из формул (10.75) и (10.77) следует, что

$$\Delta S_{1,2}(p) = \Delta S_{1,2}(0) \exp(-\kappa_{T1,2}p). \quad (10.78)$$

Согласно работе [3], энергия взаимообмена  $B_1$  жидкой фазы является суммой параметра внутреннего давления  $e_p$  и параметра электронного взаимодействия в жидкой фазе,  $e_0$ . В соответствии с [31, 241–246] эти параметры можно найти по формулам (10.32) и (10.33), которые для двойной системы с учетом приложенного внешнего давления следует записать в следующем виде:

$$e_p = [(1-x)V_1(T, p) + xV_2(T, p)] \times \left\{ \left[ \frac{E_1^{\text{at}}(p)}{V_1(T, p)} \right]^{1/2} - \left[ \frac{E_2^{\text{at}}(p)}{V_2(T, p)} \right]^{1/2} \right\}^2 \quad (10.79)$$

и

$$\begin{aligned} e_0 &= [(1-x)V_1(T, p) + xV_2(T, p)] \times \left\{ \left[ \frac{E_1^{\text{at}}(p)}{V_1(T, p)} \right]^{1/2} - \left[ \frac{E_1^{\text{at}}(p) + E_2^{\text{at}}(p)}{V_1(T, p) + V_2(T, p)} \right]^{1/2} \right\} \times \\ &\times \left\{ \left[ \frac{E_2^{\text{at}}(p)}{V_2(T, p)} \right]^{1/2} - \left[ \frac{E_1^{\text{at}}(p) + E_2^{\text{at}}(p)}{V_1(T, p) + V_2(T, p)} \right]^{1/2} \right\}, \end{aligned} \quad (10.80)$$

где  $E_{1,2}^{\text{at}}(p)$  — энергии атомизации компонентов (если компонентами двойной системы являются не соединения, а элементы, то как величина, характеризующая прочность

сцепления атомов в конденсированной фазе, используется теплота испарения (сублимации) [3]).

Энергия взаимообмена  $B_s$  твердой фазы наряду с параметрами  $e_0$  и  $e_p$  включает в себя параметр электронного взаимодействия  $e_1$  в твердой фазе и параметр  $e_2$ , связанный с упругими искажениями кристаллической решетки твердой фазы. С учетом влияния внешнего давления формулы (10.34) и (10.35) для параметров  $e_1$  и  $e_2$  приобретают вид

$$e_1 = -[(1-x)V_1(T, p) + xV_2(T, p)] \times \left| \frac{\Delta H_1(p)}{V_1(T, p)} - \frac{\Delta H_2(p)}{V_2(T, p)} \right| \quad (10.81)$$

и

$$e_2 = \frac{1}{3} [V_1(T, p) - V_2(T, p)]^2 \times \left\{ \frac{G_{sh-1}(T, p)}{V_1(T, p)} + x \left[ \frac{G_{sh-2}(T, p)}{V_2(T, p)} - \frac{G_{sh-1}(T, p)}{V_1(T, p)} \right] \right\}. \quad (10.82)$$

Анализ зависимостей (10.79)–(10.82) параметров  $e_0$ ,  $e_p$ ,  $e_1$  и  $e_2$  от давления  $p$  при  $\kappa_{TP} \ll 1$  показывает, что с ростом давления параметры  $e_0$  и  $e_p$  несколько увеличиваются, а  $e_1$  и  $e_2$  уменьшаются. Следствием этого является незначительное уменьшение разности энергий взаимообмена ( $B_s - B_1$ ), т. е.  $\partial(B_s - B_1)/\partial p < 0$ .

Зная, как давление влияет на все величины, являющиеся параметрами системы уравнений (10.38), можно рассмотреть изменение основных типов фазовых диаграмм двойных и псевдобинарных систем под воздействием внешнего давления. Если в первом приближении не учитывать зависимость энергий взаимообмена от температуры и состава растворов, то для диаграмм с неограниченной взаимной растворимостью компонентов и минимумом или максимумом температуры плавления координаты точки экстремума  $x_{ext}$  и  $T_{ext}$  можно определить [306, 307] по следующим уравнениям (при  $B_s \neq B_1$ ,  $B_s < 2RT$  и  $B_1 < 2RT$ ):

$$x_{ext} = \frac{\Delta S_1 - \sqrt{\Delta S_1 \Delta S_2 + (\Delta S_1 - \Delta S_2)(\Delta S_1 \Delta H_2 - \Delta S_2 \Delta H_1)/(B_s - B_1)}}{\Delta S_1 - \Delta S_2}, \quad (10.83)$$

$$T_{ext} = T_1 - x_{ext}^2 (B_s - B_1)/\Delta S_1 = T_2 - (1 - x_{ext})^2 (B_s - B_1)/\Delta S_2. \quad (10.84)$$

Разложим  $T_{ext}(p)$  и  $x_{ext}(p)$  в ряд по давлению  $p$  и ограничимся первыми членами разложения:

$$T_{ext}(p) = T_{ext}(0) + (dT_{ext}/dp)_{p=0} dp, \quad (10.85)$$

$$x_{ext}(p) = x_{ext}(0) + (dx_{ext}/dp)_{p=0} dp. \quad (10.86)$$

После подстановки уравнения (10.77) и этих разложений в уравнение, аналогичное (10.84), и приравнивания коэффициентов при соответствующих производных, в работе [31] были получены выражения для  $(dT_{ext}/dp)_{p=0}$  и  $(dx_{ext}/dp)_{p=0}$ :

$$\left( \frac{dT_{ext}}{dp} \right)_{p=0} = \frac{[1 - x_{ext}(0)]\Delta V_1(0) + x_{ext}\Delta V_2(0)}{[1 - x_{ext}(0)]\Delta S_1(0) + x_{ext}\Delta S_2(0)}, \quad (10.87)$$

$$\left( \frac{dx_{ext}}{dp} \right)_{p=0} = \frac{1}{2(B_s - B_1)} \frac{\Delta S_1 \Delta S_2}{[1 - x_{ext}(0)]\Delta S_1(0) + x_{ext}\Delta S_2(0)} \times \left[ \frac{\Delta V_1(0)}{\Delta S_1(0)} - \frac{\Delta V_2(0)}{\Delta S_2(0)} \right]. \quad (10.88)$$

Выражения подобного вида, предназначенные для анализа эволюции фазовых диаграмм под давлением, ранее были получены также авторами работы [308].

Из (10.84) ясно, что на фазовой диаграмме двойной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов минимум температуры плавления будет наблюдаться, если  $(B_s - B_l) > 0$ ; в противоположном случае, когда  $(B_s - B_l) < 0$ , на фазовой диаграмме будет наблюдаться максимум температуры плавления.

Используя полученные соотношения, рассмотрим, как меняется вид фазовых диаграмм под влиянием внешнего давления. Для определенности рассуждений примем, что  $\Delta H_{1,2} > 0$ ,  $\Delta S_{1,2} > 0$  и  $\Delta V_{1,2} > 0$ ; как первый компонент системы будем рассматривать компонент с меньшей температурой плавления, т. е.  $T_2(0) > T_1(0)$ . Из уравнения (10.87) следует, что  $(dT_{\text{ext}}/dp)_{p=0} > 0$  и меняется от  $\Delta V_1(0)/\Delta S_1(0)$  до  $\Delta V_2(0)/\Delta S_2(0)$ . Пусть  $dT_1(p)/dp > dT_2(p)/dp$ , т. е.  $\Delta V_1(0)/\Delta S_1(0) > \Delta V_2(0)/\Delta S_2(0)$ . Тогда из (10.88) следует, что при  $(B_s - B_l) > 0$  точка минимума будет смещаться в область большего содержания второго компонента, так как  $(dx_{\text{ext}}/dp)_{p=0} > 0$ , и вверх по температуре, так как  $(dT_{\text{ext}}/dp)_{p=0} > 0$  (рис. 10.57 а). Если

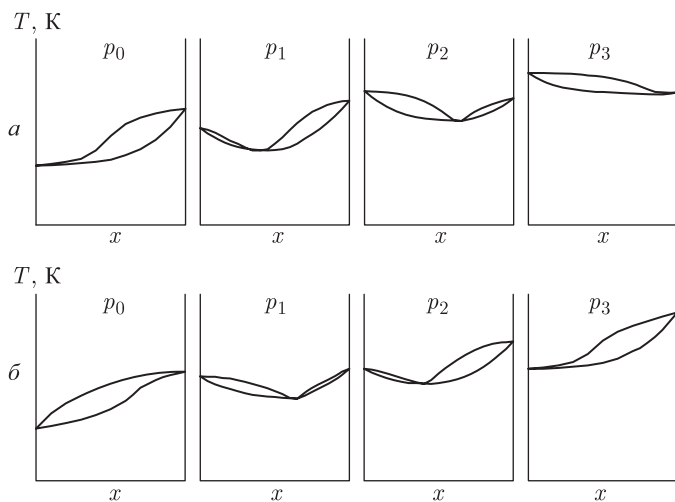


Рис. 10.57. Эволюция фазовой диаграммы двойной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов и минимумом температуры плавления (при  $B_s - B_l > 0$ ) под влиянием внешнего давления  $p_{\text{cr}} > p_3 > p_2 > p_1 > p_0 = 0$  [31]: (а)  $\Delta V_1(0)/\Delta S_1(0) > \Delta V_2(0)/\Delta S_2(0)$ ,  $(dx_{\text{min}}/dp)_{p=0} > 0$ ; (б)  $\Delta V_1(0)/\Delta S_1(0) < \Delta V_2(0)/\Delta S_2(0)$ ,  $(dx_{\text{min}}/dp)_{p=0} < 0$

$\Delta V_1(0)/\Delta S_1(0) < \Delta V_2(0)/\Delta S_2(0)$ , то при прочих равных условиях  $(dx_{\text{ext}}/dp)_{p=0} < 0$  и точка минимума под влиянием внешнего давления будет смещаться в область меньшего содержания второго компонента (рис. 10.57 б). Аналогично можно рассмотреть влияние внешнего давления на фазовую диаграмму с максимумом температуры плавления ( $B_s - B_l < 0$ ), которая показана на рис. 10.58.

При описании в субрегулярном приближении распада твердых растворов (см. п. 10.4.2) было принято, что энергии взаимообмена образующихся при распаде фаз равны, а скачки энтропии при переходе от одной фазы к другой равны нулю. С учетом этого была получена система уравнений (10.39), определяющая положение кривой распада. Зависимость энергии взаимообмена  $B_s$  от состава и температуры не позволяет получить из этих уравнений в явном виде решение для  $T_{\text{ext}}$ , подобное уравнению (10.68) или (10.70). Тем не менее характер эволюции фазовой диаграммы

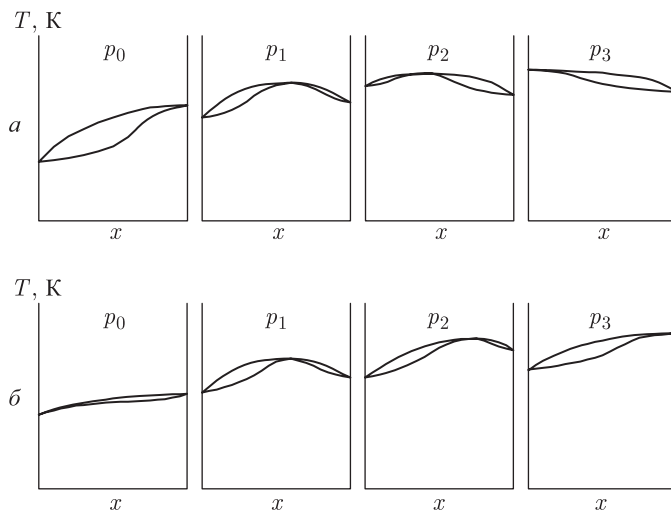


Рис. 10.58. Эволюция фазовой диаграммы двойной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов и максимумом температуры плавления (т. е. при  $B_s - B_l < 0$ ) под воздействием давления  $p_{cr} > p_3 > p_2 > p_1 > p_0 = 0$  [31]: (а)  $\Delta V_1(0)/\Delta S_1(0) > \Delta V_2(0)/\Delta S_2(0)$ ,  $(dx_{max}/dp)_{p=0} < 0$ ; (б)  $\Delta V_1(0)/\Delta S_1(0) < \Delta V_2(0)/\Delta S_2(0)$ ,  $(dx_{max}/dp)_{p=0} > 0$

двойной системы с твердофазным распадом в зависимости от внешнего давления можно установить, если предположить, как меняется  $T_{ext}$  при приложении давления.

Если при  $p > p_{cr}$  производная  $dT_{ext}/dp > 0$ , то с увеличением давления фазовая диаграмма двойной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов и точкой минимума или максимума вследствие перекрывания ликвидусно-сOLIDУСНОЙ области и области твердофазного распада будет переходить (в зависимости от соотношения между  $\Delta V_1(0)/\Delta S_1(0)$  и  $\Delta V_2(0)/\Delta S_2(0)$ ) в эвтектическую или перитектическую фазовую диаграмму. Если же при  $p > p_{cr}$  производная  $dT_{ext}/dp = 0$ , то вследствие повышения температур плавления компонентов и вызванного этим смещения кривых ликвидуса и солидуса в область повышенных температур эвтектическая фазовая диаграмма может перейти в диаграмму с минимумом температуры плавления и областью распада в твердом состоянии (рис. 10.59). Если приложенное внешнее давление не слишком высоко, то с ростом давления на эвтектической фазовой диаграмме двойной системы увеличиваются температура эвтектики и температуры плавления компонентов, а точка эвтектики смещается в сторону компонента с меньшей температурой плавления. Например, такое изменение фазовой диаграммы двойной системы Cd–Pb при увеличении приложенного давления до 4 ГПа следует из расчета [309].

Таким образом, эволюция фазовых диаграмм двойных и псевдобинарных систем при приложении внешнего давления определяется тем, как меняются теплоты и температуры плавления компонентов и энергии взаимнообмена твердой и жидкой фаз в зависимости от давления.

Из изложенного ясно, что воздействие внешнего давления оказывает заметное влияние на вид фазовой диаграммы. Это подтверждается многочисленными экспериментальными данными, приведенными, например, в работе [310]. Большое число экспериментальных и теоретических работ [311–315] посвящено изучению влияния высоких давлений на двойные системы М–С металлов VI или VII групп с углеродом;

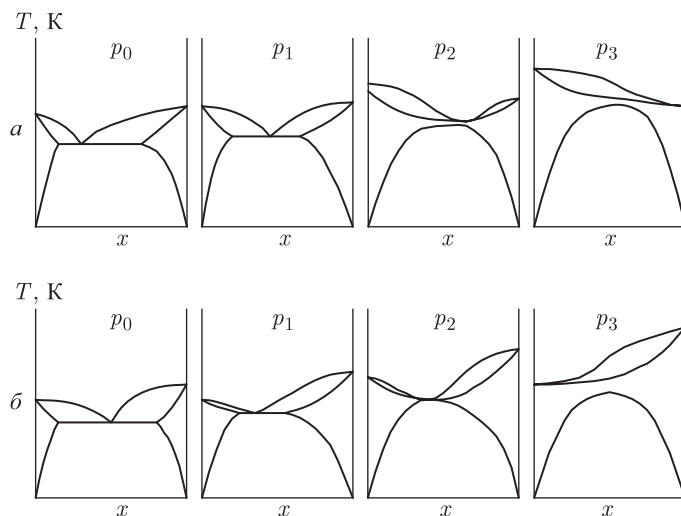


Рис. 10.59. Изменение фазовой диаграммы эвтектического типа (при  $B_s - B_1 > 0$ ) в зависимости от внешнего давления  $p_3 > p_2 > p_1 > p_0 > p_{cr} > 0$  [31]: (а)  $\Delta V_1(0)/\Delta S_1(0) > \Delta V_2(0)/\Delta S_2(0)$ ,  $dT_{ext}/dp = 0$ ; (б)  $\Delta V_1(0)/\Delta S_1(0) < \Delta V_2(0)/\Delta S_2(0)$ ,  $dT_{ext}/dp = 0$

особое внимание в этих исследованиях уделено построению диаграмм плавкости. Это обусловлено тем, что в системах М–С наблюдается кристаллизация алмаза из пересыщенного углеродом металлического расплава, при этом  $p$ – $T$ -условия кристаллизации ( $p = 5,0$ – $6,5$  ГПа (50–65 кбар или 50–65 тысяч атм.),  $T = 1500$ – $2000$  К) близки к соответствующим параметрам на линии фазового равновесия графит-алмаз. Аналогичные исследования двойных систем М–С (М — металл IV или V группы), в которых образуются нестехиометрические карбиды  $MC_y$ , немногочисленны (см., например, [316, 317]. Экспериментальные исследования изменения псевдобинарных систем  $M^{(1)}X$ – $M^{(2)}Y$  ( $X, Y = C, N, O$ ) под воздействием высокого давления до настоящего времени, по-видимому, отсутствуют. Поэтому могут быть полезны предварительные оценки возможной эволюции фазовых диаграмм двойных и псевдобинарных систем, образованных нестехиометрическими соединениями, под влиянием внешнего давления. Заметим, что при рассмотрении изменения фазовых диаграмм конкретных двойных или псевдобинарных систем под давлением нужно учитывать возможность структурных превращений.

### 10.5.2. Структурные вакансии в нестехиометрических соединениях под высоким давлением

Особенностью воздействия внешнего давления на сильно нестехиометрические соединения внедрения является возможность изменения концентрации структурных вакансий в этих соединениях.

Комплектные (бездефектные, т. е. не содержащие структурных вакансий ни в одной из подрешеток) составы некоторых из этих соединений при обычных условиях синтеза до сих пор не получены. Такими соединениями являются, например, карбиды ванадия и циркония, монооксиды титана и ванадия. Возможным путем синтеза практически бездефектных соединений (или соединений с такими соотношениями дефектностей подрешеток, которые при обычных способах синтеза не реализуются)



может быть применение повышенного давления в сочетании с высокой температурой, т. е. термобарический синтез.

Температура и давление входят в формулу свободной энергии образования соединения с обратными знаками, поэтому в общем случае повышение давления, как и понижение температуры, должно приводить к понижению равновесной для данных условий концентрации структурных вакансий. Однако теоретически равновесная концентрация вакансий является экспоненциальной функцией температуры и давления, поэтому она может быть сколь угодно мала, но ни при каких условиях не обращается в нуль. Поэтому следует рассматривать возможность получения при определенных условиях не абсолютно бездефектных соединений, а практически бездефектных, т. е. соединений с пренебрежимо малой концентрацией структурных вакансий.

В зависимости от соотношения дефектностей подрешеток в исходном веществе и от того, какое соотношение дефектностей желательно получить, термобарический синтез можно проводить с добавлением или без добавления каких-либо компонентов исходного вещества. Если термобарический синтез вести без добавления компонентов, то образование бездефектного (по одной или нескольким подрешеткам) соединения будет происходить вследствие миграции некоторого числа атомов того или иного сорта с поверхности кристалла, заполнения ими вакантных узлов в соответствующих подрешетках и захлопывания поверхностных вакансий. Если же к подвергаемому сжатию дефектному кристаллу добавляются недостающие компоненты, то образование бездефектного соединения происходит в результате миграции атомов добавляемых компонентов внутрь кристалла и заполнения ими вакантных узлов. В обоих случаях можно создать такие условия, при которых не произойдет полного исчезновения всех вакансий.

Имеются экспериментальные и теоретические работы, посвященные влиянию высокого статического давления на вещества со структурными вакансиями только в неметаллической подрешетке ( $\text{MoC}_y$ ,  $\text{WC}_y$ ) или в неметаллической и металлической подрешетках сразу ( $\text{TiO}$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{NbO}$ ).

Воздействие квазигидростатического давления 9 ГПа и температуры 1500 К на гексагональный карбид вольфрама  $\text{WC}_{0,90}$  и  $\text{WC}_{0,95}$  привело к образованию кубического карбида вольфрама [318]. Поскольку при изменении кристаллической структуры состав карбида остался неизменным, то в этом случае изменения концентрации структурных вакансий не произошло. Однако кубический карбид вольфрама в равновесном состоянии существует в ограниченном высокотемпературном интервале 2800–3020 К [214, 215]. Таким образом, приложение высокого давления привело к изменению положения области существования кубического карбида WC на фазовой диаграмме. Нужно также отметить некоторую сомнительность результатов [318]: дело в том, что гексагональный карбид WC не обладает областью гомогенности и может иметь только стехиометрический состав  $\text{WC}_{1,0}$ , поэтому не ясно, какие исходные образцы гексагонального карбида были использованы в работе [318]; возможно, эти образцы были двухфазны и содержали не только гексагональный карбид WC, но и металлический вольфрам. Схожий результат получен на карбиде молибдена: в равновесном состоянии кубический  $\text{MoC}_y$  имеет узкую область гомогенности  $\text{MoC}_{0,67}$ – $\text{MoC}_{0,76}$  и существует при температуре 2230–2870 К [234], а в термобарических условиях ( $p = 5\text{--}6$  ГПа,  $T = 2100\text{--}2800$  К) удалось получить стехиометрический кубический карбид молибдена MoC [319].

Авторы работ [320–323] экспериментально показали, что сжатие монооксидов титана и ванадия под давлением 6 ГПа (60 кбар) и более при температуре выше 1500 К сопровождается заметным понижением концентрации структурных вакансий как в металлической, так и кислородной подрешетках (табл. 10.31, 10.32).

Таблица 10.31. Изменение концентрации  $c$  структурных вакансий и числа атомов титана  $n_{\text{Ti}}$  и кислорода  $n_{\text{O}}$  в элементарной ячейке монооксида титана  $\text{TiO}_{1,0}$  в зависимости от давления  $p$  и температуры  $T$  термобарической обработки [320, 321]

$p$ (ГПа)	$T$ (К)	$c(\%)$	$n_{\text{Ti}}$	$n_{\text{O}}$
Исходный образец $\text{TiO}_{1,0}$		14,4	3,42	3,42
1,5	1500	13,0	3,48	3,48
7,74	1820	$\sim 0$	3,99	3,99
2,09	1920	13,2	3,47	3,47
2,74	1920	12,4	3,50	3,50
6,62	1920	5,9	3,76	3,76
7,74	1920	$\sim 0$	3,99	3,99

Таблица 10.32. Число атомов  $n_{\text{Ti}}$ ,  $n_{\text{O}}$  и  $n_{\text{V}}$ ,  $n_{\text{O}}$  в элементарных ячейках монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  и ванадия  $\text{VO}_y$  до и после термобарической обработки ( $p = 6$  ГПа,  $T = 1570$  К) [322, 323]

$\text{TiO}_y$					$\text{VO}_y$				
$y$	до обработки		после обработки		$y$	до обработки		после обработки	
	$n_{\text{Ti}}$	$n_{\text{O}}$	$n_{\text{Ti}}$	$n_{\text{O}}$		$n_{\text{V}}$	$n_{\text{O}}$	$n_{\text{V}}$	$n_{\text{O}}$
0,86	3,63	3,12	3,72	3,20	0,86	3,51	3,02	3,59	3,09
0,91	3,56	3,24	3,64	3,31	0,88	3,52	3,09	3,58	3,15
1,01	3,43	3,47	3,50	3,54	0,94	3,45	3,24	3,52	3,31
1,03	3,35	3,45	3,51	3,62	0,96	3,45	3,31	3,52	3,38
1,07	3,36	3,60	3,44	3,68	0,99	3,40	3,37	3,47	3,44
1,10	3,32	3,65	3,40	3,74	1,02	3,39	3,46	3,46	3,53
1,12	3,30	3,70	3,37	3,78	1,09	3,34	3,64	3,35	3,65
1,13	3,27	3,70	3,34	3,78	1,15	3,29	3,79	3,33	3,83
1,18	3,22	3,80	3,26	3,85	1,20	3,25	3,89	3,28	3,93
1,22	3,14	3,83	3,23	3,94	1,23	3,21	3,95	3,24	3,98

Судя по данным [320–323], вследствие термобарической обработки монооксидов  $\text{TiO}_y$  и  $\text{VO}_y$  в каждой подрешетке захлопывается одинаковое число вакансий, благодаря чему соотношение числа атомов металла и кислорода  $\text{O}/\text{M} = y$  в соединении  $\text{MO}_y$  остается неизменным. Аналогичные результаты получены в работах [324, 325]. В работе [324] после термобарической обработки ( $p = 9$  ГПа,  $T = 1300\text{--}1500$  К) монооксида титана  $\text{TiO}_{0,88}$  число формульных единиц в элементарной ячейке выросло с 3,52 до 3,98. Такая же обработка монооксида  $\text{TiO}_{1,27}$  привела к меньшему заполнению вакансий — число формульных единиц в ячейке выросло от 3,06 до 3,14. Термобарическая обработка ( $p = 9$  ГПа,  $T = 1870$  К) кубических монооксидов титана и ванадия [325] также привела к заполнению вакансий металлической и кислородной подрешеток: число формульных единиц в элементарной ячейке увеличилось с 3,62 до 3,94 для  $\text{TiO}_{0,84}$ , с 3,32 до 3,70 для  $\text{TiO}_{1,05}$ , с 3,48 до 4,00 для  $\text{VO}_{0,91}$  и с 3,40 до 3,79 для  $\text{VO}_{1,01}$ . Напротив, динамическое воздействие ударного сжатия величиной до 60 ГПа при температуре 300 К на монооксиды  $\text{TiO}_{0,84}$ ,  $\text{TiO}_{1,06}$  и  $\text{TiO}_{1,28}$  [326] привело только к незначительному изменению параметра решетки без сколько-нибудь заметного изменения концентрации структурных вакансий.

В работе [327] бездефектный кубический монооксид титана был получен термобарической обработкой порошка упорядоченного моноклинного (пр. гр.  $C2/m$ ) монооксида титана неизвестного состава под давлением 8 ГПа; период базисной

кубической решетки исходного моноклинного образца был равен 0,4146 нм. Сжатый образец был отожжен в течение 1 мин при температуре 1938 К, затем закален до комнатной температуры со скоростью охлаждения  $200 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ , после чего приложенное давление в течение нескольких часов было понижено до нормального. На рентгенограмме полученного монооксида присутствовали отражения только кубической фазы со структурой  $B1$  и периодом 0,4204 нм. Это значение хорошо согласуется с данными [321] для периода решетки бездефектного монооксида  $\text{TiO}_{1,0}$ . В работе [327] нет прямых экспериментальных доказательств полного или частичного исчезновения структурных вакансий после термобарической обработки, так как нет сведений о составе и плотности исходного и полученного образцов и потому неизвестно содержание вакансий в изученном монооксиде титана до и после обработки. Судя по рентгеновским фотоэлектронным спектрам, валентная полоса бездефектной кубической фазы несколько шире, чем таковая в упорядоченной моноклинной фазе, но это не может служить свидетельством схлapyвания структурных вакансий.

Статистико-термодинамический анализ равновесной концентрации структурных вакансий в кубическом монооксиде титана как функции приложенных давления и температуры был выполнен в работе [328]. Согласно ему даже при давлении 10 ГПа и температуре 1600 К монооксид титана должен содержать по 12,5 ат.% вакансий в каждой подрешетке. Это означает, что при условиях термобарической обработки, указанных в работах [320, 321] и в последующих исследованиях [323–325], бездефектный монооксид титана образоваться не может. Причиной расхождений между расчетом [328] и экспериментальными результатами могут быть некоторые произвольные допущения, сделанные в работе [328]. В частности, было принято, что постоянная Грюнайзена  $\gamma$  отрицательна, хотя для всех твердых веществ она положительна. Кроме того, энергии образования вакансий в подрешетках титана и кислорода были приняты равными и не зависящими от состава.

В работе [329] проведена интенсивная пластическая деформация поликристаллического нестехиометрического монооксида титана  $\text{TiO}_{1,23}$  ( $\text{Ti}_{0,78}\text{O}_{0,96}$ ) методом сдвига под давлением при разных степенях деформации. Исходный монооксид содержал 22 ат.% вакансий в подрешетке титана и имел период решетки 0,4168 нм. Для создания деформации использовали наковальни Бриджмена из сплава ВК6 (WC–Co) диаметром 5 мм. Порошок со средним размером частиц 100 мкм помещали между наковальнями и сжимали давлением до 8 ГПа. Деформация осуществлялась при комнатной температуре на воздухе вращением одной наковальни относительно другой со скоростью  $1 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ . При малых углах поворота были получены компактные образцы в форме двояковыпуклой линзы толщиной  $\sim 120$  мкм в центре, а при больших углах поворота образец расслаивался на отдельные чешуйки. В результате вращения на угол  $15^\circ$  при давлении 8 ГПа изменение периода решетки было в пределах ошибки эксперимента, а размер кристаллитов уменьшился до 130 нм. После деформации с поворотом на  $360 - 1080^\circ$  период решетки  $a_{B1}$  монооксида титана увеличился до 0,4171–0,4172 нм, а размер кристаллитов уменьшился до 40–90 нм. Если изменение периода решетки после деформации обусловлено изменением концентрации титановых вакансий, то наблюдаемому росту периода  $a_{B1}$  соответствует уменьшение содержания титановых вакансий с 22 до 19–20 ат.%. Авторы работы [329] не исключили и другую возможную причину изменения периода решетки — частичное восстановление монооксида в процессе деформационной обработки. Действительно, в работе [330] на большом числе оксидов разных металлов экспериментально показано, что под действием напряжения сдвига и высокого давления происходит частичное или полное восстановление оксидов; в последнем случае можно говорить о распаде оксидов с выделением металла. Это также ведет к изменению химического состава и, соответственно, изменению параметров кристаллической структуры.

В работах [331–334] была предложена термодинамическая модель нестехиометрических соединений, позволяющая описывать поведение структурных вакансий в термобарических условиях. Эта модель позволяет рассчитать давление и температуру, необходимые для получения в термодинамически равновесных условиях нестехиометрических соединений с заданным соотношением дефектностей кристаллических подрешеток. Основное содержание модели описано [334] и состоит в следующем.

Рассмотрим дефектное соединение, имеющее  $i$  неэквивалентных кристаллических подрешеток, в каждой из которых относительное число вакантных узлов равно  $n_i$ , а занятых узлов  $-m_i$ , т.е.  $n_i + m_i = 1$ . Обозначим свободную энергию Гиббса дефектного соединения как  $\Delta G(n)$ , а свободную энергию бездефектного кристалла как  $\Delta G$ . В этом случае свободную энергию Гиббса дефектного соединения можно представить в виде

$$\Delta G(n) = \Delta G + \sum \int \Delta H_i dn_i - TS_c + \sum \int \int \Delta V_i dn_i dp + \Delta F, \quad (10.89)$$

где  $\Delta H_i$  — энергия образования структурных вакансий в  $i$ -подрешетке;  $\Delta S_c$  — изменение конфигурационной части энтропии;  $\Delta V_i$  — изменение объема при образовании структурных вакансий в  $i$ -подрешетке;  $\Delta F = (\Delta E - T\Delta S)$  — изменение колебательной части свободной энергии кристалла. Полное изменение неконфигурационной (колебательной) части энтропии  $\Delta S$  равно

$$\Delta S = \sum \int \Delta S_i dn_i, \quad (10.90)$$

где  $\Delta S_i$  — изменение неконфигурационной энтропии при образовании вакансий в  $i$ -подрешетке.

Если к подвергаемому сжатию дефектному соединению добавляются какие-либо компоненты, то образование соединения с меньшим содержанием структурных вакансий или вообще бездефектного будет происходить в результате миграции атомов добавляемых компонентов внутрь кристалла и заполнения ими вакантных узлов в соответствующих подрешетках. Изменение объема при этом равно

$$\sum \int \Delta V_i dn_i = V + V_{\text{add}} - V_f, \quad (10.91)$$

где  $V$  — объем дефектного кристалла (в расчете на одну формульную единицу соединения),  $V_{\text{add}}$  — объем добавляемых компонентов,  $V_f$  — объем кристалла, полученного после  $p$ - $T$ -обработки. Объем будет изменяться не только из-за изменения дефектности, но и вследствие сжатия вещества под давлением и теплового расширения. Пусть  $v_i$  — не зависящий от состава объем  $i$ -компонента соединения,  $v_{\square_i}$  — объем вакансии в  $i$ -подрешетке;  $b_i$  — коэффициент пропорциональности, показывающий, какая часть структурных вакансий  $i$ -подрешетки должна быть заполнена в результате  $p$ - $T$ -обработки;  $x = V(p)/V(0)$  — сжатие ( $V(0)$  — объем вещества при  $p = 0$ ,  $V(p)$  — объем сжатого вещества);  $\alpha$  — коэффициент линейного термического расширения. В этом случае составляющие уравнения (10.91) равны

$$V = \sum \left[ v_i(1 - n_i) + \int v_{\square_i} dn_i \right], \quad (10.92a)$$

$$V_{\text{add}} = \sum b_i v_i n_i, \quad (10.92б)$$

$$V_f = x(1 + 3\alpha T) \sum \left[ v_i - v_i n_i(1 - b_i) + (1 - b_i) \int v_{\square_i} dn_i \right]. \quad (10.92в)$$

Для твердых веществ зависимость сжатия  $x$  от приведенного давления  $p/K$  ( $K$  — модуль всестороннего сжатия) описывается [335] выражением

$$p/K = 3 \left[ x^{-(A+3)/3} - x^{-4/3} \right] / (A - 1), \quad (10.93)$$

где  $A = [3(\partial K/\partial p)_{p=0} - 7]$ . Согласно работе [335], для различных твердых веществ величина  $(\partial K/\partial p)_{p=0}$  меняется в довольно узком интервале и ее среднее значение равно 4,8, откуда  $A = 7,4$ . При этом значении  $A$  уравнение (10.93) хорошо описывает сжатие твердых веществ (за исключением твердых инертных газов) при  $p/K \leq 2$ . При  $p/K \leq 0,25$  уравнение (10.93) преобразуется в линейную функцию сжатия от приведенного давления:

$$x = 1 - 0,8p/K. \quad (10.94)$$

С учетом (10.94) полное изменение объема кристалла (в расчете на одну формульную единицу соединения) равно

$$\begin{aligned} \sum \int \Delta V_i dn_i = \sum \left[ v_i(1 - n_i + n_i b_i) + \int v_{\square i} dn_i \right] - \\ - (1 - 0,8p/K)(1 + 3\alpha T) \sum \left[ v_i - v_i n_i(1 - b_i) + (1 - b_i) \int v_{\square i} dn_i \right]. \end{aligned} \quad (10.95)$$

Если сжатие ведется без добавления каких-либо компонентов, то число атомов кристалла не меняется и его объем после  $p$ - $T$ -обработки равен

$$V_f = (1 - 0,8p/K)(1 + 3\alpha T) \sum \left[ v_i(1 - n_i) + (1 - b_i) \int v_{\square i} dn_i \right], \quad (10.96)$$

а изменение объема кристалла в результате термобарической обработки определяется формулой

$$\begin{aligned} \sum \int \Delta V_i dn_i = \sum \left[ v_i(1 - n_i) + \int v_{\square i} dn_i \right] - \\ - (1 - 0,8p/K)(1 + 3\alpha T) \sum \left[ v_i(1 - n_i) + (1 - b_i) \int v_{\square i} dn_i \right]. \end{aligned} \quad (10.97)$$

Выражение (10.95) отличается от (10.97) наличием дополнительного слагаемого

$$[1 - (1 - 0,8p/K)(1 + 3\alpha T)] \sum b_i v_i n_i. \quad (10.98)$$

Если принять для описания тепловых колебаний модель Эйнштейна и представить кристалл как совокупность линейных осцилляторов со средней энергией

$$\bar{E} = \frac{k_B T^2}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V = \frac{h\nu \exp(h\nu/k_B T) + 1}{2 \exp(h\nu/k_B T) - 1}, \quad (10.99)$$

где  $Z$  — статистическая сумма состояний, то изменение энергии  $\Delta E$  в трехмерном кристалле при переходе от дефектного к бездефектному состоянию имеет вид

$$\Delta E = \frac{3}{2} \sum m_i h\nu_n \frac{\exp(h\nu_n/k_B T) + 1}{\exp(h\nu_n/k_B T) - 1} - \frac{3}{2} \sum m_{0i} h\nu \frac{\exp(h\nu/k_B T) + 1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}, \quad (10.100)$$

где  $m_i$ ,  $m_{0i}$  — число атомов в дефектном кристалле и в кристалле, полученном  $p$ - $T$ -обработкой;  $\nu_n$ ,  $\nu$  — частоты колебаний атомов в дефектном кристалле и в кристалле после  $p$ - $T$ -обработки.

Изменение конфигурационной энтропии определяется соотношением

$$\Delta S_c = k_B \sum \ln \frac{(m_i + n_i)}{m_i! n_i!} \quad (10.101)$$

с последующим разложением в соответствии с приближением Стирлинга.

При достижении в  $i$ -подрешетке такой концентрации структурных вакансий, которая равновесна для данных температуры  $T$  и давления  $p$ , свободная энергия Гиббса  $\Delta G(n)$  будет минимальна, поэтому

$$\frac{\partial[\Delta G(n)]}{\partial n_i} = \Delta H_i - T \frac{\partial[\Delta S_c]}{\partial n_i} + \frac{\partial \sum \int \int \Delta V_i dn_i dp}{\partial n_i} + \frac{\partial[\Delta E]}{\partial n_i} - T \Delta S_i = 0, \quad (10.102)$$

где

$$\partial[\Delta S_c]/\partial n_i = -k_B \ln(n_i/m_i), \quad (10.103)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sum \int \int \Delta V_i dn_i dp}{\partial n_i} = & \int v_{\square i} [1 - (1 - 0,8p/K)(1 + 3\alpha T)(1 - b_i)] dp - \\ & - \int v_i (1 - b_i) [1 - (1 - 0,8p/K)(1 + 3\alpha T)] dp, \end{aligned} \quad (10.104)$$

$$\frac{\partial[\Delta E]}{\partial n_i} = \frac{3m_i h}{2} \frac{\partial \nu_n}{\partial n_i} \left\{ \frac{\exp(h\nu_n/k_B T) + 1}{\exp(h\nu_n/k_B T) - 1} - \frac{2h\nu_n}{k_B T} \frac{\exp(h\nu_n/k_B T)}{[\exp(h\nu_n/k_B T) - 1]^2} \right\}. \quad (10.105)$$

С учетом того, что  $h\nu_n = k_B \theta$  ( $\theta \equiv \theta_E$  — характеристическая температура Эйнштейна) и

$$h \frac{\partial \nu_n}{\partial n_i} = k_B \frac{\partial \theta_E}{\partial n_i} = k_B \frac{\partial \theta}{\partial V} \frac{V}{\theta} \frac{\partial V}{\partial n_i} = k_B \frac{\theta}{V} \frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V} \frac{\partial V}{\partial n_i} = -k_B \theta \gamma \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial n_i}, \quad (10.106)$$

уравнение (10.105) запишем как

$$\begin{aligned} \frac{\partial[\Delta E]}{\partial n_i} = & -\frac{3m_i \gamma k_B \theta}{2} \frac{n_i (\partial v_{\square i} / \partial n_i) + v_{\square i}}{\sum (v_i m_i + v_{\square i} n_i)} \times \\ & \times \left\{ \frac{\exp(\theta/T) + 1}{\exp(\theta/T) - 1} - \frac{2\theta}{T} \frac{\exp(\theta/T)}{[\exp(\theta/T) - 1]^2} \right\}. \end{aligned} \quad (10.107)$$

Подставив (10.103), (10.104) и (10.107) в уравнение (10.102) и решая его относительно  $\ln(n_i/m_i)$ , получим

$$\begin{aligned} \ln(n_i/m_i) = & -\frac{\Delta H_i}{k_B T} + \frac{\Delta S_i}{k_B} - \frac{1}{k_B T} \int v_{\square i} [1 - (1 - 0,8p/K)(1 + 3\alpha T)(1 - b_i)] dp + \\ & + \frac{1}{k_B T} \int v_i (1 - b_i) [1 - (1 - 0,8p/K)(1 + 3\alpha T)] dp + \\ & + \frac{3m_i \gamma}{2} \frac{\theta}{T} \frac{n_i (\partial v_{\square i} / \partial n_i) + v_{\square i}}{\sum (v_i m_i + v_{\square i} n_i)} \left\{ \frac{\exp(\theta/T) + 1}{\exp(\theta/T) - 1} - \frac{2\theta}{T} \frac{\exp(\theta/T)}{[\exp(\theta/T) - 1]^2} \right\} \end{aligned} \quad (10.108)$$

для случая, когда к подвергаемому  $p$ - $T$ -обработке дефектному соединению добавляются какие-либо компоненты. Если термобарическая обработка ведется без добавления компонентов, тогда

$$\begin{aligned} \ln(n_i/m_i) = & -\frac{\Delta H_i}{k_B T} + \frac{\Delta S_i}{k_B} - \frac{1}{k_B T} \int v_{\square i} [1 - (1 - 0,8p/K)(1 + 3\alpha T)(1 - b_i)] dp + \\ & + \frac{1}{k_B T} \int v_i [1 - (1 - 0,8p/K)(1 + 3\alpha T)] dp + \end{aligned}$$

$$+ \frac{3m_i\gamma}{2} \frac{\theta}{T} \frac{n_i(\partial v_{\square i}/\partial n_i) + v_{\square i}}{\sum (v_i m_i + v_{\square i} n_i)} \left\{ \frac{\exp(\theta/T) + 1}{\exp(\theta/T) - 1} - \frac{2\theta}{T} \frac{\exp(\theta/T)}{[\exp(\theta/T) - 1]^2} \right\}. \quad (10.109)$$

Уравнения (10.108) и (10.109), полученные в работах [333, 334], допускают само-согласованное решение относительно  $n_i$ , если известны величины  $\Delta H_i$ ,  $\Delta S_i$ ,  $v_i$  и  $v_{\square i}$ , являющиеся параметрами этих уравнений. Для нестехиометрических карбидов, нитридов и оксидов при сравнительно небольших давлениях  $p/K \leq 0,1$  ( $p \approx 15\text{--}25$  ГПа) и температурах 1000–2000 К величина  $(1 - 0,8p/K)(1 + 3\alpha T) \approx 1$ , поэтому для указанных условий уравнения (10.108) и (10.109) упрощаются и приобретают вид

$$\ln(n_i/m_i) = -\frac{1}{k_B T} \left[ \Delta G_i + b_i v_{\square i} dp + \frac{\partial[\Delta E]}{\partial n_i} \right], \quad (10.110)$$

где  $\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i$ . Заметим, что упрощенное уравнение (10.110) применимо только в тех случаях, когда коэффициент заполнения структурных вакансий  $b_i \geq 0,95$ .

В работах [333, 334] описанная термодинамическая модель заполнения вакансий была применена к нестехиометрическим кубическим карбидам циркония и ванадия, которые в нормальных условиях на верхней границе области гомогенности имеют составы  $\text{ZrC}_{0,98}$  и  $\text{VC}_{0,87}(\text{VC}_{0,875})$  (см. п. 3.2 и табл. 3.3, разделы 10.3.2 и 10.3.4, а также рис. 10.18 и 10.24).

Согласно работам [336, 337], для карбида циркония  $\text{ZrC}_y \equiv \text{ZrC}_y \square_{1-y} \equiv \text{ZrC}_{1-n} \square_n$  ( $n \equiv 1 - y$ ) в интервале температур 1500–2500 К энергия образования углеродных вакансий равна  $\Delta H_{\square} = 0,524 - 0,520(1 - y)$  [эВ], а изменение колебательной энтропии  $\Delta S_C$  в зависимости от дефектности углеродной подрешетки есть  $\Delta S_{\square} = [0,88 - -31,84(1 - y)] \cdot 10^{-5}$  [эВ К<sup>-1</sup>]. Для близкого к стехиометрии карбида циркония температура Эйнштейна  $\theta_E = 750$  К [45]. Постоянная Грюнайзена  $\gamma$  для большинства карбидов составляет 1–2 [338], в работах [333, 334] при расчете для карбидов циркония и ванадия было взято среднее значение  $\gamma = 1,5$ .

Для оценки объема углеродной вакансии в карбиде циркония было принято, что объем одной формульной единицы стехиометрического  $\text{ZrC}$  с кубической структурой  $B1$  равен, с одной стороны, четверти объема элементарной ячейки, а с другой стороны — сумме объемов атомов циркония  $v_{\text{Zr}}$  и углерода  $v_C$ . Если период решетки равен  $a_{B1}$  и отношение атомных радиусов равно  $R_{\text{Zr}}/R_C = q$ , то

$$v_{\text{Zr}} = a_{B1}^3 q^3 / [4(1 + q^3)], \quad v_C = a_{B1}^3 / [4(1 + q^3)]. \quad (10.111)$$

Объем одной формульной единицы карбида  $\text{ZrC}_y \equiv \text{ZrC}_{1-\Delta n}$ , имеющего период  $a_{B1}(y)$ , равен

$$V = v_{\text{Zr}} + y v_C + (1 - y) v_{\square} = v_{\text{Zr}} + v_C + (1 - y)(v_{\square} - v_C) = a_{B1}^3(y)/4. \quad (10.112)$$

Поскольку  $v_{\text{Zr}} + v_C = a_{B1}^3/4$ , то  $v_{\square} - v_C = [a_{B1}^3(y) - a_{B1}^3]/[4(1 - y)]$ . В пределе, если  $y \rightarrow 1$  ( $\Delta n \rightarrow 0$ ), то  $a_{B1}(y) \rightarrow a_{B1}$ , поэтому

$$v_{\square} - v_C = -\frac{1}{4} \frac{\partial[a_{B1}^3(y)]}{\partial y} \quad \text{и} \quad v_{\square} = \frac{1}{4} \left\{ \frac{a_{B1}^3}{1 + q^3} - \frac{\partial[a_{B1}^3(y)]}{\partial y} \right\}. \quad (10.113)$$

Используя данные по изменению периода решетки карбида циркония в области его гомогенности, в работах [333, 334] нашли, что  $v_C^{\text{ZrC}} = 2,617 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$  и  $v_{\square}^{\text{ZrC}} = (2,494 - 2,684n) \cdot 10^{-30} \equiv (2,684y - 0,19) \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ .



Согласно работе [339], свободная энергия образования структурных вакансий в подрешетке углерода в расчете на одну формульную единицу карбида  $VC_y$  имеет вид

$$\Delta G_C = 0,415 + 1,574 \cdot 10^{-3}T + 7,553 \cdot 10^{-8}T^2 - 0,17 \lg T - 0,458 \cdot 10^{-3} \lg T + 4,525T^{-1} [\text{эВ}].$$

Для карбида ванадия  $VC_{0,87}$  характеристическая температура Эйнштейна  $\theta_E = 1050$  К [45]. Объемы атома углерода и углеродной вакансии в карбиде ванадия были рассчитаны так же, как это было сделано для карбида циркония, и составили  $v_C^{VC} = 3,065 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$  и  $v_{\square C}^{ZrC} = (3,856 - 19,45n - 0,56n^2 + 6,95n^3) \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ .

Модули всестороннего сжатия  $K$  карбидов  $VC_{0,87}$  и  $ZrC_{0,97-0,98}$  равны 398 ГПа [340] и 265 ГПа [341], соответственно, а средние коэффициенты линейного расширения этих карбидов —  $8,2 \cdot 10^{-6}$  и  $7,0 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  (см. табл. 10.25).

Очевидно, что для заполнения структурных вакансий синтез близких к стехиометрии бездефектных карбидов циркония и ванадия нужно вести с добавлением недостающего количества углерода. Задаваясь величиной  $n$  и температурой  $T$ , в соответствии с уравнением (10.108) в работах [333, 334] была рассчитана величина давления, необходимого для получения карбидов  $ZrC_{1-n}$  и  $VC_{1-n}$  из исходных карбидов  $ZrC_{0,98}$  и  $VC_{0,87}$  (табл. 10.33).

Таблица 10.33. Давление  $p$ , необходимое для получения при температуре  $T$  в термодинамически равновесных условиях карбидов циркония  $ZrC_y \equiv ZrC_{1-n}$  и ванадия  $VC_y \equiv VC_{1-n}$  с заданной концентрацией  $n = (1 - y)$  углеродных вакансий из исходных карбидов  $ZrC_{0,98}$  и  $VC_{0,87}$  [333, 334]

$n$	$y$	$ZrC_y \equiv ZrC_{1-n}$				$VC_y \equiv VC_{1-n}$			
		коэффициент заполнения $b$	$p$ (ГПа)			коэффициент заполнения $b$	$p$ (ГПа)		
			1500 К	2000 К	2500 К		800 К	1000 К	1300 К
0,05	0,95	—	—	—	—	0,615	3	7	12
0,01	0,99	0,500	13	28	41	0,923	8	11	16
0,001	0,999	0,950	31	52	73	0,992	14	19	26
$1 \cdot 10^{-4}$	0,9999	0,995	50	77	105	$\sim 1,0$	21	27	37
$1 \cdot 10^{-5}$	0,99999	$\sim 1,0$	69	103	137	$\sim 1,0$	28	36	48
$1 \cdot 10^{-6}$	0,999999	$\sim 1,0$	88	128	168	$\sim 1,0$	35	45	60

Результаты расчета показали, что с ростом давления концентрация структурных вакансий быстро понижается, асимптотически приближаясь к нулю (рис. 10.60). Начальные концентрации вакансий, равновесные для  $p = 0$  и выбранных температур, практически совпадают с соответствующими фазовыми границами на фазовых диаграммах систем  $Zr-C$  (рис. 10.18) и  $V-C$  (рис. 10.24). Например, расчет по уравнению (10.108) при  $p = 0$  и  $T = 1300$  К для карбида ванадия дает  $n = 0,135$ , т. е. в соответствии с расчетом в этих условиях термодинамически равновесен карбид  $VC_{0,865}$ , что практически совпадает с фазовой диаграммой.

Из (10.108) следует, что величина давления определяется в основном соотношением между  $\Delta H_i$  и  $\Delta S_i$ , т. е. величиной свободной энергии образования вакансий  $\Delta G_i$ , так как в сравнении с нею  $\partial[\Delta E]/\partial n_i$  невелика. Поскольку свободные энергии образования структурных вакансий в нестехиометрических карбидах и нитридах близки [303], то можно ожидать, что для получения этих соединений в практически бездефектном состоянии потребуются примерно одинаковые условия. Действительно, расчеты [333, 334] показали, что для получения карбида циркония  $ZrC_{0,999}$  ( $n = 0,001$ )

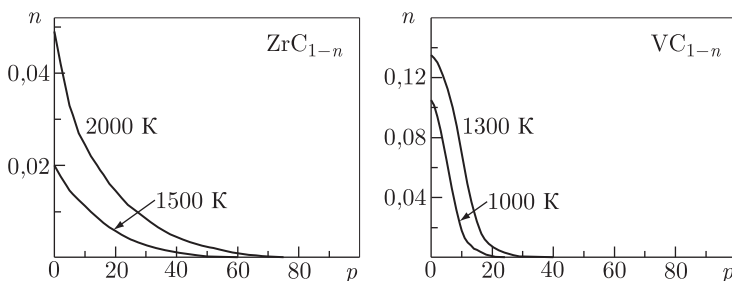


Рис. 10.60. Изменение содержания структурных вакансий,  $n$ , в углеродной подрешетке карбидов циркония  $ZrC_{1-n}$  и ванадия  $VC_{1-n}$  в зависимости от давления  $p$  и температуры  $T$  термобарической обработки исходных карбидов  $ZrC_{0,98}$  и  $VC_{0,87}$  (расчет [333, 334])

при температуре 1500 К необходимо давление 31 ГПа, а для получения карбида ванадия  $VC_{0,999}$  ( $n = 0,001$ ) требуются температура 1300 К и давление 26 ГПа.

Условия термобарического синтеза бездефектного кубического карбида ванадия  $VC_{1,0}$  рассчитывали также авторы работы [342]. Оцененную разность свободных энергий гипотетического бездефектного карбида  $VC_{1,0}$  и карбида  $VC_{0,88}$  они приравнивали величине  $p\Delta V$  ( $\Delta V$  — изменение объема системы, определенное без учета эффектов сжатия под давлением и термического расширения). Упрощенный подход привел к завышенной оценке давления, необходимого для заполнения вакансий в подрешетке углерода дефектного карбида ванадия. Согласно оценкам [342] для получения кубического карбида ванадия  $VC_{1,0}$  при температурах 700, 1000 и 1300 К требуются давления 92, 205 и 390 ГПа, т. е. на порядок выше, чем следует из расчетов [333, 334].

Таким образом, имеется ряд экспериментальных и теоретических работ, результаты которых говорят о возможности заполнения структурных вакансий в нестехиометрических соединениях в условиях одновременного приложения высоких давления и температуры.

\*\*\*

Расчет фазовых диаграмм двойных систем М–С ( $M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$ ) и  $Ti-N$  [22–26, 35, 79, 80, 137, 162, 191] с упорядочивающимися сильно нестехиометрическими соединениями является основным результатом применения метода функционала параметров порядка. Действительно, до последнего времени в литературе отсутствовали равновесные фазовые диаграммы этих систем в широком интервале температур от 300 К до температуры плавления.

Полученные результаты показывают, что метод функционала параметров порядка применим для расчета фазовых диаграмм в модельных и реальных системах с атомным упорядочением. Теоретический анализ показал, что в нестехиометрических карбидах и нитридах  $MX_y$  с базисной структурой  $B1$  термодинамически возможно образование сверхструктур типа  $M_2X$ ,  $M_3X_2$  и  $M_6X_5$ ; какие из этих сверхструктур образуются при упорядочении конкретного нестехиометрического соединения, зависит от ширины области гомогенности соединения  $MX_y$  и того, в равновесии с какими фазами находится соединение  $MX_y$ . Сверхструктуры типа  $M_4X_3$  и  $M_8X_7$  не могут формироваться в нестехиометрических кубических карбидах и нитридах  $MX_y$ . Исключением является карбид  $VC_y$ , в котором упорядоченная фаза  $V_8C_7$  образуется вследствие краевого эффекта: в неупорядоченном карбиде ванадия верхней границе области гомогенности соответствует карбид  $MC_y$  с  $y = 0,88$ , а не  $y = 1,00$ , как в других нестехиометрических соединениях внедрения  $MX_y$ . Недавно [343–345]

образование фазы  $V_8C_7$  удалось применить для получения карбида ванадия в нанокристаллическом состоянии. Измельчение зерен карбида ванадия происходило благодаря скачкообразному росту объема элементарной ячейки при переходе беспорядок–порядок  $VC_y-V_8C_7$ .

Самые низкие температуры перехода в упорядоченное состояние имеют нестехиометрические карбиды гафния, титана и циркония  $HfC_y$ ,  $TiC_y$  и  $ZrC_y$ . Это означает, что получить карбиды  $M^{(IV)}C_y$  переходных металлов IV группы в упорядоченном состоянии более сложно, чем карбиды ванадия, ниобия и тантала, так как при одинаковом содержании углерода  $y$  температуры отжига, достаточные для упорядочения карбидов  $M^{(IV)}C_y$ , на 300–700 К ниже, чем для карбидов  $M^{(V)}C_y$ . В результате этого диффузионная подвижность атомов углерода в карбидах  $M^{(IV)}C_y$  будет значительно меньше, чем в карбидах  $M^{(V)}C_y$ . Важным фактором, влияющим на диффузионную подвижность атомов внедрения, является атомный вес металлических атомов, поскольку с увеличением атомного веса металла скорость диффузии неметаллических атомов уменьшается. Взаимный учет температур перехода и атомного веса металла дает основания считать, что среди нестехиометрических карбидов наиболее сложным объектом для упорядочения является карбид гафния  $HfC_y$  — время его отжига при температуре не выше 750 К должно составлять тысячи часов; кроме того, упорядочение карбида гафния очень трудно определить инструментально. Очень тяжело достичь упорядочения в карбидах тантала и циркония  $TaC_y$  и  $ZrC_y$ .

В целом расчет принципиально верных значений основных термодинамических характеристик фазовых переходов порядок–беспорядок и порядок–порядок в рассмотренных нестехиометрических соединениях подтверждает правильность основных посылок метода функционала параметров порядка и используемых в нем приближений. Результаты теоретического анализа и выполненных расчетов свидетельствуют о применимости этого метода для качественного и количественного описания упорядочения в твердых растворах замещения и внедрения, в нестехиометрических соединениях.

Вместе с тем нужно отметить следующее. В работах [22, 25, 26, 31–35, 79] использован вариант МФПП, который обеспечивает одновременный учет только параметров дальнего порядка и обусловленных ими корреляций (или сверхструктурного ближнего порядка [346, 347]). Однако в упорядоченных фазах помимо корреляций, обусловленных дальним порядком, существуют близкодействующие корреляции, которые не исчезают при температуре перехода порядок–беспорядок, а сохраняются в неупорядоченной фазе в некотором температурном интервале выше  $T_{tr}$ , постепенно уменьшаясь с ростом температуры [348]. Ясно, что положение фазовых границ на рассчитанных фазовых диаграммах можно уточнить, если полностью учесть ближний порядок как упорядоченной, так и в неупорядоченной фазах. Таким образом, дальнейшее совершенствование метода функционала параметров порядка связано с дополнительным учетом эффектов ближнего порядка. В связи с этим следует обратить внимание на недавнюю работу [349], в которой обобщены результаты по фазовым равновесиям в системе W–C и по упорядочению карбида вольфрама  $W_2C$ . В работах [350, 351] впервые экспериментально установлено и объяснено упорядоченное распределение атомов углерода и структурных вакансий в ромбоэдрическом (тригональном) карбиде тантала  $\zeta$ - $Ta_4C_{3-x}$ .

Результаты расчетов фазовых диаграмм псевдобинарных карбидных систем в модели субрегулярных растворов согласуются с имеющимися экспериментальными данными и свидетельствуют о правомерности использования этой модели для расчета фазовых диаграмм других псевдобинарных систем с полным или частичным атомным замещением.

**Литература к главе 10**

1. *Cahn J. W.* Challenges of paradigm building for solid-state transformations. // In: Proc. of Intern. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations'99 (Kyoto, Japan, May 24–28, 1999) / Eds. M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki. Kyoto (Japan): The Japan Institute of Metals, 1999. P. 3–14.
2. *De Fontaine D.* The status of first principles phase diagram calculations. // In: Proc. of Intern. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations'99 (Kyoto, Japan, May 24–28, 1999) / Eds. M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki. Kyoto (Japan): The Japan Institute of Metals, 1999. P. 617–624.
3. *Kaufman L., Bernstein H.* Computer Calculation of Phase Diagrams. New York: Academic Press, 1970. 334 pp. (Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972. 326 С.)
4. *Sundman B., Ansara I., Hillert M., Inden G., Lukas H.-L., Kumar K. C. H.* Contributions to the thermodynamic modelling of solutions. // Z. Metallkunde. 2001. Bd. 92, № 6. S. 526–532.
5. *Jonsson S.* Phase relations in quaternary hard materials (PhD Thesis). Stockholm (Sweden): Royal Institute of Technology, 1993. 18 pp.
6. *Seifert H. J., Lukas H. L., Petzow G.* Thermodynamic optimization of the Ti–C system. // J. Phase Equilibria. 1996. V. 17, № 1. P. 24–35.
7. *Wriedt H. A., Murray J. L.* The nitrogen–titanium system. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8, № 4. P. 378–388.
8. *Huang W.* Thermodynamic evaluation of Nb–C system. // Mater. Sci. & Technol. 1990. V. 6, № 8. P. 687–694.
9. *Huang W.* An assesment of the V–C system. // Z. Metallkunde. 1991. Bd. 82.No 3. S. 174–181.
10. *Kikuchi R.* Theory of cooperative phenomena. // Phys. Rev. 1951. V. 81, № 6. P. 988–1003.
11. *Kurata M., Kikuchi R., Watari T.* Theory of cooperative phenomena. Detailed discussions of the cluster variation method. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21, № 3. P. 434–448.
12. *Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
13. *Priem T.* Etude de l'ordre a courte distance dans les carbures et nitrures non-stoechiometriques de metaux de transition par diffusion diffuse de neutrons. Rapport CEA-R-5499. Commissariat a l'Energie Atomique. Gif-sur-Yvette: Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 1989. 162 pp.
14. *Priem T., Beuneu B., de Novion C. H., Finel A., Livet F.* Short-range order, atomic displacements and effective interatomic ordering energies in  $\text{TiN}_{0.82}$ . // J. Physique France. 1989. V. 50, № 16. P. 2217–2242.
15. *De Novion C. H., Beuneu B., Priem T., Lorenzelli N., Finel A.* Defect structures and order–disorder transformations in transition metal carbides and nitrides. // In: The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides / Ed. R. Freer. Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 1990. P. 329–355.
16. *Ермаков С. М.* Метод Монте–Карло и смежные вопросы. М.: Наука, 1975. 471 с.
17. *Raabe D.* Computational Materials Science: The Simulations of Materials, Microstructures and Properties. Weinheim: Wiley– VCH, 1998. 379 pp.
18. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Order parameter functional method in the theory of atomic ordering. // Physica status solidi (b). 1985. V. 131, № 1. P. 43–51.

19. Гусев А. И., Ремпель А. А. Термодинамическая модель атомного упорядочения. Вывод основных уравнений модели. // ЖФХ. 1986. Т. 60, № 6. С. 1349–1352.
20. Gusev A. I., Rempel A. A. Calculating the energy parameters for CV and OPF methods. // Physica status solidi (b). 1987. V. 140, № 2. P. 335–346.
21. Gusev A. I. Atomic ordering and the order parameter functional method. // Philosoph. Mag. B. 1989. V. 60, № 3. P. 307–324.
22. Гусев А. И. Фазовые диаграммы упорядочивающихся систем в методе функционала параметров порядка. // ФТТ. 1990. Т. 32, № 9. С. 2752–2761.
23. Гусев А. И., Ремпель А. А. Термодинамическая модель атомного упорядочения. Фазовые диаграммы упорядоченных систем. // ЖФХ. 1991. Т. 65, № 3. С. 625–633.
24. Gusev A. I., Rempel A. A. Calculation of phase diagrams of interstitial compounds. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55, № 3. P. 299–304.
25. Gusev A. I., Rempel A. A. Phase diagrams of metal-carbon and metal-nitrogen systems and ordering in strongly nonstoichiometric carbides and nitrides. // Physica status solidi (a). 1997. V. 163, № 2. P. 273–304.
26. Gusev A. I., Rempel A. A. Atomic ordering and phase equilibria in strongly nonstoichiometric carbides and nitrides. // In: Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides / Eds. Y. G. Gogotsi and R. A. Andrievski. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 47–64.
27. Gusev A. I., Rempel A. A. OPF-method for calculation phase diagrams of hard materials. // Proc. Intern. Conf. on Advances in Hard Materials Production (May 4–6, 1992, Bonn, Germany). Shrewsbury, England: MPR Publ. Serv. Ltd, 1992. P. 39-1–39-11.
28. Gusev A. I. Phase equilibria in the ternary system titanium-boron-carbon: the sections  $TiC_y-TiB_2$  and  $B_4C_y-TiB_2$ . // J. Solid State Chem. 1997. V. 133, № 1. P. 205–210.
29. Гусев А. И., Ремпель С. В. Фазовая диаграмма тройной системы Zr-Nb-C. // Доклады РАН. 2000. Т. 375, № 4. С. 491–495.
30. Ремпель С. В., Гусев А. И. Фазовые равновесия в тройной системе Zr-Nb-C. // ЖФХ. 2001. Т. 75, № 9. С. 1553–1559.
31. Гусев А. И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
32. Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
33. 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, 2001. 608 pp.
34. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 580 с.
35. Гусев А. И. Фазовые равновесия и фазовые диаграммы систем с атомным упорядочением. // Доклады АН СССР. 1990. Т. 313, № 4. С. 887–893.
36. Ремпель А. А. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1992. 232 с.
37. Ремпель А. А. Эффекты атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических карбидах. // УФН. 1996. Т. 166, № 1. С. 33–62.
38. Gusev A. I. Short-range order in nonstoichiometric transition metal carbides, nitrides and oxides. // Physica status solidi (b). 1989. V. 156, № 1. P. 11–40.
39. Gusev A. I. Disorder and long-range order in nonstoichiometric interstitial compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides. // Physica status solidi (b). 1991. V. 163, № 1. P. 17–54.

40. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Superstructures of non-stoichiometric interstitial compounds and the distribution functions of interstitial atoms. // *Physica status solidi (a)*. 1993. V. 135, № 1. P. 15–58.
41. *Lipatnikov V. N., Gusev A. I., Ettmayer P., Lengauer W.* Phase transformation in non-stoichiometric vanadium carbide. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999. V. 11, № 1. P. 163–184.
42. *Липатников В. Н., Гусев А. И., Эттмайер П., Ленгауэр В.* Фазовые превращения беспорядок–порядок и теплоемкость нестехиометрического карбида ванадия. // *ФТТ*. 1999. Т. 41, № 3. С. 529–536.
43. *Стормс Э.* Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
44. *Том Л.* Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 296 с.
45. *Болгар А. С., Турчанин А. Г., Фесенко В. В.* Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наукова думка, 1973. 272 с.
46. *Болгар А. С., Литвиненко В. Ф.* Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наукова думка, 1980. 282 с.
47. *Kornilov A. N., Chelovskaya N. V., Zhelankin V. I., Shvelkin G. P.* Enthalpies of formation of hafnium carbides. // *J. Chem. Thermodyn.* 1977. V. 9, № 7. P. 629–642.
48. *Назарова С. З., Гусев А. И.* Стехиометрические твердые растворы карбидов ниобия и тантала и их свойства. // Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1987. С. 1–63.
49. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substance. Third edition. Weinheim: VCH, 1995. 1880 pp.
50. *Волкова Н. М., Гельд П. В.* Температурные зависимости энтальпии карбидов ванадия. // Труды Института химии УФАН СССР. 1967. Вып. 14. С. 41–46.
51. *Турчанин А. Г., Гусева Е. А., Морозов В. В., Болгар А. С., Фесенко В. В.* Энтальпия и теплоемкость нестехиометрических монокарбидов ванадия при высоких температурах. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1974. Т. 10, № 9. С. 1619–1622.
52. *Lipatnikov V. N., Lengauer W., Ettmayer P., Keil E., Groboth G., Kny E.* Effects of vacancy ordering on structure and properties of vanadium carbide. // *J. Alloys Comp.* 1997. V. 261, № 1. P. 192–197.
53. *Уикс К. Е., Блок Ф. Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Металлургия, 1965. 240 с.
54. *Войтович Р. Ф.* Тугоплавкие соединения: термодинамические характеристики. Киев: Наукова думка, 1971. 220 с.
55. Термодинамические свойства индивидуальных веществ (справочник в 4-х т.) / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1979, т. II, кн. 2. 340 С.; 1982, т. IV, кн. 2. 560 с.
56. *Othani H., Hillert M.* Thermodynamic assesment of the Ti–N system. // *CAL-PHAD: Comp. Coupl. Phase Diagrams and Thermochem.* 1990. V. 14, № 3. P. 289–306.
57. *Гусев А. И.* Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе Ti–C. // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 6. С. 507–532.
58. *Rudy E.* Compendium of Phase Diagram Data. Final Tech. Report AFML TR-65–2. Part V. Wright-Patterson Air Force Base (Ohio, USA): Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, 1969. 735 pp.
59. *Rudy E., Harmon D. P., Brukl C. E.* Ti–C and Zr–C system. // In: Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems (Part I. Related Binary Systems. Volume II). Tech. Report AFML-TR-65–2. Wright-Patterson Air



- Force Base (Ohio, USA): Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, 1965. P. 1–51.
60. *Bickerdike R.L., Hughes G.L.* An examination of part of the titanium–carbon system. // *J. Less-Common Metals*. 1959. V. 1, № 1. P. 42–49.
61. *Murray J.L.* The C–Ti system. // In: *Phase diagrams of Binary Titanium Alloys* / Ed. J.L. Murray. Metals Park (Ohio, USA): ASM Intern. Publ., 1987. P. 47–51.
62. *Murray J.L.* The C–Ti (carbon–titanium). // In: *Binary Alloy Phase Diagrams* / Ed. T. B. Massalski. Metals Park (Ohio, USA): ASM Intern. Publ., 1987. V. 1. P. 593–596.
63. *Binary Alloy Phase Diagrams* / Eds. T.B. Massalski, P.R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kasperzak. 2-nd edition. Metals Park (Ohio, USA): ASM Intern. Publ., 1990. V. 1. 1100 pp.
64. *Moissan H.* Preparation et propriétés du titane. // *Compt. Rend.* 1895. V. 120. P. 290–296.
65. *Goretzki H.* Neutron diffraction studies of titanium–carbon and zirconium–carbon alloys. // *Physica Status Solidi*. 1967. V. 20, № 2. P.K141–K143.
66. *Bittner H., Goretzki H.* Magnetische Untersuchungen der Carbide TiC, ZrC, HfC, VC, NbC und TaC. // *Monatsh. Chem.* 1962. Bd. 93, № 5. S. 1000–1004.
67. *Липатников В.Н., Коттар А., Зуева Л.В., Гусев А.И.* Фазовые превращения беспорядок–порядок и электросопротивление нестехиометрического карбида титана. // *ФТТ*. 1998. Т. 40, № 7. С. 1332–1340.
68. *Эм В.Т., Каримов И.А., Петрунин В.Ф., Хидиров И., Латергаус И.С., Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Прокудина В.К.* Нейтронографическое исследование упорядочения в карбидах титана. // *Кристаллография*. 1975. Т. 20, № 2. С. 320–323.
69. *Каримов И., Эм В.Т., Хидиров И., Латергаус И.С.* Нейтронографическое исследование упорядочения в карбидах титана и циркония. // *Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук*. 1979, № 4. С. 81–83.
70. *Арбузов М.П., Хаенко Б.В., Качковская Э.Т., Голуб С.Я.* Рентгенографическое исследование карбида титана в области его гомогенности. // *Укр. физ. журн.* 1984. Т. 19, № 3. С. 497–501.
71. *Moisy-Maurice V., Lorenzelli N., de Novion C.H., Convert P.* High temperature neutron diffraction study of the order–disorder transition in  $\text{TiC}_{1-x}$ . // *Acta Metall.* 1982. V. 30, № 9. P. 1769–1779.
72. *Ремеев А.Ш., Каримов И.* Нейтронографическое исследование кинетики структурных фазовых переходов. // *Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук*. 1986, № 2. С. 87–88.
73. *Власов В.А., Каримов И.А., Кустова Л.В.* Фазовый переход порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде титана. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1986. Т. 22, № 2. С. 231–233.
74. *Емельянов А.Н.* Температуропроводность нестехиометрического карбида титана в области фазового перехода порядок–беспорядок. // *ТВТ*. 1990. Т. 28, № 2. С. 269–276.
75. *Карпов А.В., Кобяков В.П., Черноморская Е.А.* Дилатометрия нестехиометрического карбида титана в области фазового перехода порядок–беспорядок. // *Неорган. материалы*. 1995. Т. 31, № 5. С. 655–659.
76. *Карпов А.В., Кобяков В.П.* Фазовый переход порядок–беспорядок в  $\text{TiC}_{0.55}$ . // *ФТТ*. 1996. Т. 38, № 5. С. 1638–1640.
77. *Lipatnikov V.N., Gusev A.I.* High-temperature heat capacity and order-disorder phase transformations in nonstoichiometric titanium carbide. // *Physica status solidi (b)*. 1999. V. 212, № 1. P. R11–R12.



78. *Липатников В. Н., Гусев А. И.* Эффекты упорядочения на структуре и теплоемкости нестехиометрического карбида титана. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69, № 9. С. 631–637.
79. *Гусев А. И.* Превращения беспорядок–порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях. // УФН. 2000. Т. 170, № 1. С. 3–40.
80. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Фазовые диаграммы систем Ti–C и Ti–N и атомное упорядочение нестехиометрических карбида и нитрида титана. // Доклады РАН. 1993. Т. 332, № 6. С. 717–721.
81. *Липатников В. Н., Гусев А. И.* Упорядочение в карбидах титана и ванадия. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 266 с.
82. *Enomoto M.* The C–Ti–V system (carbon–titanium–vanadium). // J. Phase Equilibria. 1996. V. 17, № 3. P. 237–247.
83. *Lorenzelli N., Caudron R., Landesman J. P., de Novion C. H.* Influence of the ordering of carbon vacancies on the electronic properties of TiC<sub>0.625</sub>. // Solid State Commun. 1986. V. 59, № 11. P. 765–769.
84. *Хаенко Б. В., Куколь В. В.* Реальная структура упорядочения карбида титана. // Кристаллография. 1989. Т. 34, № 6. С. 1513–1517.
85. *Moisy-Maurice V.* Structure atomique des carbures non-stoechiometriques de metaux de transition. Rapport CEA-R-5127. Commissariat a l'Energie Atomique. Gif-sur-Yvette (France), 1981. 184 pp.
86. *Хаенко Б. В., Куколь В. В., Гнапеецкий О. А., Сириченко С. В.* Структуры упорядочения монокарбидов переходных металлов IV группы. // Порошковая металлургия. 1990, № 6. С. 63–68.
87. *Lipatnikov V. N., Rempel A. A., Gusev A. I.* Atomic ordering and hardness of nonstoichiometric titanium carbide. Intern. // J. Refract. Metals and Hard Mater. 1997. V. 15, № 1–3. P. 61–64.
88. *Moisy-Maurice V., de Novion C. H., Christensen A. N., Just W.* Elastic diffuse neutron scattering study of the defect structure of TiC<sub>0.76</sub> and NbC<sub>0.73</sub>. // Solid State Commun. 1981. V. 39, № 5. P. 661–665.
89. *Landesman J. P., Treglia G., Turchi P., Ducastelle F.* Electronic structure and pairwise interactions in substoichiometric transition metal carbides and nitrides. // J. Physique France. 1985. V. 46, № 6. P. 1001–1015.
90. *Priem T., Beuneu B., de Novion C. H., Chevrier J., Livet F., Finel A., Lefevbre S.* Short-range order and static displacements in non-stoichiometric transition metal carbides and nitrides. // Physica B. 1989. V. 156–157, № 1. P. 47–49.
91. *Clapp P. C., Moss S. C.* Correlation functions of disordered binary alloys. // Phys. Rev. 1966. V. 142, № 2. P. 418–427.
92. *Fletcher R., Powell M. J. D.* A rapidly convergent descent method for minimization. The Computer // J. 1963. V. 6, № 2. P. 163–168.
93. *Livet F.* Linearized inverse Monte-Carlo method for applied to Ni<sub>3</sub>Fe. // Acta Metall. 1987. V. 35, № 12. P. 2915–2919.
94. *Hijmans J., de Boer J.* Approximation method for order–disorder problem. // Physica. 1955. V. 21, № 6. P. 471–516.
95. *Kikuchi R.* The cluster-variation method. // J. Physique France Colloq. 1977. V. 38, № C7. P. C7–307–C7–313.
96. *Finel A.* Contribution a l'etude des effets d'ordre dans le cadre do modele d'Ising: etats de base et diagrammes de phase. PhD Thesis. Paris (France): Universite Pierre et Marie Curie, 1987.
97. *Джалабадзе Н. В., Эристави Б. Г., Майсурадзе Н. И., Кутелия Э. Р.* О структуре кристаллических фаз в тонких пленках Ti–C. // ФММ. 1998. Т. 86, № 1. С. 85–92.

98. *Lengauer W., Binder S., Aigner K., Ettmayer P., Guillou A., Debuigne J.* Solid state properties of group IVb carbonitrides. // *J. Alloys Comp.* 1995. V. 217, № 1. P. 137–147.
99. *Емельянов А. Н.* Особенности фазового перехода порядок–беспорядок в нестехиометрических карбидах переходных металлов. // *ФТТ.* 1996. Т. 38, № 12. С. 3678–3682.
100. *Карпов А. В., Кобяков В. П.* Фазовый переход порядок–беспорядок в  $\text{TiC}_{0.55}$ . // *TBT.* 1996. Т. 34, № 6. С. 965–968.
101. *Lipatnikov V. N., Safonov A. V., Gusev A. I., Rempel A. A.* C–Ti. // *MSIT Workplace — Research Results.* Stuttgart: MSI, 2002, № 50.10097.9.20. P. 1–2.
102. *Guo B. C., Kerns K. P., Castleman A. W.*  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ -metallo-carbohedrenes: a new class of molecular clusters?. // *Science.* 1992. V. 255, № 5050. P. 1411–1413.
103. *Елецкий А. В., Смирнов Б. М.* Фуллерены и структуры углерода. // *УФН.* 1995. Т. 165, № 9. С. 977–1009.
104. *Guo B. C., Wei S., Purnell J., Buzza S., Castleman A. W.* Metallo-carbohedrenes [ $\text{M}_8\text{C}_{12}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{and Ti}$ )]: a class of stable molecular cluster ions. // *Science.* 1992. V. 256, № 5056. P. 515–516.
105. *Wei S., Guo B. C., Purnell J., Buzza S., Castleman A. W.* Metallocarbohedrenes as a class of stable neutral clusters: formation mechanism of  $\text{M}_8\text{C}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  and  $\text{V}$ ). // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96, № 11. P. 4166–4168.
106. *Pilgrim J. S., Duncan M. A.* Metallo-carbohedrenes: chromium, iron, and molybdenum analogues. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. V. 115, № 15. P. 6958–6961.
107. *Wei S., Guo B. C., Deng H. T., Kerns K., Purnell J., Buzza S., Castleman A. W.* Formation of metcars and face-centered cubic structures: thermodynamically or kinetically controlled?. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1994. V. 116, № 10. P. 4475–4476.
108. *Lin Z., Hall M. B.* Theoretical studies on the stability of  $\text{M}_8\text{C}_{12}$  clusters. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. V. 115, № 24. P. 11165–11168.
109. *Pilgrim J. S., Duncan M. A.* Photodissociation of metallo-carbohedrenes (met-cars) cluster cations. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. V. 115, № 8. P. 4395–4396.
110. *Guo B. C., Castleman A. W.* Metallo-carbohedrenes: a new class of molecular clusters. // *Adv. Met. Semicond. Clusters.* 1994. V. 2. P. 137–164.
111. *Castleman A. W.* Met-cars: a new class of cluster materials. // *Proc. - Electrochem. Soc.* 1994. V. 92–94. P. 346–359.
112. *Methfessel M., van Schilfgaarde M., Scheffler S.* Electronic structure and bonding in the metallocarbohedrene  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ . // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 70, № 1. P. 29–32.
113. *Reddy B. V., Khanna S. N., Jena P.* Electronic, magnetic, and geometric structure of metallo-carbohedrenes. // *Science.* 1992. V. 258, № 5088. P. 1640–1643.
114. *Софронов А. А., Макурин Ю. Н., Рыжков М. В., Ивановский А. Л.* Исследование электронной структуры и химических связей в соединении  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ . // *ЖСХ.* 1999. Т. 25, № 8. С. 597–603.
115. *Khanna S. N., Reddy B. V.* Geometry, stability and properties of metallo-carbohedrenes. *Comput.* // *Mater. Sci.* 1994. V. 2, № 3–4. P. 638–642.
116. *Weaver J. H., Martins J. L., Komeda T., Chen Y., Ono T. R., Kroll G. H., Troulier N., Haufler R. E., Smalley R. E.* Electronic structure of solid sixty-atom carbon ( $\text{C}_{60}$ ): experiment and theory. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66, № 13. P. 1741–1744.
117. *Saito S., Oshiyama A.* Cohesive mechanism and energy bands of a solid of carbon sixty-atom molecules. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66, № 20. P. 2637–2640.
118. *Guo B. C., Kerns K. P., Castleman A. W.* Reactivities of  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}^+$  at thermal energies. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. V. 115, № 16. P. 7415–7418.
119. *Ивановский А. Л., Софронов А. А., Макурин Ю. Н.* Квантовохимическое исследование электронного строения и природы химической связи для кристалличе-

- ских модификаций метастабильного дикарбида титана. // Теор. exper. химия. 1999. Т. 35, № 5. С. 289–294.
120. Jones D. W., McCollm I. J., Steadman R., Yerkess J. A neutron-diffraction study of the teragonal-monoclinic crystal structures of some uranium-thorium dicarbides. // J. Solid State Chem. 1987. V. 68, № 2. P. 219–226.
121. Raman S., Ramachandran G. N. Structure of a new carbide of titanium. // Current Science A. 1962. V. 31, № 3. P. 321–322.
122. Перекрестов В. И., Павлов А. В. Фазовый состав пленок системы Ti–C, полученных при технологических условиях алмазообразования и содержания углерода свыше 50 ат.%. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73, № 1. С. 17–20.
123. Rohlfing E. A., Cox D. M., Kaldor A. Production and characterization of supersonic carbon cluster beam. // J. Chem Phys. 1984. V. 81, № 7. P. 3322–3330.
124. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C<sub>60</sub>: buckminsterfullerene. // Nature. 1985. V. 318, № 6042. P. 162–163.
125. Curl R. F., Smalley R. E. Probing C<sub>60</sub>. // Science. 1988. V. 242, № 4881. P. 1017–1022.
126. Kroto H. W., Allaf A. W., Balm S. P. C<sub>60</sub>: buckminsterfullerene. // Chem. Rev. 1991. V. 91, № 6. P. 1213–1235.
127. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications. San-Diego: Academic Press, 1996. 965 pp.
128. Бучаченко А. Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы. // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 2. С. 99–118.
129. Guo T., Diener M. D., Chai Y., Alford M. J., Haufler R. E., Mclure S. M., Ohno T., Weaver J. H., Scuseria G. E., Smalley R. E. Uranium stabilization of C<sub>28</sub>: a tetravalent fullerene. // Science. 1992. V. 257, № 5077. P. 1661–1664.
130. Makurin Yu. N., Sofronov V. V., Gusev A. I., Ivanovsky A. L. Electronic structure and chemical stabilization of C<sub>28</sub> fullerene. // Chem. Physics. 2001. V. 270. P. 293–308.
131. Guo T., Smalley R. E., Scuseria G. E. Ab initio theoretical predictions of C<sub>28</sub>, C<sub>28</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>28</sub>F<sub>4</sub>, (TiC<sub>28</sub>)H<sub>4</sub> and MC<sub>28</sub> (M = Mg, Al, Si, S, Ca, Sc, Ti, Ge, Zr, and Sn). // J. Chem. Phys. 1993. V. 99, № 1. P. 352–359.
132. Dubrovinskaya N. A., Dubrovinsky L. S., Saxena S. K., Ahuja R., Johansson B. High-pressure study of titanium carbide. // J. Alloys Comp. 1999. V. 289, № 1–2. P. 24–27.
133. Gusev A. I., Rempel S. V. C–Zr. // MSIT Workplace— Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.12291.7.20. P. 1–2.
134. Хаенко Б. В. Упорядочение в кубических карбидах и нитридах переходных металлов IV, V групп. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 11. С. 1952–1960.
135. Obata N., Nakasawa N. Superlattice formation in zirconium–carbon system. // J. Nucl. Mater. 1976. V. 60, № 1. P. 39–42.
136. Lorenzelli R., de Dieuleveult I. Existence d'une surstructure dans le carbure de thorium sous-stoechiometrique: ThC<sub>0.76</sub>. // J. Nucl. Mater. 1969. V. 29, № 3. P. 349–353.
137. Гусев А. И. Фазовые диаграммы упорядоченных нестехиометрических карбида гафния и нитрида титана. // Доклады РАН. 1992. Т. 322, № 5. С. 918–923.
138. Gusev A. I. Structural stability boundaries for nonstoichiometric compounds. // Physica status solidi (a). 1989. V. 111, № 2. P. 443–450.
139. Gusev A. I., Zyryanova A. N., Rempel A. A. C–Hf. // MSIT Workplace—Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.12273.5.20. P. 1–2.

140. Зырянова А. Н., Назарова С. З., Гусев А. И. Аномалия магнитной восприимчивости как свидетельство упорядочения нестехиометрического карбида гафния  $\text{HfC}_y$ . // Доклады РАН. 1998. Т. 359, № 3. С. 348–353.
141. Зырянова А. Н., Гусев А. И. Магнитная восприимчивость и упорядочение нестехиометрического карбида гафния. // ЖФХ. 1998. Т. 72, № 12. С. 2234–2242.
142. Гусев А. И., Зырянова А. Н. Атомно-вакансионное упорядочение и магнитная восприимчивость нестехиометрического карбида гафния. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69, № 4. С. 296–301.
143. Moissan H. Preparation au four électrique de quelques métaux réfractaires: tungstène, molybdène, vanadium. // Compt. Rend. 1893. V. 116. P. 1225–1227.
144. Storms E. K., McNeal R. I. The vanadium–vanadium carbide system. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66, № 8. P. 1401–1408.
145. Rudy E., Windisch S., Brukl C. E. Revision of the vanadium–carbon and niobium–carbon systems. // In: Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems (Part I. Binary Systems. Volume XII). Tech. Report AFML-TR-65–2. Wright-Patterson Air Force Base (Ohio, USA): Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, 1967. P. 1–50.
146. Rudy E., Windisch S., Brukl C. E. Revision of the vanadium–carbon and niobium–carbon systems. // Planseeber. Pulvermet. 1968. Bd. 16, № 1. P. 3–33.
147. Carlson O. N., Ghaneya A. N., Smith J. F. The vanadium–carbon system. Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6, № 1. P. 115–124.
148. Storms E. K. C–V system. // In: Phase Equilibria Diagrams. Phase Diagrams for Ceramists / Ed. A. E. McHale. Westerville (Ohio): Amer. Ceram. Soc. Publ., 1994. V. X. P. 269–271.
149. Billingham J., Bell P. S., Lewis M. H. Superlattice with monoclinic symmetry based on compounds  $\text{V}_6\text{C}_5$ . // Philosoph. Mag. 1972. V. 25, № 3. P. 661–671.
150. Rudy E., Brukl C. E. Lower temperature modification of the  $\text{Nb}_2\text{C}$  and  $\text{V}_2\text{C}$ . // J. Amer. Ceram. Soc. 1967. V. 50, № 5. P. 265–268.
151. Billingham J., Bell P. S., Lewis M. H. Vacancy short-range order in substoichiometric transition metal carbides and nitrides with the NaCl structure. Electron diffraction studies of short-range ordered compounds. // Acta Crystallogr. A. 1972. V. 28, № 6. P. 602–606.
152. Venables J. D., Kahn D., Lye R. G. Structure of ordered compound  $\text{V}_6\text{C}_5$ . // Philosoph. Mag. 1968. V. 18, № 151. P. 177–192.
153. De Novion C. H., Lorenzelli N., Costa P. Superlattice structure in vanadium carbide  $\text{VC}_{1-x}$ . // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris B. 1966. V. 263, № 13. P. 775–778.
154. Алямовский С. И., Гельд П. В., Швейкин Г. П., Щетников Е. Н. Новая фаза в системе ванадий–углерод. // ЖНХ. 1968. Т. 13, № 3. С. 895–897.
155. Арбузов М. П., Хаенко Б. В., Фак В. Г., Носачев Ю. Ф. Исследование процессов упорядочения в сплавах на основе монокарбида ванадия. // Укр. физ. журнал. 1977. Т. 22, № 2. С. 291–297.
156. Athanassiadis T., Lorenzelli N., de Novion C. H. Diffraction studies of the order–disorder transformation in  $\text{V}_8\text{C}_7$ . // Ann. Chim. France. 1987. V. 12, № 2. P. 129–142.
157. Rafaja D., Lengauer W., Ettmayer P., Lipatnikov V. N. Rietveld analysis of the ordering in  $\text{V}_8\text{C}_7$ . // J. Alloys Comp. 1998. V. 269. P. 60–62.
158. Storms E. K., Lowe A., Baca E., Griffin J. The vaporization behavior of defect carbides. Part III. The vanadium–carbon system. // High Temp. Sci. 1973. V. 5, № 4. P. 276–290.

159. Хаенко Б. В., Фак В. Г. Процессы упорядочения и фазовые равновесия в системах V–C и V–N. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14, № 7. С. 1294–1301.
160. Wiesenberger H., Lengauer W., Ettmayer P. Reactive diffusion and phase equilibria in the V–C, Nb–C, Ta–C and Ta–N systems. // Acta Mater. 1998. V. 46, № 2. P. 651–666.
161. Гусев А. И. Фазовая диаграмма системы V–C. // Доклады РАН. 1999. Т. 365, № 5. С. 644–648.
162. Гусев А. И. Фазовая диаграмма системы ванадий–углерод с учетом упорядочения нестехиометрического карбида ванадия. // ЖФХ. 2000. Т. 74, № 4. С. 600–606.
163. Gusev A. I. C–V. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.10083.5.20. P. 1–2.
164. Волкова Н. М., Гельд П. В., Алямовский С. И. О фазовом превращении высшего карбида ванадия. // ЖНХ. 1965. Т. 10, № 7. С. 1758–1759.
165. Emmons G. H., Williams W. S. Thermodynamics of order–disorder transformations in vanadium carbide. // J. Mater. Science. 1983. V. 18, № 9. P. 2589–2602.
166. Shacklette L. W., Williams W. S. Influence of order–disorder transformations on the electrical resistivity of vanadium carbide. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7, № 12. P. 5041–5053.
167. Hiraga K. Vacancy ordering in vanadium carbides based on V<sub>6</sub>C<sub>5</sub>. // Philosoph. Mag. 1973. V. 27, № 6. 1301–1311.
168. Yvon K., Rieger W., Nowotny H. Die Kristallstruktur V<sub>2</sub>C. // Monatsh. Chem. 1966. V. 97, № 3. P. 689–694.
169. Smith J. F. The C–V system. // In: Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys / Ed. J. F. Smith. Materials Park, Ohio (USA): ASM Intern. Publication, 1989. P. 33–42.
170. Липатников В. Н., Гусев А. И. Магнитная восприимчивость упорядоченной фазы низшего карбида ванадия. // Сб. Тезисы докладов 5-го Всесоюзного совещания по химии, технологии и применению ванадиевых соединений (г. Чусовой, 9–11 июня 1987 г.) / Под ред. А. В. Ченцова. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1987. Ч. 1. С. 166.
171. Smith J. F., Carlson O. N., de Avillez R. R. The niobium–carbon system. // J. Nucl. Mater. 1987. V. 148, № 1. P. 1–16.
172. Storms E. K., Calcen B., Yencha A. The vaporization behavior of the defect carbides. Part I. The Nb–C system. // High Temp. Science. 1969. V. 1, № 4. P. 430–455.
173. Landesman J. P., Christensen A. N., de Novion C. H., Lorenzelli C. H., Convert P. Order-disorder transition and structure of the ordered vacancy compound Nb<sub>6</sub>C<sub>5</sub>: powder neutron diffraction studies. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 18, № 4. P. 809–823.
174. Гусев А. И., Ремпель А. А. Упорядочение в подрешетке углерода нестехиометрического карбида ниобия. // ФТТ. 1984. Т. 26, № 12. С. 3622–3627.
175. Ремпель А. А., Гусев А. И. Фазовый переход порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде ниобия. // Кристаллография. 1985. Т. 30, № 6. С. 1112–1115.
176. Gusev A. I., Rempel A. A. Order-disorder phase transition channel in niobium carbide. // Physica status solidi (a). 1986. V. 93, № 1. P. 71–80.
177. Venables J. D., Meyerhoff M. H. Ordering effect in NbC and TaC. // In: Solid State Chemistry: Proc. of 5-th Intern. Mater. Res. Symp. (NBS Special Publ. 364). Berkley (California): NBS Publ., 1972. P. 583–590.



178. *Lewis M. H., Billingham J., Bell P. S.* Non-stoichiometry in ceramic compounds. // In: Solid State Chemistry: Proc. of 5-th Intern. Mater. Res. Symp. (NBS Special Publ. 364). Berkley (California): NBS Publ., 1972. P. 1084–1114.
179. *Ремпель А. А., Гусев А. И.* Упорядочение в нестехиометрическом монокарбиде ниобия. // Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1983. С. 1–68.
180. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Зубков В. Г., Швейкин Г. П.* Структура упорядоченного карбида ниобия  $Nb_6C_5$ . // Доклады АН СССР. 1984. Т. 275, № 4. С. 883–887.
181. *Christensen A. N.* Vacancy order in  $Nb_6C_5$ . // Acta chem. scand. A. 1985. V. 39, № 10. P. 803–804.
182. *Хаенко Б. В., Сивак О. П.* Структура упорядочения монокарбида ниобия. // Кристаллография. 1990. Т. 35, № 5. С. 1110–1115.
183. *Dy L. C., Williams W. S.* Resistivity, superconductivity and order–disorder transformations in transition metal carbides and hydrogen-doped carbides. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53, № 12. P. 8915–8927.
184. *Landesman J.-P.* Etude de la stabilite de phases ordonnees dans les carbures et nitrures sous-stoechiometriques de metaux de transition. Rapport CEA-R-5342. Commissariat a l'Energie Atomique. Gif-sur-Yvette: Centre d'Etudes Nucleaires de Fontenay-aux-Roses, 1986. 176 pp.
185. *Gusev A. I., Rempel A. A.* A study of the atomic ordering in the niobium carbide using the magnetic susceptibility methods. // Physica Status Solidi (a). 1984. V. 84, № 2. P. 527–534.
186. *Gusev A. I., Zyryanova A. N., Rempel A. A.* C–Nb. // MSIT Workplace–Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.15740.9.20. P. 1–2.
187. *Yoon K., Parthe E.* Crystal structure of the  $\zeta$ -V, Nb and Ta carbides. // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26, № 2. P. 149–152.
188. *Gusev A. I., Zyryanova A. N., Rempel A. A.* C–Ta. // MSIT Workplace–Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.12290.10.20. P. 1–2.
189. *Ремпель А. А., Липатников В. Н., Гусев А. И.* Сверхструктура в нестехиометрическом карбиде тантала. // Доклады АН СССР. 1990. Т. 310, № 4. С. 878–882.
190. *Гусев А. И., Ремпель А. А., Липатников В. Н.* Несоразмерная сверхструктура и сверх-проводимость в карбиде тантала. // ФТТ. 1991. Т. 33, № 8. С. 2298–2305.
191. *Gusev A. I., Rempel A. A., Lipatnikov V. N.* Incommensurate ordered phase in nonstoichiometric tantalum carbide. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8, № 43. P. 8277–8293.
192. *Липатников В. Н., Ремпель А. А., Гусев А. И.* Влияние упорядочения вакансий на магнитную восприимчивость карбида тантала. // ЖНХ. 1988. Т. 33, № 7. С. 1860–1863.
193. *Gusev A. I., Rempel A. A., Lipatnikov V. N.* Magnetic susceptibility and atomic ordering in tantalum carbide. // Physica status solidi (a). 1988. V. 106, № 2. P. 459–466.
194. *Гусев А. И., Ремпель А. А., Липатников В. Н.* Термодинамическая модель атомного упорядочения. V. Теплоемкость нестехиометрических соединений в разных структурных состояниях. // ЖФХ. 1990. Т. 64, № 9. С. 2343–2348.
195. *Gusev A. I., Rempel A. A., Lipatnikov V. N.* Heat capacity of niobium and tantalum carbides  $NbC_y$  and  $TaC_y$  in disordered and ordered states below 300 K. // Physica status solidi (b). 1996. V. 194, № 2. P. 467–482.
196. *Lengauer W., Ettmayer P.* Some aspects of the formation of  $\varepsilon$ - $Ti_2N$ . // Revue de Chimie Miner. 1987. V. 24, № 6. P. 707–713.

197. *Lengauer W., Ettmayer P.* Investigations of phase equilibria in the Ti–N and Ti–Mo–N systems. // *Mater. Sci. Engineer. A.* 1988. V. 105–106. P. 257–263.
198. *Lengauer W.* The temperature gradient diffusion couple technique: an application of solid-solid phase reactions for phase diagram imaging. // *J. Solid State Chem.* 1991. V. 91, № 2. P. 279–285.
199. *Lengauer W.* The titanium–nitrogen system: a study of phase reactions in the subnitride region by means of diffusion couples. // *Acta Metall. Mater.* 1991. V. 39, № 12. P. 2985–2995.
200. *Lengauer W., Ettmayer P.* Phase diagram imaging by means of temperature-gradient diffusion couples. // *J. Phase Equilibria.* 1993. V. 14, № 2. P. 162–166.
201. *Gusev A. I., Rempel A. A.* N–Ti. // *MSIT Workplace — Research Results.* Stuttgart: MSI, 2002, № 50.14149.11.20. P. 1–2.
202. *Lobier C., Marcon J. P.* Etude et structure d'une nouvelle phase du sous-nitride de titane  $\text{Ti}_2\text{N}$ . // *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C.* 1969. V. 268, № 12. P. 1132–1135.
203. *Nagakura S., Kusunoki T.* Structure of titanium nitride  $\text{TiN}_x$  studied by electron diffraction and microscopy. // *J. Appl. Crystallogr.* 1977. V. 10, № 1. P. 52–56.
204. *Christensen A. N., Alamo A., Landesman J. P.* Structure of vacancy-ordered titanium heminitride  $\delta'$ - $\text{Ti}_2\text{N}$  by powder neutron diffraction. // *Acta Crystallogr. C.* 1985. V. 41, № 7. P. 1009–1011.
205. *Alamo A., de Novion C. H.* Ordered titanium heminitride  $\text{Ti}_2\text{N}$ . // In: 7-th Intern. Conf. Solid Compounds of the Transition Elements. Grenoble (France), 1982. Paper II A1.
206. *Etchessahar E., Yong-Un Sohn, Harmelin M., Debuigne J.* The Ti–N system: kinetic, calorimetric, structural and metallurgical investigations of the  $\delta'$ - $\text{TiN}_{0.51}$  phase. // *J. Less-Common Metals.* 1991. V. 167, № 2. P. 261–281.
207. *Lengauer W., Ettmayer P.* Thermal decomposition of  $\varepsilon$ - $\text{Ti}_2\text{N}$  and  $\delta'$ - $\text{TiN}_{0.50}$  investigated by high-temperature  $x$ -ray diffraction. // *High Temp. - High Pressure.* 1987. V. 19, № 6. P. 673–676.
208. *Lengauer W., Ettmayer P.* Recent advances in the field of transition-metal refractory nitrides. // *High Temp. - High Pressure.* 1990. V. 22, № 1. P. 13–24.
209. *Moissan H.* Nouvelle méthode de preparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxides. // *Compt. Rend.* 1897. V. 125. P. 839–844.
210. C–W (carbon–tungsten). // In: *Binary Alloy Phase Diagrams.* Eds. T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennet, H. Baker, L. Kasprzak. Metals Park (Ohio, USA): ASM Intern. Publ., 1987. V. 1. P. 599–600.
211. C–W (carbon–tungsten). // In: *Binary Alloy Phase Diagrams.* Eds. T. B. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kasprzak. 2-nd edition. Metals Park (Ohio, USA): ASM Intern. Publ., 1990. V. 1. P. 895–896.
212. *Rudy E., Windisch S.* Evidence to zeta  $\text{Fe}_2\text{N}$ -type sublattice order in  $\text{W}_2\text{C}$  at intermediate temperatures. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1967. V. 50, № 5. P. 272–273.
213. *Rudy E., Windisch S., Hoffman J. R.* W–C system: supplemental information on the Mo–C system. // In: *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems (Part I. Related Binary Systems. Vol. VI).* USAF Tech. Doc. Report AFML-TR-65–2. Wright-Patterson Air Force Base (Ohio, USA): Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, 1966. P. 1–50.
214. *Rudy E., Hoffman J. R.* Phasengleichgewichte im Bereich der kubischen Karbidphase im System Wolfram–Kohlenstoff. // *Planseeber. Pulvermet.* 1967. Bd. 15, № 3. S. 174–178.
215. *Sara R. V.* Phase equilibrium in the system tungsten–carbon. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1965. V. 48, № 5. P. 251–257.



216. C-W. // In: Phase Equilibria Diagrams. Phase Diagrams for Ceramists. Ed. A. E. McHale. Westerville (Ohio): Amer. Ceram. Soc. Publ., 1994. Vol. X. P. 272–273.
217. Yvon K., Nowotny H., Benesovsky F. Zur Kristallstruktur von  $W_2C$ . // Monatsh. Chemie. 1968. Bd. 99. № 2. S. 726–729.
218. Goldschmidt H. J., Brand J. A. The tungsten-rich region of the system tungsten–carbon. // J. Less-Common Metals. 1963. V. 5, № 2. P. 181–194.
219. Буторина Л. Н., Пинскер З. Г. Электронографическое исследование  $W_2C$ . // Кристаллография. 1960. Т. 5, № 4. С. 585–588.
220. Heetderks H. D., Rudy E., Eckert T. Differential thermal analysis apparatus for high temperatures. High temperature phase reactions in refractory carbide systems. // Planseeber. Pulvermet. 1965. Bd. 13, № 2. S. 104–125.
221. Ronsheim P., Toth L. E., Mazza A., Pfender E., Mitrofanov B. Direct current arc-plasma synthesis of tungsten carbides. // J. Mater. Science. 1981. V. 16, № 10. P. 2665–2674.
222. Willens R. H., Buehler E. The superconductivity of the monocarbides of tungsten and molybdenum. // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 7, № 1. P. 25–26.
223. Willens R. H., Buehler E., Matthias B. T. Superconductivity of the transition-metal carbides. // Phys. Rev. 1967. V. 159, № 2. P. 327–330.
224. Krainer E., Robitsch J. Röntgenographischer Nachweis des kubischen Wolframkarbides in funkenerosiv bearbeiteten Hartmetallen und in reinen Wolframschmelkarbiden. // Planseeber. Pulvermet. 1967. Bd. 15, № 1. S. 46–56.
225. Goton R. P. High temperature differential thermal analyzer. 1963. U.S. patent № 3084534.
226. Krainer E., Robitsch J. Zur Frage des kubischen Wolframkarbids. // Planseeber. Pulvermet. 1967. Bd. 15, № 3. S. 179–180.
227. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. В 2-х т. М.: Мир, 1971. 888 с.
228. Буторина Л. Н. Электронографическое исследование карбида вольфрама  $WC$ . // Кристаллография. 1960. Т. 5, № 2. С. 233–237.
229. Liu A. Y., Wentzcovitch R. M., Cohen M. L. Structural and electronic properties of  $WC$ . // Phys. Rev. B. 1988. V. 38, № 14. P. 9483–9488.
230. Rempel A. A., Würschum R., Schaefer H.-E. Atomic defects in hexagonal tungsten carbide studied by positron annihilation. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, № 9. P. 5945–5948.
231. Rempel A. A., Schaefer H.-E., Forster M., Girka A. I. Atomic defects in transition metal carbides and  $SiC$  studied by positron annihilation. // In: Materials Research Society Symposium Proceedings. V. 327 (Covalent Ceramics II: Non-oxides. Symposium held November 29 - December 2, 1993, Boston, Massachusetts, USA). Eds. A. R. Barron, G. S. Fischman, M. A. Fury, A. F. Hepp. - Pittsburgh (Pennsylvania): Materials Research Society, 1994. P. 301–304.
232. Puska M. J., Šob M., Brauer G., Korhonen T. Positron annihilation characteristics in perfect and imperfect transition metal carbides and nitrides. // J. Physique IV. 1995. V. 5, № 1. P. C1-135–C1-142.
233. Rudy E., Windisch S., Chang Y. A. Mo–C system. // In: Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems (Part I. Related Binary Systems. Vol. I). USAF Tech. Doc. Report AFML-TR-65–2. Wright-Patterson Air Force Base (Ohio, USA): Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, 1965. P. 1–164.
234. Rudy E., Windisch S., Stosick A. J., Hoffman J. R. The constitution of binary molybdenum–carbon alloys. // Transact. Met. Soc. AIME. 1967. V. 239, № 8. P. 1247–1267.

235. Юм-Розери В., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1959. 392 с.
236. Гусев А. И., Швейкин Г. П. Образование твердых растворов изоморфными карбидами, нитридами, окислами и боридами переходных металлов IV и V групп. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10, № 12. С. 2144–2147.
237. Knapton A. G. Niobium and tantalum alloys. // J. Less-Common Metals. 1960. V. 2, № 2. P. 113–124.
238. Гусев А. И., Швейкин Г. П. Энергия упругой деформации кристаллической решетки при образовании твердых растворов карбидов и нитридов переходных металлов. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12, № 9. С. 1565–1568.
239. Kieffer R., Nowotny H., Neckel A., Ettmayer P., Usner L. Zur Entmischung von kubischen Mehrstoffkarbiden. // Monatsh. Chem. 1968. V. 99, № 3. P. 1020–1027.
240. Гусев А. И. Влияние дефектности на характер взаимной растворимости тугоплавких соединений переменного состава. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19, № 8. С. 1319–1324.
241. Гусев А. И. Расчет диаграмм состояния псевдобинарных систем на основе тугоплавких карбидов титана, циркония, гафния и ванадия. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20, № 7. С. 1132–1137.
242. Гусев А. И. Диаграммы состояния псевдобинарных карбидных систем TiC–NbC, TiC–TaC, ZrC–NbC, ZrC–TaC, HfC–TaC. // ЖФХ. 1985. Т. 59, № 3. С. 579–584.
243. Гусев А. И. Прогнозирование и расчет диаграмм состояния псевдобинарных систем на основе тугоплавких соединений переходных металлов. // В сб.: Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния. М.: Наука, 1985. С. 42–47.
244. Gusev A. I. Formation of solid solutions by transition-metal carbides and nitrides and calculation of their phase diagrams. // In: VIII Intern. Pulvermet. Tagung. Dresden (GDR): Zentralinstitut Festkörperphysik und Werkstofforschung, 1985. Bd. 3: Vorträge. S. 169–179.
245. Гусев А. И. Фазовая диаграмма системы Ti–B–C в области температур 300–3500 К. // Доклады РАН. 1996. Т. 350, № 2. С. 209–212.
246. Гусев А. И. Фазовые равновесия в тройной системе Ti–B–C. // ЖФХ. 1997. Т. 71, № 7. С. 1177–1181.
247. Огородников В. В., Огородникова А. А. Расчет диаграмм состояния псевдобинарных систем монокарбидов ванадия, ниобия и тантала. // ЖФХ. 1977. Т. 51, № 2. С. 297–301.
248. Ремпель С. В., Гусев А. И. Распад твердых растворов в системе ZrC–NbC. // Доклады РАН. 1999. Т. 367, № 1. С. 85–89.
249. Ремпель С. В., Ремпель А. А., Гусев А. И. Скрытые области распада в модели субрегулярных растворов: система ZrC–NbC. // ЖФХ. 2000. Т. 74, № 3. С. 412–417.
250. Ремпель А. А., Гусев А. И., Швейкин Г. П. Термодинамический расчет диаграмм состояния систем  $VC_{0,88}$ –NbC,  $VC_{0,88}$ –TaC,  $VC_{0,88}$ –HfC, NbC–TaC, NbC–HfC. // ЖФХ. 1984. Т. 58, № 9. С. 2163–2167.
251. Gusev A. I. C–Ti–V. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.11051.1.20. P. 1–2.
252. Gusev A. I. C–V–Zr. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.11417.1.20. P. 1–2.
253. Gusev A. I. C–Hf–Ta. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.12276.1.20. P. 1–2.

254. *Gusev A. I.* C-Nb-Ti. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.12285.1.20. P. 1–2.
255. *Gusev A. I.* C-Nb-V. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.12815.1.20. P. 1–2.
256. *Gusev A. I.* C-Ta-V. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.12816.1.20. P. 1–2.
257. *Gusev A. I.* C-Hf-Ti. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.12819.1.20. P. 1–2.
258. *Gusev A. I.* C-Ti-Zr. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.12821.1.20. P. 1–2.
259. *Gusev A. I.* C-Hf-V. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.13605.1.20. P. 1–2.
260. *Gusev A. I.* C-Hf-Zr. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.13618.1.20. P. 1–2.
261. *Gusev A. I.* C-Ta-Ti. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.13982.1.20. P. 1–2.
262. *Gusev A. I.* C-Ta-Ti. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.13983.1.20. P. 1–2.
263. *Gusev A. I.* C-Hf-Nb. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.20508.1.20. P. 1–2.
264. *Rempel S. V., Rempel A. A., Gusev A. I.* C-Nb-Zr. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.11055.2.20. P. 1–2.
265. *Gusev A. I.* C-Nb-Ta. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.13606.2.20. P. 1–2.
266. *Kieffer R.* Preparation and properties of interstitial compounds. // J. Inst. Metals. 1969. V. 97, № 6. P. 164–171.
267. *Федоров Э. М., Андриевский Р. А.* О термодинамической устойчивости карбидных твердых растворов. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 3. С. 454–457.
268. *Уманский Я. С., Мюллер А. С.* Исследование ближнего порядка в тугоплавких соединениях. Сообщение 1. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1969, № 7. С. 130–133.
269. *Уманский Я. С., Мюллер А. С.* Исследование ближнего порядка в тугоплавких соединениях. Сообщение 2. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1970, № 1. С. 128–131.
270. *Иверонова В. И., Кацнельсон А. А.* Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977. 256 с.
271. *Шурин А. К., Разумова Н. А., Дмитриева Г. П., Хандрос Э. Л.* Диаграмма состояния системы Ni-ZrC-TaC. // Порошковая металлургия. 1987, № 1. С. 56–61.
272. *Шурин А. К., Дмитриева Г. П., Разумова Н. А., Хандрос Э. Л.* Диаграмма состояния системы Ni-VC-NbC. // Порошковая металлургия. 1987, № 8. С. 67–69.
273. *Stecher P., Benesovsky F., Neckel A., Nowotny H.* Untersuchungen in den Systemen Titan (Zirkonium, Hafnium)–Niob–Kohlenstoff. // Monatsh. Chemie. 1964. Bd. 95, № 6. S. 1630–1645.
274. *Федоров Т. Ф., Попова Н. М., Гладышевский Ю. И.* Тройные системы Hf-Nb-C, Zr-Nb-C и Ti-Nb-C. // Изв. АН СССР. Металлы. 1965, № 3. С. 158–163.
275. *Федоров Т. Ф., Гладышевский Ю. И.* Фазовые равновесия в тройных системах переходных металлов IV и V групп и углерода. // Порошковая металлургия. 1965, № 1. С. 37–40.

276. Ковальский А. Е., Вржещ Е. Я. Взаимная растворимость изоморфных тугоплавких карбидов с кубической решеткой (рентгеноанализ). Твердые сплавы // Сб. трудов ВНИИТС № 1. М.: Metallurgizdat, 1959. С. 305–319.
277. Емельянов В. С., Годин Ю. Г., Сучков И. И., Ястребков А. А. Исследование сплавов системы Zr–Nb–C. // Metallurgia и металловедение чистых металлов. Вып. 6. М.: Атомиздат. 1967. С. 92–100.
278. Van Effenterre P. Study of the equilibrium diagram and structural transformations obtained by quenching at different rates or tempering of Zr–Nb alloys (0–55 % Nb). Rapport CEA-R-4330. Commissariat a l'Energie Atomique. Saclay (France): Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay. 1972. 62 pp.
279. Flewitt P. E. J. A re-assement of the monotectoid loop ( $\beta$ -Nb+ $\beta$ -Zr) in the niobium-zirconium system. // J. Appl. Crystallogr. 1972. V. 5, № 6. P. 423–425.
280. Flewitt P. E. J. Phase transformations in niobium 16 to 40 % zirconium alloys above the monotectoid temperature— I, II. // Acta Metall. 1974. V. 22, № 1. P. 47–49.
281. Abriata J. P., Bolcich J. C. The Nb–Zr (niobium–zirconium) system. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 3, № 1. P. 34–44.
282. Guilmermet A. F. Thermodynamic analysis of the stable phases in the Zr–Nb system and calculation of the phase diagram. // Z. Metallkunde. 1991. Bd. 82, № 6. S. 478–487.
283. Hari Kumar K. S., Wollants P., Delaey L. Thermodynamic assesment of the Ti–Zr system and calculation of the Nb–Ti–Zr phase diagram. // J. Alloy Comp. 1994. V. 206, № 1–2. P. 121–127.
284. Бурибаев И., Талипов Н., Нурманов Н. А. Сегрегация атомов циркония на поверхности гафния и сплава ниобий-цирконий при высокотемпературном прогреве. // Изв. АН СССР. Серия физическая. 1991. Т. 55, № 12. С. 2340–2343.
285. Ремпель С. В., Гусев А. И. Поверхностная сегрегация ZrC из разбавленного твердого раствора карбида циркония в карбиде ниобия. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37, № 10. С. 1205–1211.
286. Ремпель С. В., Гусев А. И. Поверхностная сегрегация ZrC из карбидного твердого раствора. // ФТТ. 2002. Т. 44, № 1. С. 66–71.
287. Wynblatt P., Ku R. C. Surface energy and solute strain energy effects in surface segregation. // Surf. Sci. 1977. V. 65, № 2. P. 511–531.
288. McCune R. C., Wynblatt P. Calcium segregation to a magnesium oxide (100) surface. // J. Amer. Ceram. Soc. 1983. V. 66, № 2. P. 111–117.
289. Brown K. R., Bonnel D. A. Cation segregation to yttrium aluminium garnet (111) surfaces. // Surf. Sci. 1998. V. 414, № 3. P. 341–352.
290. Гусев А. И. Анализ поверхностной сегрегации и твердофазного распада твердых растворов замещения. // Доклады РАН. 2003. Т. 392, № 3. С. 356–361.
291. Гусев А. И. Твердофазный распад и поверхностная сегрегация в карбидных твердых растворах. // ЖФХ. 2004. Т. 78, № 3. С. 439–445.
292. Слезов В. В., Сагалович В. В. Диффузионный распад твердых растворов. // УФН. 1987. Т. 151, № 1. С. 67–104.
293. Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D. H. Surface Tension and Adsorption. New York: Wiley & Sons, 1966. P. 158.
294. Warren R. Solid-liquid interfacial energies in binary and pseudobinary systems. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15, № 10. P. 2489–2496.
295. Милова Г. Д., Гусев А. И. Метод расчета растворимости оксидов в криолите. // Расплавы. 1991, № 5. С. 79–83.
296. Gusev A. I. The ternary system titanium-boron-carbon: TiC<sub>y</sub>–TiB<sub>2</sub> and B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> cross-sections. // In: Proc. of the ISBB'96 - 12-th Intern. Symp. on Boron, Borides

- and Related Com-pounds (25–30 August 1996, Baden, Austria). Wien (Austria): Universitat Wien, 1996. P. 23.
297. *Орданьян С. С., Унрод В. И., Августинник А. И.* Реакция в системе  $\text{TiC}_x\text{--TiB}_2$ . // Порошковая металлургия. 1975, № 9. С. 40–43.
298. *Duschanek H., Rogl P., Lukas H. L.* Critical assessment and thermodynamic calculation of the boron-carbon-titanium (B–C–Ti) ternary system. // J. Phase Equilibria. 1995. V. 16, № 1. P. 46–60.
299. *Schouler M., Dicarroir M., Bernard C.* Mise au point sur la topographie et les proprietes des systemes metal–carbone–azote (M–C–N) et metal–carbone–bore (M–C–B). // Rev. Intern. Hautes Temp. Refr. 1983. V. 20, № 4. P. 261–311.
300. *Villars P., Prince A., Okamoto H.* Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams. // Metals Park (Ohio, USA): ASM Publication, 1995. V. 5. P. 5373–5379.
301. *Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П.* Оксикариды и оксинитриды металлов IVa и Va подгрупп. М.: Наука, 1981. 144 с.
302. *Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П.* Превращения в тугоплавких соединениях, вызванные высокими давлениями и температурами. // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 12. С. 2262–2280.
303. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Термодинамика структурных вакансий в нестехиометрических фазах внедрения. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 114 с.
304. *Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Гусев А. И., Швейкин Г. П.* Влияние высоких давлений и температур на дефектные фазы внедрения. Свердловск: УрО РАН, 1992. 114 с.
305. *Каменецкая Л. С.* Анализ диаграмм состояния бинарных систем при переменном давлении. // ЖФХ. 1964. Т. 38, № 1. С. 74–79.
306. *Пинес Б. Я.* Очерки по металлофизике. Харьков: Харьк. гос. университет, 1961. 316 с.
307. *Данилов В. И., Каменецкая Д. С.* О влиянии молекулярного взаимодействия на равновесие фаз в бинарных системах. // ЖФХ. 1948. Т. 22, № 1. С. 69–79.
308. *Корнев В. В., Дутчак Я. И., Коренчук Н. М.* Влияние внешнего давления на тип диаграмм состояния бинарных систем. // ЖФХ. 1978. Т. 52, № 7. С. 1648–1651.
309. *Zhou W., Song L., Zhao M.* Calculation of high pressure phase diagrams of binary alloy systems. // J. Less-Common Met. 1990. V. 160, № 2. P. 237–245.
310. *Тонков Е. Ю.* Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. М.: Наука, 1983. 280 с.
311. *Ершова Т. П., Каменецкая Д. С.*  $T - p - N_c$  диаграммы состояния двойных систем металл (марганец, кобальт, никель)–углерод. // В кн.: Диаграммы состояния в материаловедении. Киев: Институт проблем материаловедения АН УССР, 1980. С. 34–45.
312. *Каменецкая Д. С., Корсунская И. А.* Изменение под давлением равновесия твердых фаз с расплавом в системах металл–углерод и процесс образования алмаза. // В кн.: Диаграммы состояния в материаловедении. Киев: Институт проблем материаловедения АН УССР, 1980. С. 28–34.
313. *Корсунская И. А., Каменецкая Д. С., Ершова Т. П.* Расчет  $T - p - c$  диаграммы состояния системы Fe–C в области равновесий с расплавом при давлениях до 100 кбар. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210, № 3. С. 577–580.
314. *Strong H. M.* The nickel–nickel carbide eutectic and its variation with pressure. // Trans. Met. Soc. AIME. 1965. V. 233, № 4. P. 643–651.
315. *Strong H. M.* Variation with pressure of nuckel–carbon eutectic. // Acta Met. 1964. V. 12, № 12. P. 1411–1419.



316. Каменецкая Д. С., Штеренберг Л. Е.  $T - p - N_c$  диаграмма состояния системы тантал-углерод. // В кн.: Диаграммы состояния тугоплавких систем. Киев: Институт проблем материаловедения АН УССР, 1980. С. 32–38.
317. Каменецкая Д. С., Штеренберг Л. Е. Диаграмма состояния системы Nb–C при высоком давлении. // В кн.: IV Всесоюзн. совещание «Диаграммы состояния металлических систем». М.: Наука, 1982. С. 25–26.
318. Самсонов Г. В., Ковтун В. И., Тимофеева И. И., Алексеевский В. П., Литвин Ю. А., Ярош В. В. Исследование возможности получения карбида вольфрама при высоких давлениях. // В кн.: Влияние высоких давлений на вещество. Киев: ОНТИ Института проблем материаловедения АН УССР, 1976. С. 9–13.
319. Clougherty E. V., Lothrop K. H., Kafalas J. A. New phase formed by high pressure treatment: face-centred cubic molybdenum monocarbide. // *Nature*. 1961. V. 191, № 4794. P. 1194–1195.
320. Taylor A., Doyle N. J. Vacancy filling in titanium monoxide by the combined action of temperature and pressure. // *Colloq. Intern. Centre Nation Rech. Sci.* 1970. V. 188. P. 261–280.
321. Taylor A., Doyle N. J. Vacancy filling in titanium monoxide and similar semi-metals. // In: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids* / Eds. L. Eyring, M. O. Keefe. Amsterdam–London: North-Holland Publ., 1970. P. 523–540.
322. Banus M. D., Reed T. B. Structural, electrical and magnetic properties of vacancy stabilized cubic TiO and VO. // In: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids* / Eds. L. Eyring, M. O. Keefe. Amsterdam–London: North-Holland Publ., 1970. P. 488–521.
323. Banus M. D., Reed T. B., Strauss A. J. Electrical and magnetic properties of TiO and VO. // *Phys. Rev. B*. 1972. V. 5, № 8. P. 2775–2784.
324. Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П., Попова С. В., Бойко С. Г. О моноокисях титана с комплектами подрешетками титана и кислорода. // *ФТТ*. 1977. Т. 19, № 3. С. 858–859.
325. Переляев В. А., Кадырова Н. И., Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И. Магнитная восприимчивость монооксидов титана и ванадия после термобарической обработки. // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*. 1984. Т. 20, № 9. С. 1501–1504.
326. Syono Y., Goto T., Nakai J., Nakagawa Y., Iwasaki H. Shock compression of titanium monoxide up to 600 kbar. // *J. Phys. Soc. Japan*. 1974. V. 37, № 2. P. 442–446.
327. Bartkowski S., Neumann M., Kurmaev E. Z., Fedorenko V. V., Shamin S. N., Cherkashenko V. M., Nemnonov S. N., Winiarski A., Rubie D. C. Electronic structure of titanium monoxide. // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 56, № 16. P. 10656–10667.
328. Iwasaki H. Equilibrium concentration of vacancies in titanium monoxide under high pressure. Japan. // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 10, № 9. P. 1149–1155.
329. Валеева А. А., Гижевский Б. А., Пилюгин В. П., Ремпель А. А. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру поликристаллического монооксида титана. // *ФММ*. 2005. Т. 99, № 1. С. 65–70.
330. Верещагин Л. Ф., Зубова Е. В., Бурдина К. П., Апарников Г. Л. Поведение окислов при действии высокого давления с одновременным приложением напряжения сдвига. // *Доклады АН СССР*. 1971. Т. 196, № 4. С. 817–818.
331. Гусев А. И. Зависимость температура-давление-состав для соединений переменного состава на примере карбида циркония. // В кн.: *Диаграммы состояния тугоплавких систем*. Киев: Институт проблем материаловедения АН УССР. 1980. С. 132–138.

332. Гусев А. И. Возможность синтеза бездефектного стехиометрического монокарбида ванадия при использовании высоких давления и температуры. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 7. С. 1138–1142.
333. Гусев А. И. Структурные вакансии в соединениях переменного состава при высоком давлении. // ЖФХ. 1980. Т. 54, № 9. С. 2211–2216.
334. Gusev A. I. Structural vacancies in nonstoichiometric compounds at high pressure. Thermodynamic model. // Physica status solidi (a). 1984. V. 85, № 1. P. 159–166.
335. Воронов Ф. Ф. Сжатие твердых тел при высоких давлениях. // Доклады АН СССР. 1976. Т. 226, № 5. С. 1052–1055.
336. Гусев А. И. Статистический подход к описанию процесса образования структурных вакансий в соединениях переменного состава на примере нитрида и карбида циркония. // ЖФХ. 1979. Т. 53, № 6. С. 1379–1383.
337. Гусев А. И. Расчет некоторых термодинамических характеристик структурных вакансий в тугоплавких соединениях типа карбидов циркония и ниобия. // ТВТ. 1979. Т. 17, № 6. С. 1232–1235.
338. Jun C., Shaffer P. Elastic moduli of niobium carbide and tantalum carbide at high temperature. // J. Less-Common Metals. 1971. V. 28, № 4. P. 367–372.
339. Гусев А. И. Характеристики образования структурных вакансий в карбиде ванадия и термодинамические характеристики бездефектного карбида ванадия. // ЖФХ. 1983. Т. 57, № 6. С. 1382–1386.
340. Францевич И. Н., Жураковский Е. А., Лященко А. Б. Упругие постоянные и особенности электронного строения некоторых классов тугоплавких соединений, получаемых металлокерамическим путем. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3, № 1. С. 8–13.
341. Гусев А. И., Иванов Н. А., Швейкин Г. П., Гельд П. В. Некоторые свойства растворов систем  $ZrC_{0.97}-NbN_{0.93}$  и  $Zr_{0.5}Nb_{0.5}C_xN_{0.98-x}$ . // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 8. С. 1391–1395.
342. Федюков А. С., Ивановский А. Л., Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И. Возможность стабилизации стехиометрических карбидов ванадия со структурой NaCl. // ЖНХ. 1985. Т. 30, № 4. С. 843–847.
343. Ремпель А. А., Гусев А. И. Наноструктура и атомное упорядочение в карбиде ванадия. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69, № 6. С. 436–442.
344. Гусев А. И., Тулин А. А., Липатников В. Н., Ремпель А. А. Наноструктура дисперсного и компактного нестехиометрического карбида ванадия. // ЖОХ. 2002. Т. 72, № 7. С. 1067–1076.
345. Gusev A. I., Rempel A. A. Atomic ordering as a new method of producing a nanostructure. // In: Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications / Eds. T. Tsakalakis, I. A. Ovid'ko, A. K. Vasudevan. (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. V. 128). Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers, 2003. P. 313–327.
346. Ремпель А. А., Гусев А. И. Ближний порядок в упорядоченных сплавах и фазах внедрения. // ФТТ. 1990. Т. 32, № 1. С. 16–24.
347. Rempel A. A., Gusev A. I. Short-range order in superstructures. // Physica status solidi (b). 1990. V. 160, № 2. P. 389–402.
348. Гусев А. И. Ближний порядок и диффузное рассеяние в нестехиометрических соединениях. // УФН. 2006. Т. 176, № 7. С. 717–743.
349. Курлов А. С., Гусев А. И. Фазовые равновесия в системе W–C и карбиды вольфрама. // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 7. С. 687–708.
350. Гусев А. И., Липатников В. Н. Упорядочение в карбидной фазе  $\zeta$ -Ta<sub>4</sub>C<sub>3-x</sub>. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 82, № 5. С. 320–325.



- 
351. Липатников В. Н., Гусев А. И. Атомно-вакансионное упорядочение в карбидной фазе  $\zeta$ -Ta<sub>4</sub>C<sub>3-x</sub>. // ФТТ. 2006. Т. 48, № 9. С. 1546–1557.

## Глава 11

# ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ И УПОРЯДОЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА СИЛЬНО НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Атомное упорядочение сильно нестехиометрических соединений внедрения — распространенное, но мало изученное (по сравнению с металлическими сплавами) явление. В особенности это относится к влиянию упорядочения на свойства сильно нестехиометрических соединений. Действительно, большинство работ по упорядочению нестехиометрических соединений посвящено изучению структуры упорядоченных фаз и определению областей их существования на фазовых диаграммах. Исследований, в которых обсуждаются свойства нестехиометрических соединений в упорядоченном и неупорядоченном состояниях одновременно или рассматриваются зависимости свойств от степени упорядочения, заметно меньше. Это обусловлено сложностью разделения эффектов упорядочения и эффектов, связанных с изменением состава нестехиометрических соединений, что требует особой тщательности и высокой точности экспериментальных исследований. Между тем влияние упорядочения на свойства нестехиометрических соединений по величине сравнимо с изменениями свойств в пределах той части области гомогенности неупорядоченного соединения, где образуется упорядоченная фаза. Иначе говоря, влияние упорядочения и влияние нестехиометрии на свойства сильно нестехиометрических соединений вполне сопоставимы по величине. Установление зависимости свойств сильно нестехиометрических соединений  $MX_y$  не только от их состава, но и от степени порядка открывает дополнительные возможности для получения веществ и материалов с заданными свойствами. Изменение структурного состояния и степени порядка является способом тонкого регулирования свойств нестехиометрических соединений при сохранении неизменного химического состава.

Влияние упорядочения на свойства нестехиометрических соединений ранее обсуждалось в работах [1–6]. В период 1990–2000 годов интерес к изучению свойств нестехиометрических соединений в упорядоченном состоянии заметно возрос. Поэтому данная глава, посвященная свойствам упорядоченных и неупорядоченных нестехиометрических соединений, дополнена многочисленными новыми экспериментальными результатами и существенно расширена благодаря более детальному обсуждению изменения различных свойств сильно нестехиометрических соединений при упорядочении. Поскольку выявление эффектов упорядочения требует сравнения свойств упорядоченных и неупорядоченных соединений, то в данной главе достаточно подробно рассмотрено влияние нестехиометрии на все свойства обсуждаемых соединений в неупорядоченном состоянии. Описание изменения свойств неупорядоченных нестехиометрических соединений в зависимости от их состава сопровождается анализом физических причин наблюдаемых изменений. Это существенно облегчает последующее обсуждение изменений свойств при упорядочении и разделение эффектов нестехиометрии и упорядочения.

Большую часть описываемых в этой главе экспериментальных результатов по влиянию нестехиометрии и упорядочения на свойства карбидов, нитридов и оксидов получили и объяснили сотрудники Института химии твердого тела УрО РАН:

профессор А. А. Ремпель, кандидаты наук В. Н. Липатников, С. З. Назарова, А. А. Валеева, Л. В. Зуева.

### § 11.1. Период базисной решетки

Влияние нестехиометрии на период базисной кристаллической решетки нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  со структурой  $B1$  ( $\text{NaCl}$ ) изучалось многими авторами. Согласно результатам исследований по мере уменьшения содержания атомов внедрения или, что то же самое, с ростом концентрации структурных вакансий наблюдается нелинейное уменьшение периода решетки  $a_{B1}$  этих соединений. Изменение периода решетки  $a_{B1}$  в области гомогенности нестехиометрических карбидов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала показано на рис. 3.24, а изменение периода  $a_{B1}$  в области гомогенности монооксида титана — на рис. 3.38. Заметим, что на зависимостях  $a_{B1}(y)$  неупорядоченных карбидов  $\text{TiC}_y$ ,  $\text{ZrC}_y$  и  $\text{HfC}_y$  в области малой концентрации структурных вакансий ( $z = 1 - y < 0,1$ ) имеется слабый максимум. В работах [7–13] с помощью статистического анализа наиболее надежных данных по периоду решетки неупорядоченных карбидов  $\text{MC}_y$  ( $M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$ ) показано, что в пределах точности имеющихся экспериментальных результатов концентрационные зависимости периода  $a_{B1}(y)$  являются квадратичными зависимостями от содержания атомов углерода  $y$  или от концентрации структурных вакансий  $z = 1 - y$ . Коэффициенты зависимостей  $a_{B1}(y) = a_0 + a_1y + a_2y^2$  неупорядоченных карбидов приведены в табл. 3.6.

По-видимому, впервые влияние условий термообработки на период решетки нестехиометрического карбида было обнаружено авторами работы [14]. Они установили, что карбид ванадия  $\text{VC}_{0,74}$ , закаленный от 1700 до 300 К, имеет период  $a_{B1} = (0,4125 \pm 0,0001)$  нм; тот же самый карбид, отожженный с медленным понижением температуры от 1620 до 300 К, имел период  $a_{B1} = (0,4131 \pm 0,0001)$  нм. Авторы работы [14] не дали объяснения этому эффекту.

В работе [15] в результате отжига нестехиометрического карбида тория  $\text{ThC}_{0,76}$  при температуре 1000 К в течение 150 часов была получена упорядоченная фаза. Предполагается, что эта фаза имеет кубическую структуру с периодом  $a = 2a_{B1}$  ( $a_{B1}$  — период неупорядоченного карбида со структурой типа  $B1$ ). Измерения периода базисной структуры упорядоченного карбида тория при нагреве от 300 до 1300 К обнаружили скачкообразное уменьшение периода  $a_{B1}$  при температуре около 1020 К (рис. 11.1). Авторы работы [15] предположили, что скачок обусловлен переходом карбида тория из упорядоченного состояния в неупорядоченное при температуре

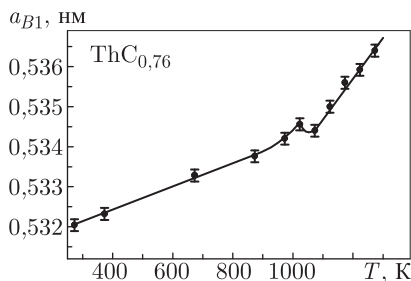


Рис. 11.1. Изменение периода базисной решетки  $a_{B1}$  упорядоченного карбида тория  $\text{ThC}_{0,76}$  при нагреве и превращении порядок–беспорядок при температуре  $T_{tr} = 1020$  К [15]

перехода  $T_{tr}=1020-1070$  К; по данным [16]  $T_{tr}=1100$  К. Коэффициент термического расширения  $\alpha$  упорядоченного карбида тория при  $T < T_{tr}$  равен  $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а при  $T > T_{tr}$  значительно больше и равен  $18,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; по данным [16] коэффициент термического расширения неупорядоченного карбида тория  $\text{ThC}_{0,76}$  при  $T > T_{tr}$  равен  $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Впервые влияние упорядочения на период базисной решетки во всей области составов нестехиометрического карбида, где образуется упорядоченная фаза, обнаружили А. А. Ремпель и А. И. Гусев [17–20]. Они изучали структурный фазовый переход беспорядок–порядок в нестехиометрическом карбиде ниобия  $\text{NbC}_y$ . Оказалось, что в пределах области гомогенности упорядоченной фазы  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  при температуре 300 К период базисной решетки  $a_{B1}$  упорядоченного карбида ниобия больше, чем для неупорядоченного карбида  $\text{NbC}_y$  с таким же содержанием углерода (рис. 11.2). Разность периодов  $\Delta a_{B1} = a_{B1}(y, \eta) - a_{B1}(y, 0)$  упорядоченного и неупорядоченного

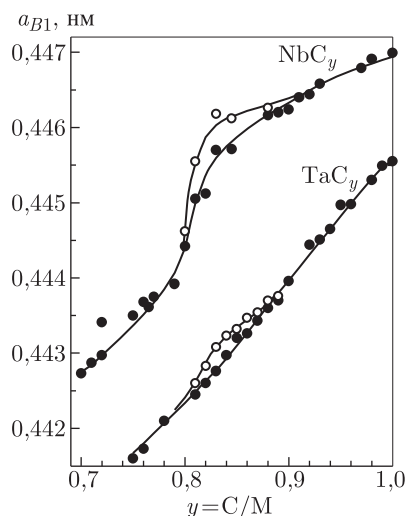


Рис. 11.2. Зависимость периода базисной кубической решетки  $a_{B1}$  от состава монокарбидов ниобия  $\text{NbC}_y$  и тантала  $\text{TaC}_y$  в неупорядоченном (●) и упорядоченном (о) состояниях при температуре 300 К [10]

карбидов ниобия менялась в зависимости от содержания углерода.

Позднее увеличение периода базисной решетки при превращении  $\text{VC}_{0,89} \rightarrow \text{V}_8\text{C}_7$  было зафиксировано авторами работы [21], которые изучали упорядочение нестехиометрического карбида ванадия. Согласно их данным при комнатной температуре период базисной решетки закаленного неупорядоченного карбида  $\text{VC}_{0,89}$  составлял 0,41662 нм, а упорядоченного карбида этого же состава — 0,41667 нм (или 0,83334 нм для кубической сверхструктуры  $\text{V}_8\text{C}_7$  с удвоенным периодом решетки). Это хорошо согласуется со скачкообразным изменением периода базисной решетки карбида ванадия от 0,4202 до 0,4200 нм при температуре превращения порядок  $\rightarrow$  беспорядок  $T_{tr} = (1413 \pm 10)$  К (рис. 11.3), обнаруженным при высокотемпературном рентгеновском исследовании [21].

Согласно работам [12, 22, 23] при температуре 300 К период базисной решетки упорядоченного карбида  $\text{V}_8\text{C}_7$  больше, чем период закаленного неупорядоченного карбида  $\text{VC}_{0,87}$ . При комнатной температуре период базисной решетки

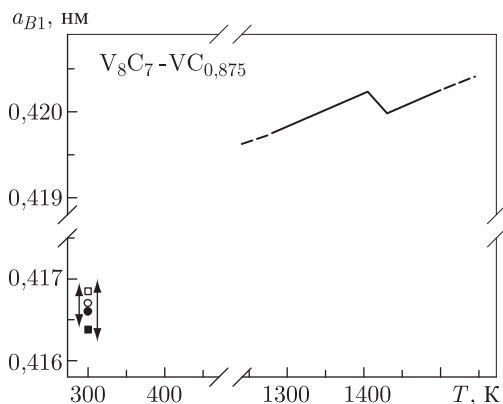


Рис. 11.3. Изменение периода базисной решетки  $a_{B1}$  кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) упорядоченной фазы  $V_8C_7$  при нагреве и переходе порядок  $\rightarrow$  беспорядок  $V_8C_7 \rightarrow VC_{0,875}$  при температуре  $T_{tr} = (1413 \pm 10)$  К (построено с учетом результатов [21]): (●), (■) период  $a_{B1}$  неупорядоченного карбида  $VC_{0,875}$  при 300 К по данным [21] и [12]; (○), (□) период  $a_{B1}$  упорядоченного карбида  $V_8C_7$  при 300 К по данным [21] и [12], соответственно

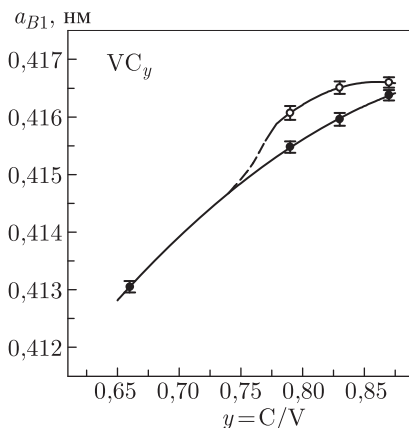


Рис. 11.4. Зависимость периода базисной кубической решетки  $a_{B1}$  от состава монокарбида ванадия  $VC_y$  в неупорядоченном (●) и упорядоченном (○) состояниях при температуре 300 К [12]

упорядоченного карбида ванадия  $V_6C_5$  во всей области гомогенности упорядоченной фазы больше, чем период  $a_{B1}$  неупорядоченного карбида  $VC_y$  [12] (рис. 11.4).

Исследования [10, 11] обнаружили, что при температуре 300 К период базисной решетки упорядоченного карбида тантала больше, чем период закаленного неупорядоченного карбида  $TaC_y$  с тем же содержанием углерода (рис. 11.2). Аномальное увеличение периода решетки нестехиометрического карбида тантала в интервале составов  $TaC_{0,81}$ – $TaC_{0,89}$  отмечено в работе [24]. Принимая во внимание условия получения образцов  $TaC_y$  [24], можно предположить, что аномальное увеличение периода обусловлено частичным упорядочением карбида тантала.

Большой период  $a_{B1}$  упорядоченных карбидов  $TiC_y$  по сравнению с неупорядоченными карбидами того же состава наблюдали при температуре 300 К в работах [25–29]. Например, в работах [25, 26] зафиксирован рост  $a_{B1}$  после упорядочивающего отжига карбидов  $TiC_{0,53}$ ,  $TiC_{0,58}$ ,  $TiC_{0,63}$  и  $TiC_{0,67}$ ; авторы работы [27] сообщают об увеличении периода карбида  $TiC_y$  ( $0,6 \leq y \leq 0,9$ ) после отжига при 1000 и 900 К в течение 15 часов при каждой температуре; такой же эффект отмечен [28] на карбидах  $TiC_{0,49}$  и  $TiC_{0,55}$ , отожженных при 773 К. Электронно-микроскопическое исследование дальнего порядка в карбиде  $TiC_{0,59}$  [29] показало, что в результате 140-часового отжига неупорядоченного карбида при температуре 970 К возникает тригональная (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) упорядоченная фаза  $Ti_2C$ ; в результате упорядочения период  $a_{B1}$  базисной решетки карбида  $TiC_{0,59}$  увеличивается от 0,43189 до 0,43242 нм. Подробное исследование влияния нестехиометрии и упорядочения на период базисной решетки нестехиометрического карбида титана в области  $TiC_{0,50}$ – $TiC_{1,00}$  выполнили авторы работы [13]. Они показали, что при 300 К период  $a_{B1}$  упорядоченных карбидов титана больше, чем период неупорядоченных карбидов (рис. 11.5).

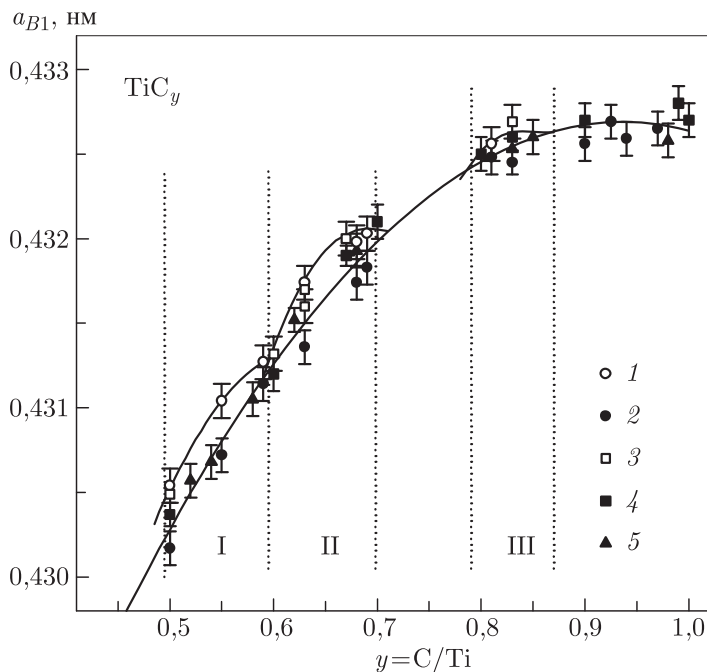


Рис. 11.5. Зависимость периода  $a_{B1}$  базисной кристаллической решетки от состава карбида титана  $TiC_y$  в закаленном неупорядоченном (черные символы) и отожженном упорядоченном (белые символы) состояниях [13]: 1, 2 — образцы, полученные спеканием Ti и  $TiC_{0,94}$ ; 3, 4 — образцы, полученные спеканием Ti и C; 5 — образцы, полученные горячим прессованием Ti и  $TiC_{0,98}$ ; I, II, III — области существования упорядоченных фаз  $Ti_2C$ ,  $Ti_3C_2$  и  $Ti_6C_5$ , соответственно

Отмеченные экспериментальные результаты позволяют утверждать, что упорядочение нестехиометрических карбидов  $MC_y$  приводит не только к понижению симметрии кристаллической решетки, но и сопровождается изменением периода базисной кубической решетки. В большинстве работ период  $a_{B1}$  базисной кубической решетки упорядоченных и неупорядоченных нестехиометрических карбидов измеряли при температуре 300 К. В этом случае можно дать три объяснения наблюдаемой при  $T = 300$  К положительной разности периодов  $\Delta a_{B1} = a_{B1}(y, \eta) - a_{B1}(y, 0) > 0$  для упорядоченного и неупорядоченного карбидов с одинаковым содержанием углерода:

1 — наблюдаемый эффект является следствием увеличения периода  $a_{B1}$  непосредственно при температуре перехода из неупорядоченного состояния в упорядоченное;

2 — период  $a_{B1}$  при равновесном обратимом превращении беспорядок  $\leftrightarrow$  порядок не меняется и наблюдаемый эффект обусловлен тем, что коэффициент термического расширения  $\alpha$  неупорядоченного карбида больше, чем  $\alpha$  упорядоченного карбида, т.е.  $\alpha(y, 0) > \alpha(y, \eta)$ ;

3 — положительная разница периодов  $\Delta a_{B1}$  при 300 К является следствием одновременного увеличения периода  $a_{B1}$  и уменьшения коэффициента термического расширения  $\alpha$  при переходе из неупорядоченного в упорядоченное состояние, т.е.  $a_{B1}(y, \eta, T_{tr}) > a_{B1}(y, 0, T_{tr})$  и  $\alpha(y, \eta, T_{tr}) < \alpha(y, 0, T_{tr})$ .

Третий вариант объяснения является самым вероятным. Он подтверждается результатами тех исследований, в которых измерения периода решетки базисной фазы

проводили в интервале температур от 300 К до температуры  $T > T_{tr}$ . Действительно, согласно [15] при  $T_{tr} \approx 1020$  К неупорядоченный карбид  $\text{ThC}_{0,76}$  имеет период  $a_{B1} \approx 0,5340$  нм и коэффициент  $\alpha = 18,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а для упорядоченного карбида того же состава  $a_{B1} \approx 0,5345$  нм и  $\alpha = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . В карбиде ванадия превращение порядок  $\rightarrow$  беспорядок  $\text{V}_8\text{C}_7 \rightarrow \text{VC}_{0,89}$ , происходящее при температуре  $T_{tr} = (1413 \pm 10)$  К, сопровождается уменьшением периода  $a_{B1}$  от 0,4202 до 0,4200 нм и увеличением коэффициента термического расширения  $\alpha$  от  $6,2 \cdot 10^{-6}$  до  $15,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [21]. Увеличение коэффициента термического расширения при переходе из упорядоченного состояния в неупорядоченное установлено для карбида титана  $\text{TiC}_{0,55}$  дилатометрическими измерениями [30–32]. Таким образом, упорядочение приводит к росту периода базисной решетки сильно нестехиометрических карбидов. Однако в недавнем исследовании нестехиометрического монооксида титана  $\text{TiO}_y$  с базисной структурой  $B1$  обнаружено, что упорядочение сопровождается уменьшением периода  $a_{B1}$  [33]: период неупорядоченного монооксида  $\text{TiO}_{1,087}$  был равен 0,4174 нм, а после упорядочения стал 0,4164 нм. Период базисной решетки  $a_{B1}$  упорядоченной фазы типа  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  был оценен в работе [33] из данных по параметрам и объему элементарной ячейки моноклинной упорядоченной фазы. Прямое определение периода базисной решетки было затруднено, так как исследованный образец наряду с упорядоченной фазой содержал некоторое количество исходного неупорядоченного монооксида титана.

Заметим, что при упорядочении металлических сплавов период базисной решетки обычно уменьшается, т. е. изменяется в противоположном направлении по сравнению с нестехиометрическими карбидами. Например, при температуре 300 К неупорядоченный ГЦК сплав  $\text{Au}_{0,248}\text{Cu}_{0,752}$  и упорядоченный сплав того же состава со структурой  $\text{AuCu}_3$  имеют базисные периоды 0,37535 и 0,37465 нм [34]. Неупорядоченный сплав  $\text{Au}_{0,744}\text{Cu}_{0,256}$  и упорядоченный сплав того же состава со структурой  $\text{Au}_3\text{Cu}$  при температуре 300 К имеют базисные периоды 0,39843 и 0,39821 нм [35]. Уменьшение периода базисной решетки от 0,3844 до 0,3810 нм в результате образования в сплаве  $\text{Au}_{0,751}\text{Cu}_{0,249}$  сверхструктуры  $\text{Au}_3\text{Cu}$  отмечено в справочнике [36]. Противоположное изменение периода базисной решетки при упорядочении металлических сплавов, с одной стороны, и сильно нестехиометрических карбидов, с другой стороны, обусловлено более сложным строением нестехиометрических соединений внедрения.

Прежде чем рассматривать причины, вызывающие увеличение периода базисной решетки при упорядочении нестехиометрических карбидов, нужно понять, почему период решетки сильно нестехиометрических соединений уменьшается при увеличении концентрации структурных вакансий.

В дифракционном рентгеновском эксперименте измеряется период металлической подрешетки нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$ . Измеряемый период является результатом статистического усреднения размеров множества элементарных ячеек или, что то же самое, результатом усреднения множества межатомных расстояний между металлическими атомами  $\text{M}-\text{X}-\text{M}$  и  $\text{M}-\text{M}$ . Из этого ясно, что значение периода зависит от того, каковы направление и значения смещений металлических атомов относительно структурной вакансии. В разделе 3.2 показано, что уменьшение периода  $a_{B1}$  с ростом концентрации структурных вакансий возможно в двух случаях. Если атомы металла смещаются к вакансии и ее размер становится меньше, то рост концентрации вакансий ведет к сокращению периода  $a_{B1}$ . Уменьшение периода решетки будет происходить, если статические смещения атомов металла монотонно уменьшаются и асимптотически стремятся к нулю при увеличении расстояния от вакансии. Однако в этом случае нельзя объяснить появление слабого максимума на зависимостях  $a_{B1}(y)$  периода решетки от состава карбидов титана, циркония и гафния. Если ближайшие к вакансии атомы металла смещаются от нее, то для



уменьшения периода решетки атомы металла, образующие следующую координационную сферу, должны смещаться к вакансии. В этом случае затухание возмущений с увеличением расстояния от вакансии представляет собой осцилляции Фриделя. При малой концентрации вакансий создаваемые ими области возмущений не перекрываются и рост концентрации вакансий сопровождается увеличением периода  $a_{B1}$ . Когда концентрация вакансий достаточно велика, области возмущения перекрываются и компенсируют статические атомные смещения, создаваемые соседними вакансиями; в результате период решетки уменьшается. Таким образом, на зависимости  $a_{B1}(y)$  неупорядоченных нестехиометрических соединений  $MX_y$  в области малой концентрации вакансий может возникать максимум. Положение максимума зависит от эффективного радиуса возмущения вокруг вакансии.

В карбидах  $M^{(V)}C_y$  переходных металлов V группы максимум зависимости  $a_{B1}(y)$  экспериментально не удается наблюдать. Следовательно, создаваемые вакансией возмущения являются очень дальнедействующими и перекрываются при малой концентрации вакансий,  $c = 1 - y < 0,01$ . Для нестехиометрического карбида  $TaC_y$  в области  $0,9 < y < 1,0$  производная  $da_{B1}/dy$  больше, чем для карбида ниобия  $NbC_y$  (см. рис. 11.2). Это значит, что в карбиде тантала даже очень малое число вакансий приводит к существенным искажениям металлической подрешетки.

В карбидах  $M^{(IV)}C_y$  эффективный радиус возмущений меньше, чем в карбидах  $M^{(V)}C_y$ , и максимум периода  $a_{B1}(y)$  наблюдается при концентрации вакансий, равной  $c = 1 - y \approx 0,05 - 0,07$  (см. рис. 11.5). Экспериментальные результаты [25, 37–41] подтверждают, что в неупорядоченных нестехиометрических карбидах металлические атомы первой координационной сферы смещаются от вакансии и имеется осцилляция атомных смещений по направлению и величине.

Упорядочение нестехиометрических карбидов  $MC_y$  наблюдается при довольно высокой концентрации структурных вакансий,  $(1 - y) > 0,12$ . В неупорядоченном карбиде при такой концентрации вакансий создаваемые ими области возмущения перекрываются, в результате чего возмущения распространяются по всему объему кристалла, приводя к быстрому понижению периода  $a_{B1}$ . В результате упорядочения вакансии и атомы углерода перераспределяются по узлам неметаллической подрешетки таким образом, что относительное число вакансий, являющихся ближайшими соседями, в упорядоченном карбиде оказывается меньше, чем в неупорядоченном карбиде того же состава. Тем самым снижается степень перекрывания областей возмущения и период  $a_{B1}$  базисной кристаллической решетки упорядоченного карбида оказывается больше, чем неупорядоченного карбида того же состава.

Покажем, что относительное число соседних вакансий в упорядоченных карбидах действительно меньше, чем в неупорядоченных.

Очевидно, когда концентрация вакансий мала ( $(1 - y) \ll 1$ ), то они расположены друг от друга на расстоянии большем, чем радиус  $r_{110}$  первой координационной сферы и являются изолированными. Для неметаллической ГЦК подрешетки с координационным числом 12 вероятность того, что данная вакансия является изолированной, равна  $P_1 = y^{12}$  и при  $(1 - y) \ll 1$  близка к единице. Напротив, вероятность того, что произвольно выбранная вакансия не изолирована, равна  $P = 1 - y^{12}$  и при  $(1 - y) \ll 1$  близка к нулю.

С увеличением концентрации вакансий ( $0 < (1 - y) < 1$ ) вероятность изоляции одной вакансии от другой быстро уменьшается и в подрешетке образуются разной величины вакансионные кластеры. При некоторой критической концентрации вакансий,  $(1 - y) = p_c$ , в системе образуется единый вакансионный кластер, пронизывающий всю решетку; такой кластер называется бесконечным. В работах [42, 43] показано, что при  $p \geq p_c$  в неупорядоченной системе с вероятностью 1 существует один бесконечный кластер. Для ГЦК решетки критическая доля свободных узлов

равна 0,20 [44]. Из этого ясно, что для рассматриваемой неупорядоченной неметаллической ГЦК подрешетки критическая концентрация структурных вакансий, при которой возникает протекание, равна  $(1 - y) = 0,20$ .

Таким образом, из теории протекания [8, 44, 45] следует, что в неупорядоченных карбидах  $MC_y$  с концентрацией углерода  $y \leq 0,80$  вакансии с вероятностью, равной 1, образуют бесконечный вакансионный кластер. При упорядочении бесконечный вакансионный кластер «разбивается» и в решетке существуют изолированные или связанные вакансионные группы разного размера. Вероятность таких групп легко найти, если известна структура упорядоченных фаз.

Неметаллическую ГЦК подрешетку нестехиометрических карбидов можно представить как совокупность кластеров в виде правильных тетраэдров, включающих четыре узла, которые могут быть заняты атомами внедрения или быть вакантными. Все эти узлы расположены в первой неметаллической координационной сфере (110) друг относительно друга на расстоянии  $(a_{B1}\sqrt{2})/2$ . Таким образом, наименьшее возможное расстояние между соседними вакансиями равно  $(a_{B1}\sqrt{2})/2$  и соответствует радиусу  $r_{110}$  первой неметаллической координационной сферы (110) относительно вакансии, находящейся в центре.

Рассмотрим, какова вероятность конфигураций, образованных вакансиями, расположенными друг относительно друга в первой неметаллической координационной сфере (110) с радиусом  $r_{110} = (a_{B1}\sqrt{2})/2$ . Вероятности таких конфигураций, образованных двумя (ребро тетраэдра), тремя (грань тетраэдра) и четырьмя (тетраэдр) вакансиями, обозначим  $P_{2\Box}$ ,  $P_{3\Box}$  и  $P_{4\Box}$ ; мультиплетность  $\lambda$  любой из этих конфигураций равна 1. Для неупорядоченных карбидов  $MC_y$  вероятности определяются биномиальным распределением и равны  $P_{2\Box} = (1 - y)^2$ ,  $P_{3\Box} = (1 - y)^3$  и  $P_{4\Box} = (1 - y)^4$ . Для упорядоченных фаз вероятности  $P_{2\Box}$ ,  $P_{3\Box}$  и  $P_{4\Box}$  определяются из рассмотрения кристаллической структуры этих фаз. Численные значения вероятностей  $P_{2\Box}$ ,  $P_{3\Box}$  и  $P_{4\Box}$  для упорядоченных фаз  $M_2C$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $Fd\bar{3}m$ ),  $M_3C_2$  (пр. гр.  $C222_1$ ) и  $M_6C_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ,  $P3_1$ ,  $C2$ ) и неупорядоченных карбидов  $MC_{0,50}$ ,  $MC_{0,667}$  и  $MC_{0,833}$  с тем же содержанием углерода, как в упорядоченных фазах, приведены в табл. 11.1.

Таблица 11.1. Вероятности вакансионных конфигураций в неупорядоченных и упорядоченных карбидах

Карбид	$P_{2\Box}$	$P_{3\Box}$	$P_{4\Box}$
$MC_{0,50}$	0,250	0,125	0,063
$M_2C$ (пр. гр. $R\bar{3}m$ )	0,250	0,125	0
$M_2C$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$ )	0,250	0,125	0,125
$MC_{0,667}$	0,111	0,037	0,012
$M_3C_2$ (пр. гр. $C222_1$ )	0,083	0	0
$MC_{0,833}$	0,028	0,005	0,001
$M_6C_5$ (пр. гр. $C2/m$ , $P3_1$ , $C2$ )	0	0	0

Сравнение показывает, что в результате упорядочения вероятности конфигураций с соседними вакансиями уменьшаются (табл. 11.1). Иначе дело обстоит только с кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) сверхструктурой  $M_2C$ , для которой вероятности  $P_{2\Box}$  и  $P_{3\Box}$  такие же, как в неупорядоченном карбиде  $MC_{0,50}$ , а вероятность  $P_{4\Box}$  даже больше, чем для неупорядоченного карбида (табл. 11.1). Однако это противоречие только кажущееся: при учете не только первой, но и второй неметаллической

координационной сферы в кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) сверхструктуре  $M_2C$  вероятность  $P_{4\Box} = 0,043$ , т. е. меньше, чем  $P_{4\Box} = 0,063$  для неупорядоченного карбида  $MC_{0,50}$ .

Таким образом, упорядочение уменьшает вероятность существования конфигураций с соседними вакансиями и тем самым снижает степень перекрыwania областей возмущения, создаваемых вакансиями. В результате период базисной решетки  $a_{B1}$  упорядоченного карбида возрастает по сравнению с периодом решетки неупорядоченного карбида с тем же содержанием углерода.

В. Н. Липатников, А. А. Ремпель и А. И. Гусев [10, 11] для количественного анализа изменения периода  $a_{B1}$  при образовании в карбидах  $NbC_y$  и  $TaC_y$  упорядоченной фазы типа  $M_6C_5$  предложили феноменологическую модель. Позднее Л. В. Зуева и А. И. Гусев [13] развили эту модель для сверхструктур типа  $M_{2t}C_{2t-1}$ . Рассмотрим ее применение к различным упорядоченным фазам  $M_{2t}C_{2t-1}$  ( $t = 1, 1,5, 2, 3$  и  $4$ ), которые могут образовываться в сильно нестехиометрических карбидах.

В нестехиометрических карбидах с базисной структурой  $B1$  каждый атом металла находится в ближайшем окружении шести узлов неметаллической подрешетки, которые могут быть заняты атомами углерода или вакантны. Это дает возможность представить кристалл со структурой  $B1$  как совокупность кластеров в форме многогранников Дирихле–Вороного, т. е. искаженной ячейки Вигнера–Зейтца (в структуре  $B1$  ячейкой Вигнера–Зейтца является ромбододекаэдр). Каждый кластер включает в себя атом металла, расположенный в центре, и шесть узлов неметаллической подрешетки (рис. 11.6), причем узлы неметаллической подрешетки могут быть

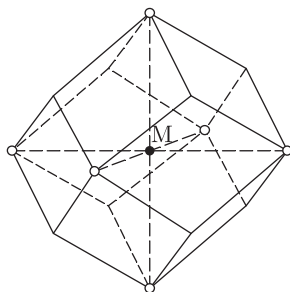


Рис. 11.6. Кластерная фигура в виде ромбододекаэдра (без учета искажений), используемая для описания объема кристаллической решетки сильно нестехиометрических соединений  $MX_y$  с базисной структурой типа  $B1$ :  $\circ$  — узел неметаллической подрешетки,  $\bullet$  — атом металла  $M$

заняты атомами углерода или вакантны. Величина искажений зависит от числа и взаимного расположения вакантных узлов в кластере, а также от расположения вакансий в ближайшем окружении кластера. Такие кластеры в виде многогранников Дирихле–Вороного заполняют весь объем кристалла, обеспечивая континуальность среды и учитывают все узлы кристаллической решетки.

В первом приближении будем полагать, что объем кластера  $V_m$  зависит только от числа вакансий  $m$  в нем и не зависит от их взаимного расположения. В этом случае объем  $V$  кристалла можно представить в виде

$$V = N \sum_{m=0}^6 \lambda_m P_m(y, \eta) V_m, \quad (11.1)$$

где  $P_m(y, \eta)$  — вероятность образования в кристалле кластера с числом вакансий, равным  $m$ ;  $\eta$  — параметр дальнего порядка;  $\lambda_m = C_6^m$  — мультиплетность  $m$ -конфигурации кластера;  $N$  — число узлов металлической подрешетки. С другой стороны, объем неупорядоченного карбида можно представить через период базисной структуры  $V = (N/4)a_{B1}^3(y)$ ,  $a_{B1}(y) = a_0 + a_1y + a_2y^2$ . С учетом этого уравнение (11.1) для неупорядоченного карбида примет вид

$$\sum_{m=0}^6 \lambda_m P_m(y, 0) V_m = \frac{(a_0 + a_1y + a_2y^2)^3}{4}, \quad (11.2)$$

где  $P_m(y, 0) = (1 - y)^m y^{(6-m)}$  — вероятность образования в неупорядоченном карбиде кластера, включающего  $m$  вакансий. Решением уравнения (11.2) является выражение для объема кластера:

$$V_m = \frac{1}{4} \sum_{k=m}^6 A_{6-k} \frac{k!(6-m)!}{6!(k-m)!}, \quad (11.3)$$

где  $A_{6-k}$  — коэффициенты при  $y^k$  в правой части уравнения (11.2).

Вклад каждого кластера в общий объем кристалла пропорционален его вероятности  $P_m$ . Для равновесных условий вероятность  $P_m(y, \eta)$  существования кластера с  $m$  вакансий в упорядоченной фазе типа  $M_{2t}C_{2t-1}$  с любой степенью дальнего порядка можно представить [2, 5, 6] в виде

$$P_{m,t}(y, \eta) = \frac{1}{\Phi} \sum_f \frac{g_f}{C_6^{v(t,f)}} \sum_{v=0}^{v(t,f)} C_{6-m}^{v(t,f)-v} C_m^v \times \\ \times n_1^{[v(t,f)-v]} n_2^{[6-m-v(t,f)+v]} (1 - n_1)^v (1 - n_2)^{(m-v)}, \quad (11.4)$$

где  $n_1 = y - (2t - 1)\eta/2t$  и  $n_2 = y + \eta/2t$  — вероятности обнаружения атома углерода на узле вакансионной и углеродной подрешеток, соответственно, при образовании сверхструктуры типа  $M_{2t}C_{2t-1}$ ;  $g_f$  — мультиплетность неэквивалентных позиций металлических атомов, находящихся в центре каждого кластера ( $\sum_f g_f = \Phi$ );  $v(t, f)$  — число узлов вакансионной подрешетки, принадлежащих кластеру с мультиплетностью  $g_f$  в сверхструктуре типа  $M_{2t}C_{2t-1}$ .

Используя уравнения (11.1), (11.3) и (11.4), можно найти объем кристалла и, соответственно, период базисной решетки  $a_{B1}$  нестехиометрического карбида с любой степенью порядка  $\eta$ . В упорядоченном карбиде величина  $\eta$  может изменяться от  $\eta_{tr}$  (значение параметра порядка в точке перехода) до  $\eta_{max}$ , поэтому период  $a_{B1}$  упорядоченного карбида можно рассчитать для этих двух предельных случаев.

В первом варианте предполагается, что в нестехиометрическом карбиде  $MC_y$  достигнута максимальная степень дальнего порядка  $\eta_{max}$ . В параграфе 5.8 показано (см. также [1, 2, 5, 6]), что зависимость  $\eta_{max}$  от состава карбида  $MC_y$  при образовании упорядоченной фазы типа  $M_{2t}C_{2t-1}$  имеет вид

$$\eta_{max}(y) = \begin{cases} 2t(1 - y), & \text{если } y > (2t - 1)/2t, \\ 2ty/(2t - 1), & \text{если } y < (2t - 1)/2t. \end{cases} \quad (11.5)$$

Во втором варианте расчета предполагается, что в упорядоченном карбиде параметр дальнего порядка имеет такое же значение, как при температуре фазового перехода беспорядок–порядок  $T_{tr}$ , т. е.  $\eta = \eta_{tr}$ .

В табл. 11.2 для карбидов ванадия [12], ниобия [10, 17, 18, 20] и тантала [10, 11]

Таблица 11.2. Изменение периода базисной решетки,  $\Delta a_{B1} = a_{B1}(y, \eta) - a_{B1}(y, 0)$ , при упорядочении нестехиометрических карбидов ванадия  $VC_y$ , ниобия  $NbC_y$  и тантала  $TaC_y$

Карбид МС <sub>y</sub>	Фазовое превращение	$\Delta a_{B1} = a_{B1}(y, \eta) - a_{B1}(y, 0)$ (нм)			Литература
		эксперимент $\pm 0,00005$ нм	расчет		
			$\eta = \eta_{tr}$	$\eta = \eta_{max}$	
VC <sub>0,66</sub>	—	0	—	—	12
VC <sub>0,79</sub>	VC <sub>y</sub> → V <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00059	0,00031	0,00079	12
VC <sub>0,83</sub>	VC <sub>y</sub> → V <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00055	0,00033	0,00086	12
VC <sub>0,87</sub>	VC <sub>y</sub> → V <sub>8</sub> C <sub>7</sub>	0,00022	0,00027	0,00047	12
NbC <sub>0,79</sub>	—	0	—	—	10, 17, 18, 20
NbC <sub>0,80</sub>	NbC <sub>y</sub> → Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00020	0,00034	0,00082	10, 17, 18, 20
NbC <sub>0,81</sub>	NbC <sub>y</sub> → Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00050	0,00035	0,00084	10, 17, 18, 20
NbC <sub>0,82</sub>	NbC <sub>y</sub> → Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	—	0,00036	0,00086	10, 17, 18, 20
NbC <sub>0,83</sub>	NbC <sub>y</sub> → Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00048	0,00036	0,00089	10, 17, 18, 20
NbC <sub>0,84</sub>	NbC <sub>y</sub> → Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	—	0,00035	0,00083	10, 17, 18, 20
NbC <sub>0,845</sub>	NbC <sub>y</sub> → Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00041	0,00034	0,00079	10, 17, 18, 20
NbC <sub>0,86</sub>	NbC <sub>y</sub> → Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	—	0,00032	0,00063	10, 17, 18, 20
NbC <sub>0,87</sub>	NbC <sub>y</sub> → Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	—	0,00029	0,00054	10, 17, 18, 20
NbC <sub>0,88</sub>	NbC <sub>y</sub> → Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00010	0,00026	0,00046	10, 17, 18, 20
NbC <sub>0,89</sub>	NbC <sub>y</sub> → Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	—	0,00022	0,00039	10, 17, 18, 20
TaC <sub>0,78</sub>	—	0	—	—	10, 11
TaC <sub>0,79</sub>	TaC <sub>y</sub> → Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00005	0,00010	0,00023	10, 11
TaC <sub>0,81</sub>	TaC <sub>y</sub> → Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00015	0,00010	0,00025	10, 11
TaC <sub>0,82</sub>	TaC <sub>y</sub> → Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00023	0,00011	0,00025	10, 11
TaC <sub>0,83</sub>	TaC <sub>y</sub> → Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00032	0,00011	0,00026	10, 11
TaC <sub>0,84</sub>	TaC <sub>y</sub> → Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00026	0,00010	0,00024	10, 11
TaC <sub>0,85</sub>	TaC <sub>y</sub> → Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00022	0,00010	0,00021	10, 11
TaC <sub>0,87</sub>	TaC <sub>y</sub> → Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00011	0,00008	0,00016	10, 11
TaC <sub>0,88</sub>	TaC <sub>y</sub> → Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00010	0,00008	0,00008	10, 11
TaC <sub>0,89</sub>	TaC <sub>y</sub> → Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	0,00006	0,00007	0,00012	10, 11

приведены экспериментальные значения разности  $\Delta a_{B1}$  периодов решетки в упорядоченном и неупорядоченном состояниях при температуре 300 К, а также результаты расчета  $\Delta a_{B1}$  в двух различных приближениях. К экспериментальным значениям разности  $\Delta a_{B1}$  наиболее близки значения  $\Delta a_{B1}$ , рассчитанные в приближении  $\eta = \eta_{tr}$ . Это значит, что в результате отжига в нестехиометрических карбидах ванадия, ниобия и тантала достигается степень дальнего порядка, соответствующая термодинамически равновесному распределению атомов углерода и вакансий в решетке. Наибольшие экспериментальные значения  $\Delta a_{B1}$  наблюдаются для карбида ванадия  $VC_y$ , а наименьшие — для карбида тантала  $TaC_y$ . Температуры и продолжительность отжига карбидов  $VC_y$ ,  $NbC_y$  и  $TaC_y$  в работах [10–12, 17, 18, 20] были близки, поэтому можно полагать, что при одинаковых условиях отжига в нестехиометрическом карбиде тантала достигается меньшая степень дальнего порядка.

Изменение периода решетки карбидов ванадия, ниобия и тантала при упорядочении сравнимы с изменениями периодов в той части областей гомогенности карбидов, где образуются упорядоченные фазы. Например, для неупорядоченного карбида ванадия в области  $VC_{0,79}-VC_{0,83}$  период базисной решетки меняется на

0,00048 нм, тогда как максимальное изменение периода при 300 К вследствие упорядочения равно 0,00059 нм. Период базисной решетки неупорядоченного карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  в области  $\text{NbC}_{0,81}$ – $\text{NbC}_{0,88}$  меняется от 0,4445 до 0,4466 нм, т.е. на 0,0021 нм, а наибольшее изменение периода вследствие упорядочения равно 0,0005 нм. Изменение периода решетки неупорядоченного карбида тантала  $\text{TaC}_y$  в интервале  $\text{TaC}_{0,81}$ – $\text{TaC}_{0,89}$  составляет 0,0014 нм, а изменение периода вследствие упорядочения достигает 0,0003 нм.

Расчет величины  $\Delta a_{B1} = a_{B1}(y, \eta) - a_{B1}(y, 0)$  для карбида титана  $\text{TiC}_y$  [13] в приближениях  $\eta = \eta_{\max}$  и  $\eta = \eta_{\text{тр}}$  (табл. 11.3) показал, что экспериментальные значения

Таблица 11.3. Изменение периода,  $\Delta a_{B1} = a_{B1}(y, \eta) - a_{B1}(y, 0)$ , базисной (типа B1) кристаллической решетки при упорядочении нестехиометрического карбида титана  $\text{TiC}_y$  [13]

Карбид $\text{TiC}_y$	Фазовое превращение	$\Delta a_{B1} = a_{B1}(y, \eta) - a_{B1}(y, 0)$ (нм)							
		экспе- римент	расчет						
			$\eta = \eta_{\text{equilibr}}$			$\eta = \eta_{\text{тр}}$		$\eta = \eta_{\max}$	
			$\eta$	$T$ (K)	$\Delta a_{B1}$	$\eta$	$\Delta a_{B1}$	$\eta$	$\Delta a_{B1}$
$\text{TiC}_{0,50}$	$\text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_2\text{C}$	0,00010	0,640	940	0,00010	—	—	1,000	0,00062
$\text{TiC}_{0,50}$	$\text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_2\text{C}$	0,00035	0,735	760	0,00035	—	—	1,000	0,00062
$\text{TiC}_{0,55}$	$\text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_2\text{C}$	0,00032	0,710	730	0,00032	—	—	0,900	0,00051
$\text{TiC}_{0,59}$	$\text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_2\text{C}$	0,00013	0,510	1020	0,00023	—	—	0,820	0,00042
$\text{TiC}_{0,60}$	$\text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$	0,00010	0,340	800	0,00010	0,190	0,00002	0,900	0,00040
$\text{TiC}_{0,63}$	$\text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$	0,00014	0,400	760	0,00014	0,233	0,00003	0,945	0,00050
$\text{TiC}_{0,67}$	$\text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$	0,00010	0,365	760	0,00010	0,281	0,00004	0,990	0,00055
$\text{TiC}_{0,68}$	$\text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$	0,00024	0,560	600	0,00024	0,289	0,00005	0,960	0,00052
$\text{TiC}_{0,69}$	$\text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$	0,00020	0,515	610	0,00020	0,296	0,00005	0,930	0,00049
$\text{TiC}_{0,81}$	$\text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_6\text{C}_5$	0,00008	<0,60	<600	0,00008	0,632	0,00014	0,972	0,00033
$\text{TiC}_{0,83}$	$\text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_6\text{C}_5$	0,00020	0,750	610	0,00020	0,635	0,00014	0,996	0,00035

$\Delta a_{B1}$  соответствуют промежуточному значению параметра дальнего порядка  $\eta_{\text{тр}} < \eta < \eta_{\max}$ . В таблице 11.3 приведены рассчитанные значения параметра  $\eta = \eta_{\text{equilibr}}$ , при котором достигается экспериментальное изменение периода  $\Delta a_{B1}$ , и температура  $T$ , для которой это значение параметра дальнего порядка является равновесным. Значения  $T_{\text{тр}}$ ,  $\eta_{\text{тр}}$ ,  $\eta_{\text{equilibr}}$  рассчитывали методом функционала параметров порядка [1, 2, 5, 6, 46, 47] по формулам, приведенным в главах 9 и 10.

Изменения периода карбида  $\text{TiC}_y$  при упорядочении, найденные в работе [13], близки к значениям  $\Delta a_{B1}$  (0,00052 нм для  $\text{TiC}_{0,60}$ , 0,00028 нм для  $\text{TiC}_{0,70}$  и 0,00012 нм для  $\text{TiC}_{0,80}$ ), измеренным авторами работы [27]. Согласно данным [26] после длительного упорядочивающего отжига карбидов  $\text{TiC}_{0,53}$  и  $\text{TiC}_{0,58}$  величина  $\Delta a_{B1}$  составила 0,00168 и 0,00112 нм. Однако, при отжиге этих карбидов выделился металлический титан в количестве 11,3 ат.‰ и 3,3 ат.‰ и фактический состав образцов был  $\text{TiC}_{0,58}$  и  $\text{TiC}_{0,60}$ . С учетом этого изменение  $\Delta a_{B1}$ , обусловленное упорядочением карбидов  $\text{TiC}_{0,58}$ ,  $\text{TiC}_{0,60}$ ,  $\text{TiC}_{0,63}$  и  $\text{TiC}_{0,67}$ , составило 0,00088, 0,00082, 0,00032 и 0,00008 нм [26].

Изменения периода решетки карбида титана  $\text{TiC}_y$  при упорядочении по величине сравнимы с изменениями периода  $a_{B1}$  в тех частях области гомогенности  $\text{TiC}_y$ , где образуются упорядоченные фазы. Например, при изменении состава неупорядоченного карбида от  $\text{TiC}_{0,50}$  до  $\text{TiC}_{0,59}$  период  $a_{B1}$  увеличивается на 0,00089 нм, а в результате образования упорядоченной фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$  максимальное увеличение периода составляет 0,00035 нм; в области  $\text{TiC}_{0,63}$ – $\text{TiC}_{0,68}$ , где образуется сверхструктура типа



$\text{Ti}_3\text{C}_2$ , период неупорядоченного карбида меняется на 0,00036 нм, а при упорядочении изменение  $\Delta a_{B1} = 0,00024$  нм. Ясно, что эффекты нестехиометрии и упорядочения на периоде базисной решетки карбида  $\text{TiC}_y$  сравнимы по величине.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные по влиянию упорядочения на период базисной решетки нестехиометрических карбидов и выполненный анализ изменения объема кристаллической решетки карбидов при образовании в них упорядоченных фаз  $\text{M}_{2t}\text{C}_{2t-1}$  показывают, что переход в упорядоченное состояние сопровождается увеличением периода базисной решетки. Изменение объема кристалла при упорядочении является свидетельством того, что превращения беспорядок-порядок,  $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{C}$ ,  $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$ ,  $\text{VC}_y \leftrightarrow \text{V}_6\text{C}_5$ ,  $\text{VC}_y \leftrightarrow \text{V}_8\text{C}_7$ ,  $\text{NbC}_y \leftrightarrow \text{Nb}_6\text{C}_5$  и  $\text{TaC}_y \leftrightarrow \text{Ta}_6\text{C}_5$ , являются, скорее всего, переходами первого рода. Это согласуется с результатами симметричного анализа (см. параграф 5.7) и расчетами фазовых диаграмм (см. главу 10), а также с экспериментальными данными, которые будут рассмотрены далее.

Изменение объема кристалла при образовании в карбиде ванадия  $\text{VC}_{0,875}$  упорядоченной фазы  $\text{V}_8\text{C}_7$  было использовано авторами [48] для измельчения зерна и создания нанокристаллической структуры нестехиометрического карбида ванадия. Это первый нестехиометрический карбид, который удалось получить в нанокристаллическом состоянии. Ранее эффект упорядочения для формирования наноструктуры не применялся. Карбид ванадия как объект исследования был выбран из всех нестехиометрических карбидов потому, что в нем упорядочение проявляется наиболее отчетливо.

Исходный неупорядоченный порошкообразный карбид ванадия  $\text{VC}_{0,875}$  с размером частиц 1–2 мкм был получен карботермическим восстановлением оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$  и затем подвергнут длительному старению при 300 К в закрытом сосуде, предохраняющем от проникновения паров воды из воздуха. Состаренный порошок карбида ванадия оказался очень гигроскопичным — сразу после извлечения из сосуда порошок содержал не более 0,2 масс. % физически адсорбированной воды, а после контакта с воздухом в течение нескольких месяцев содержание воды достигло 2,0 масс. % и вышло на насыщение. Обычный крупнозернистый порошок карбида ванадия такой гигроскопичностью не обладает. Количественная газовая хроматография показала, что помимо воды состаренный порошок  $\text{VC}_{0,875}$  содержит  $(3,1 \pm 0,1)$  масс. % хемосорбированного кислорода. Пренебрежимо малое количество кислорода (около 0,1 масс. %) растворено в решетке карбида ванадия и размещается на узлах неметаллической подрешетки. Очень малое количество кислорода образует поверхностную оксидную пленку толщиной 2–3 атомных монослоя; пленка содержит оксид  $\text{V}_2\text{O}_3$  и гомологические оксиды  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ , расположенные между  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{VO}_2$ .

По данным химического анализа состаренный порошок карбида ванадия имел состав  $\text{VC}_{0,875}$  и соответствовал верхней границе области гомогенности кубической фазы B1; содержание структурных вакансий в углеродной подрешетке равно  $\sim 13$  ат. %.

Под микроскопом при увеличении примерно в 100 раз порошок карбида ванадия (рис. 11.7) представляет собой отдельные агломераты неправильной формы, имеющие размер 5–50 мкм и состоящие из частиц размером около 1 мкм. Однако при большем увеличении становится ясно, что эти частицы имеют сложную структуру и в действительности являются совокупностью большого числа очень малых частиц нанометрового размера (далее будем называть их наночастицами или нанокристаллитами). На рис. 11.8 показана микрофотография, полученная при увеличении в 10000 раз на растровом электронном микроскопе высокого разрешения DSM 982 Gemini. Хорошо видно, что каждый из объектов с размером  $\sim 1$  мкм представляет собой как бы раскрывшийся бутон розы или очень неплотный кочан капусты и состоит из



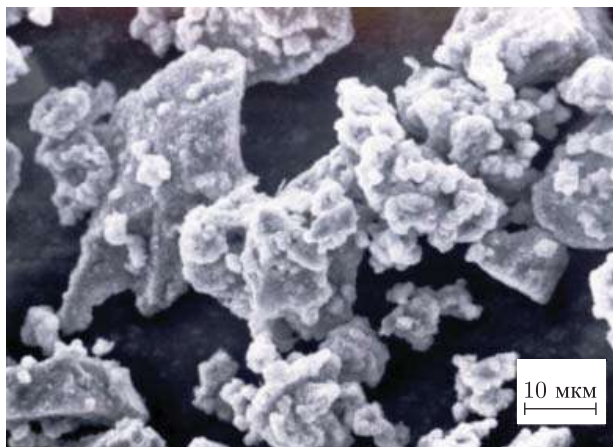


Рис. 11.7. Микроструктура состаренного порошка карбида ванадия  $VC_{0,875}$  при увеличении в 100 раз. Крупные частицы представляют собой агломераты неправильной формы, имеющие размер 5–50 мкм и состоящие из частиц размером около 1 мкм

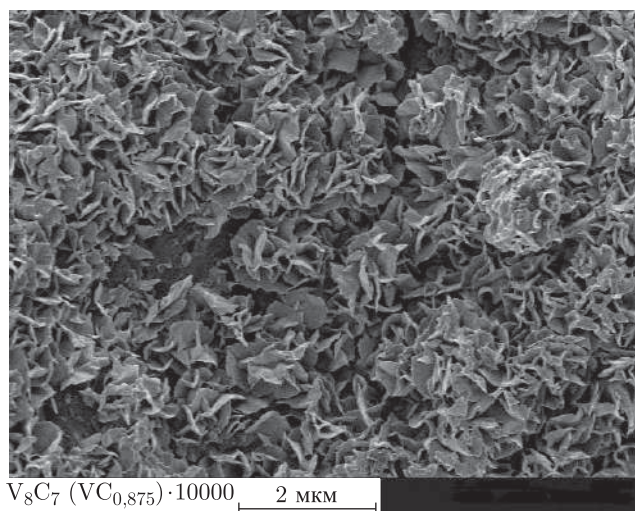


Рис. 11.8. Микроструктура порошка карбида ванадия  $VC_{0,875}$ , подвергнутого длительному старению при температуре и в атмосфере окружающей среды (увеличение в 10000 раз) [48]

нанокристаллитов. При увеличении в 50000 раз видно, что нанокристаллиты имеют форму искривленных лепестков или листов, которые в первом приближении можно моделировать диском с диаметром от 400 до 600 нм и толщиной около 15–20 нм (рис. 11.9). Несмотря на то, что по объему такой диск соответствует довольно крупной сферической частице диаметром 150–220 нм, из-за малой толщины диска отношение площади его поверхности  $S$  к объему  $V$  составляет  $S/V = (0,107–0,143) \text{ нм}^{-1}$ , что соответствует удельной поверхности порошка от 19 до  $26 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ . Электронная микроскопия свидетельствует также о малой дисперсии размеров нанокристаллитов в порошке.

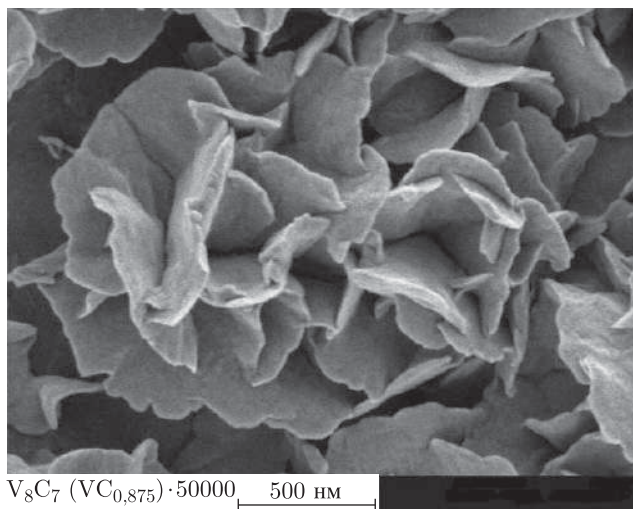


Рис. 11.9. Морфология частиц состаренного порошка карбида  $VC_{0.875}$  при увеличении в 50000 раз: частицы размером  $\sim 1$  мкм представляют собой совокупность нанокристаллитов в форме искривленных лепестков-дисков диаметром 400–600 нм и толщиной 15–20 нм [48]

На рентгенограмме карбида ванадия  $VC_{0.875}$  наряду со структурными отражениями были отчетливо видны сверхструктурные рефлексы кубической упорядоченной фазы  $V_8C_7$  с пространственной группой  $P4_332$ . Соотношение интенсивностей структурных и сверхструктурных отражений показывает, что упорядоченная фаза занимает весь объем вещества, т. е. порошок является однофазным. Период решетки упорядоченной фазы составляет  $(0,8337 \pm 0,0001)$  нм. Идеальная кубическая сверхструктура типа  $M_8C_7$  (пр. гр.  $P4_332$ ) имеет удвоенный (по сравнению с неупорядоченной базисной фазой  $B1$ ) период решетки, поэтому для изученного в работе [48] карбида ванадия период базисной фазы  $a_{B1} = 0,41685$  нм. Это значительно (на 0,00047 нм) больше, чем период неупорядоченного карбида  $VC_{0.875}$ . Такая большая разность периодов упорядоченного и неупорядоченного карбидов  $VC_{0.875}$  может наблюдаться только при максимальной или близкой к ней степени упорядочения. Соотношение интенсивностей структурных и сверхструктурных отражений подтверждает близость степени дальнего порядка в карбиде ванадия к максимальной и практическое отсутствие кислорода в решетке карбида.

Измерения времени жизни позитронов в нанокристаллическом порошке карбида  $VC_{0.875}$  [48] показали, что спектр времени жизни содержит две составляющие. Короткая компонента  $(157 \pm 2)$  пс соответствует аннигиляции позитронов в структурной вакансии углеродной подрешетки, а длинная компонента 500 пс с относительной интенсивностью  $I_2 = 7\%$  обусловлена аннигиляцией позитронов в крупных дефектах на поверхности частиц. Захват позитронов структурной вакансией означает отсутствие диффузии позитрона на большие расстояния; в этом случае интенсивности компонент пропорциональны объемным долям фаз, содержащих дефекты разного типа. Таким образом, величина относительной интенсивности длинной компоненты  $I_2$  совпадает с объемной долей поверхности  $\Delta V_{\text{пов}} = \Delta D \cdot S/V$  в нанопорошке карбида ванадия. Оценка показывает, что поверхностный слой имеет толщину  $\Delta D = 0,5\text{--}0,7$  нм и соответствует 3–4 атомным монослоям.

В целом из данных по времени жизни позитронов следует, что внутренняя часть нанокристаллитов содержит только неметаллические структурные вакансии, а в поверхностном слое нанокристаллитов имеются дефекты типа вакансионных агломератов.

Авторы работы [48] предложили модель строения нанокристаллитов карбида ванадия. Нанокристаллиты представляют собой сильно изогнутые пластинки-диски диаметром от 400 до 600 нм и толщиной 15–20 нм. Внутренняя часть нанокристаллита представляет собой упорядоченный карбид  $V_8C_7$  с высокой степенью дальнего порядка и пренебрежимо малым содержанием растворенного кислорода. В поверхностном слое нанокристаллитов в большом количестве находится хемосорбированный кислород и содержится значительное число вакансионных агломератов, что свидетельствует о его рыхлой структуре. Толщина поверхностной фазы не превышает 0,7 нм или четыре атомных слоя.

Наблюдаемая морфология нанокристаллического порошка нестехиометрического карбида ванадия может быть следствием растрескивания зерен по границам раздела неупорядоченной и упорядоченной фаз. Действительно, высокотемпературные рентгеновские измерения [21] обнаружили, что при температуре  $(1413 \pm 20)$  К как результат фазового перехода беспорядок–порядок  $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$  наблюдается скачкообразное увеличение периода кристаллической ГЦК подрешетки на 0,0004 нм; размер доменов упорядоченной фазы составляет  $\sim 20$  нм. Разница в объемах неупорядоченной и упорядоченной фаз приводит к возникновению напряжений и последующему растрескиванию по границам раздела фаз. Возможен и другой механизм — растрескивание по границам доменов упорядоченной фазы вследствие несостыковки атомной структуры антифазных доменов и возникновения напряжений. Для определения механизма измельчения зерен при упорядочении необходимы специальные исследования. Подробное описание применения превращения беспорядок–порядок для формирования наноструктуры в сильно нестехиометрических соединениях, анализ структуры и свойств наноструктурированного нестехиометрического карбида ванадия можно найти в статьях [48–50], обзоре [51] и монографии [52].

Результаты исследований [48–51] дают основания полагать, что фазовые переходы беспорядок–порядок, происходящие с изменением объема, могут применяться для формирования наноструктурированного состояния не только карбида ванадия, но и других сильно нестехиометрических соединений.

## § 11.2. Рентгеновские фотоэлектронные и эмиссионные спектры

В настоящее время возможности расчета электронных энергетических спектров сильно нестехиометрических соединений с произвольной концентрацией структурных вакансий и произвольной функцией их пространственного распределения в решетке все еще ограничены. В связи с этим экспериментальные исследования, позволяющие выяснить особенности электронной структуры, представляют значительный интерес. Электронная спектроскопия широко используется для изучения электронного строения неупорядоченных нестехиометрических соединений, тогда как упорядоченным нестехиометрическим соединениям посвящено всего лишь несколько работ.

Авторы работ [53, 54] изучили  $L\beta_{2,15}$  и  $L\gamma_1$  рентгеновские спектры ниобия в нестехиометрических карбидах  $NbC_{0,81}$ ,  $NbC_{0,83}$  и  $NbC_{0,88}$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях, а также в стехиометрическом карбиде ниобия  $NbC_{1,00}$  и в неупорядоченном карбиде  $NbC_{0,71}$ . Спектры были получены с помощью

флуоресцентного возбуждения, что исключало разогрев образцов и изменение их структурного состояния в процессе эксперимента.

В спектрах неупорядоченных карбидов  $\text{NbC}_y$  можно выделить низкоэнергетическую  $C2p$ -подобную полосу  $A$ , высокоэнергетическую  $d$ -подобную полосу  $B$  и полосу  $C$  в средней части эмиссионного спектра (рис. 11.10). Рентгеновские эмиссионные

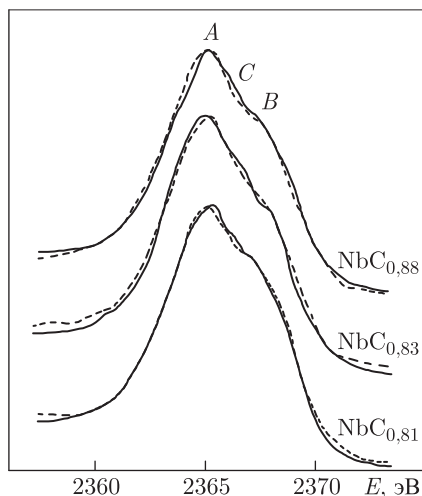


Рис. 11.10. Рентгеновские эмиссионные  $\text{Nb}L\beta_{2,15}$ -спектры карбидов  $\text{NbC}_{0,81}$ ,  $\text{NbC}_{0,83}$  и  $\text{NbC}_{0,88}$  в неупорядоченном (сплошная линия) и упорядоченном (штриховая линия) состояниях [53]

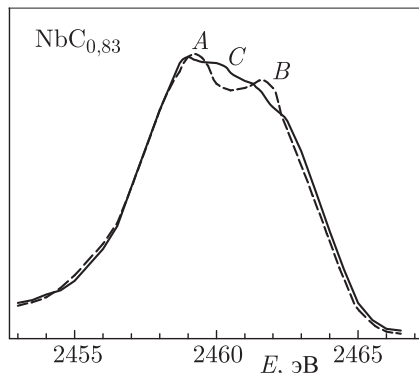


Рис. 11.11. Рентгеновские эмиссионные  $\text{Nb}L\gamma_1$ -спектры карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  в неупорядоченном (сплошная линия) и упорядоченном (штриховая линия) состояниях [53]

$\text{Nb}L\beta_{2,15}$ -спектры упорядоченных карбидов  $\text{NbC}_y$  имеют более простую форму, в них отсутствует полоса  $C$  в средней части спектра (рис. 11.10).

Наибольшая интенсивность высокоэнергетической  $d$ -подобной полосы  $B$  относительно  $C2p$ -подобной полосы  $A$  наблюдается для карбида  $\text{NbC}_{0,71}$  [54]. Рост интенсивности  $d$ -подобной полосы  $B$  при уменьшении содержания углерода в карбиде  $\text{NbC}_y$  указывает на увеличение степени ее заполнения. Аналогичный вывод о том, что рост концентрации структурных вакансий в углеродной подрешетке карбидов сопровождается заполнением  $d$ -подобной полосы, был сделан ранее [55]. При переходе от  $\text{NbC}_{1,00}$  к  $\text{NbC}_{0,71}$ , т. е. при увеличении концентрации структурных вакансий, энергетическое разделение полос  $A$  и  $B$  уменьшается от 3,3 до 1,9 эВ в  $L\beta_{2,15}$ -спектрах и от 3,1 до 1,9 эВ в  $L\gamma_1$ -спектрах.

Упорядочение карбидов ниобия приводит к исчезновению тонкой структуры в средней части  $L\beta_{2,15}$ - и  $L\gamma_1$ -спектров (рис. 11.10, 11.11). Эффект упорядочения на  $L\gamma_1$ -спектрах, отражающих распределение  $4d_{3/2}$ -состояний ниобия в валентной полосе, выражен более отчетливо. Например, переход от неупорядоченного карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  к упорядоченному карбиду  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  ( $\text{NbC}_{0,83}$ ) приводит к заметному понижению средней части  $C$  эмиссионной полосы  $L\gamma_1$ -спектра и к уменьшению разницы в энергетическом разделении подполос  $A$  и  $B$  от 3,5 до 2,4 эВ (рис. 11.11).

Каковы причины наблюдаемых изменений рентгеновских эмиссионных спектров при упорядочении атомов углерода и вакансий в нестехиометрическом карбиде ниобия?

Согласно кластерным расчетам [56, 57] в карбиде  $\text{NbC}_y$  образование вакансий приводит к повышению уровня Ферми примерно на 0,19 эВ. При этом наблюдается высокая степень локализации возмущений электронного распределения, создаваемых единичными вакансиями. Изучение рентгеновских фотоэмиссионных спектров карбидов  $\text{NbC}_{0,89}$  и  $\text{NbC}_{0,85}$  [58] показало, что при отклонении от стехиометрии в области ниже энергии Ферми появляется новый пик, соответствующий вакансионным состояниям. Максимум  $B$ , отчетливо выделяющийся в спектре упорядоченного карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  (рис. 11.11), очень напоминает обнаруженный [58] пик вакансионных состояний. Возникновение локального пика плотности состояний при образовании вакансий следует также из данных [59] по сверхпроводимости карбида ниобия.

Однако появление вакансий в неметаллической подрешетке может вызвать не только возникновение собственно вакансионных состояний, но и отщепление некоторых ближайших к вакансии  $d$ -уровней атомов металла. Рост числа вакансий в окружении атома металла ведет к изменению отщепления  $d$ -уровней; это означает, что каждому типу окружения атома металла должен соответствовать определенный эмиссионный спектр. Согласно работе [60] эмиссионные  $L$ -спектры переходных металлов в соединениях обусловлены взаимодействием волновых  $d$ -функций атомов металла с волновыми функциями атомов ближайшего окружения. Поэтому каждому типу ближайшего окружения металлического атома соответствует свой спектр с определенной степенью отщепления  $d$ -подобной подполосы  $B$  от  $C2p$ -подобной подполосы  $A$ . Это позволяет достаточно просто объяснить различие  $L$ -спектров неупорядоченного и упорядоченного карбида ниобия с одинаковым содержанием углерода.

В карбиде ниобия каждый атом ниобия находится в октаэдрическом окружении шести узлов неметаллической подрешетки, часть которых может быть вакантна. В неупорядоченном карбиде  $\text{NbC}_y$  имеются октаэдрические кластеры всех типов: от комплектного  $\text{NbC}_6$  до полностью дефектного  $\text{Nb}\square_6$ , однако вероятности их существования в кристалле различны. В упорядоченном карбиде, как следует из данных по ЯМР и магнитной восприимчивости [61–65], наиболее вероятно наличие кластеров одного типа  $\text{NbC}_5\square$  (с одной вакансией и пятью атомами углерода в ближайшем окружении атома ниобия).

Если полагать, что рентгеновские эмиссионные  $L$ -спектры зависят от типа ближайшего окружения атома металла и определяются суперпозицией вкладов от кластеров разного типа, то величина каждого вклада должна быть пропорциональна вероятности существования в кристалле кластера с соответствующей конфигурацией. В этом случае  $L$ -спектры неупорядоченного карбида ниобия, в которые дают вклад кластеры всех типов, должны иметь более сложную форму в сравнении со спектрами упорядоченного карбида, в которые дают вклад преимущественно кластеры одного типа  $\text{NbC}_5\square$ . Именно такое изменение  $L$ -спектров наблюдается при упорядочении (см. рис. 11.10, 11.11).

Интересным объектом для изучения электронной структуры нестехиометрических соединений в неупорядоченном и упорядоченном состояниях является монооксид титана  $\text{TiO}_y$ . Неупорядоченный монооксид  $\text{TiO}_y$  имеет кубическую структуру типа  $B1$  и при  $y \approx 1,0$  содержит по 15–17 ат. % вакансий в подрешетках титана и кислорода одновременно. Неупорядоченное состояние термодинамически стабильно при температуре  $T > 1520$  К, но с помощью закалки от 1500 до 300 К сохраняется при комнатной температуре как метастабильно устойчивое. Отжиг  $\text{TiO}_y$  ( $0,9 < y < 1,1$ )



при температуре ниже 1200 К приводит к образованию моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) упорядоченной фазы  $Ti_5O_5$  [33].

Авторы работы [66] изучили оксид  $TiO_y$  ( $0,8 < y < 1,3$ ) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Спектры снимали с образцов  $TiO_y$  в упорядоченном и неупорядоченном состояниях. Полученные спектры содержали близкую к уровню Ферми  $Ti3d$ -подобную полосу и основную  $O2p$ -подобную полосу с максимумом интенсивности, соответствующим энергии связи ( $7,3 \pm 0,3$ ) эВ, отсчитанной от уровня Ферми. В спектрах неупорядоченного оксида  $TiO_y$  при изменении  $y$  от 0,81 до 1,30 интенсивность  $Ti3d$ -подобной полосы уменьшается, а интенсивность  $O2p$ -полосы увеличивается. Разница спектров упорядоченного оксида  $TiO$  и неупорядоченного оксида  $TiO_{1,03}$  мала и проявляется в небольшом сужении  $d$ -полосы в упорядоченном оксиде. Кроме того, отношение интенсивностей  $3d$ - и  $2p$ -полос в упорядоченном оксиде  $TiO$  больше, чем в неупорядоченном.

Электронную структуру бездефектного монооксида  $TiO_{1,0}$  и упорядоченного моноклинного монооксида  $Ti_5O_5$  методами рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии изучали авторы работы [67]. Бездефектный монооксид титана был получен термобарической обработкой оксида  $Ti_{0,85}O_{0,85}$  под давлением 80 кбар при температуре 1950 К. Исследование [67] не обнаружило заметных различий спектров бездефектного кубического и упорядоченного моноклинного оксидов титана.

Влияние вакансий на электронную структуру  $TiO$  неоднократно изучали с помощью квантовомеханических расчетов. В работе [68] методом линейаризованных плоских волн (LAPW) была рассчитана структура гипотетического бездефектного кубического монооксида  $TiO$  и оксида  $Ti_{0,85}O_{0,85}$ . Результаты расчета для оксида  $Ti_{0,85}O_{0,85}$  неплохо согласуются с формой экспериментального рентгеновского эмиссионного  $TiK\beta_5$ -спектра, хотя в экспериментальном спектре полосы разделены больше. Однако сравнение с экспериментальными эмиссионными  $TiL_3$ -спектрами и фотоэлектронными спектрами показало, что модель бездефектного кубического монооксида титана  $TiO$  лучше описывает энергетическое положение пиков. Заметим, что спектр, рассчитанный [68] для бездефектного  $TiO$ , неплохо согласуется по ширине с экспериментальными спектрами [67] моноклинного упорядоченного и бездефектного кубического оксидов титана.

Основной экспериментальный результат работ [66, 67] — отсутствие вакансионных состояний в спектрах неупорядоченного монооксида  $TiO_y$  и отсутствие значимых различий спектров неупорядоченного  $TiO_{1,03}$  и упорядоченного  $TiO$  оксидов или упорядоченного моноклинного и бездефектного кубического оксидов. По-видимому, необходимы дополнительные экспериментальные исследования эффектов нестехиометрии и упорядочения в кубическом монооксиде титана  $TiO_y$ .

Экспериментальное и теоретическое изучение электронного энергетического спектра нестехиометрических соединений переходных  $5d$ -металлов весьма затруднено по сравнению с соединениями  $3d$ - и  $4d$ -металлов. Действительно, рентгеновская эмиссионная спектроскопия практически невозможна из-за отсутствия узких линий внутренних уровней (например, ширина внутренних уровней тантала составляет около 10 эВ [69]), а теоретический квантовомеханический расчет требует детального учета релятивистских эффектов  $f$ -электронов [70]. По этой причине энергетический спектр электронов в неупорядоченном карбиде тантала  $TaC_y$  был изучен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [71–74].

Эксперименты [72, 73] обнаружили в фотоэлектронных спектрах карбида тантала полосу, максимум интенсивности которой соответствует энергии связи  $E_b \approx 12$  эВ, отсчитанной от уровня Ферми. При уменьшении содержания углерода в карбиде  $TaC_y$  эта полоса немного смещается к уровню Ферми, а ее интенсивность падает [73]. В работах [75–77] показано, что полоса с  $E_b \approx 12$  эВ в карбиде тантала и аналогичные

полосы в других карбидах и нитридах переходных металлов соответствуют двум валентным  $2s$ -электронам неметалла. Доля примесных состояний валентных электронов металла к  $2s$ -состояниям неметалла пренебрежимо мала и можно полагать, что  $2s$ -электроны углерода не участвуют ни в какой из составляющих химической связи, т. е. не являются валентными электронами в карбидах. С учетом этого в работе [74] было введено понятие о концентрации электронов связи  $z = z_M + 2y$ , которая определяет изменение свойств карбидов  $MC_y$  в области гомогенности ( $z_M = 4$  и  $5$  для переходных металлов IV и V групп соответственно, множитель 2 при  $y$  равен числу электронов атома углерода, участвующих в химической связи в карбидах).

В работе [74] образцы карбида тантала  $TaC_y$  с разным содержанием углерода были получены методом твердофазного вакуумного спекания по режиму, показанному на рис. 3.1. После синтеза все образцы были закалены в вакууме от температуры 2200 К до 300 К со скоростью  $2000 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Такая термообработка обеспечила неупорядоченное распределение структурных вакансий и атомов углерода в кристаллической решетке карбида тантала.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных полос карбидов  $TaC_y$  и тантала имеют четыре особенности  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  (рис. 11.12). При изменении состава

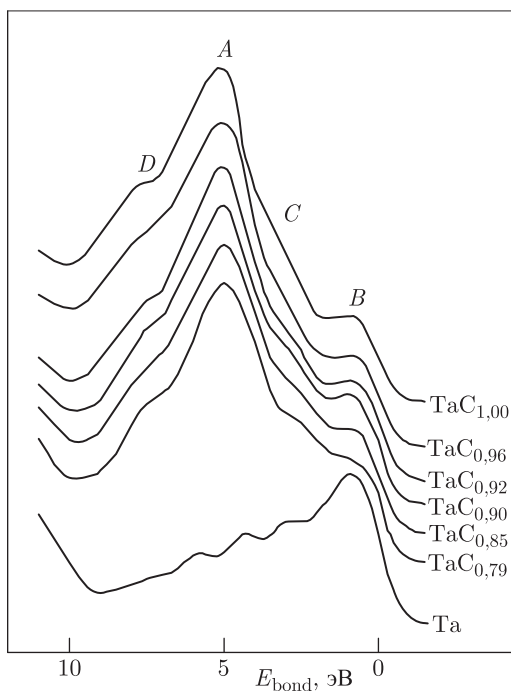


Рис. 11.12. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных полос неупорядоченных карбидов  $TaC_{1,00}$ ,  $TaC_{0,96}$ ,  $TaC_{0,92}$ ,  $TaC_{0,90}$ ,  $TaC_{0,85}$ ,  $TaC_{0,79}$  и тантала  $Ta$ , нормированные на интегральную интенсивность  $Ta4f$ -спин-дублета [74]. Нулем энергетической шкалы для каждого образца является соответствующий ему уровень Ферми

карбида от  $TaC_{1,00}$  до  $TaC_{0,79}$  полоса  $A$  смещается в сторону уровня Ферми примерно на  $0,2$  эВ. Ранее сдвиг полосы  $A$  к уровню Ферми на  $0,6$  эВ при переходе от  $TaC_{0,97}$  к  $TaC_{0,52}$  был обнаружен в работе [73]. Сдвиг полосы  $A$  к уровню Ферми



на 0,35 эВ при изменении состава карбида от  $TaC_{1,00}$  к  $TaC_{0,72}$  следует также из несамосогласованного релятивистского расчета [70] методом функций Грина с использованием формализма Корринги–Кона–Ростокера. Полоса  $B$  расположена на расстоянии примерно 0,7 эВ от уровня Ферми. Положение полосы  $B$  при изменении состава карбида тантала не меняется, но ее относительная интенсивность растет при увеличении концентрации структурных вакансий [70, 73, 74].

Полоса  $C$  отсутствует в спектрах карбидов  $TaC_{1,00}$  и  $TaC_{0,96}$ , близких к стехиометрии (рис. 11.12). Она появляется в спектре карбида  $TaC_{0,92}$ , ее положение меняется от 2,7 эВ для  $TaC_{0,92}$  до 2,4 эВ для  $TaC_{0,79}$  и ее интенсивность растет при уменьшении содержания углерода. На всех рентгеновских фотоэлектронных спектрах карбида тантала наблюдается наплыв  $D$  [72, 74].

Анализ экспериментальных данных [71–74] и теоретических расчетов [70, 75–77] электронного спектра карбида тантала показывает, что полоса  $A$  отражает состояние  $C2p$ - и  $Ta5d$ -электронов ковалентных связей  $M-C$ , а полоса  $B$  — состояние  $Ta5d$ -электронов, участвующих в  $M-M$  связях. Наплыв  $D$  является, по-видимому, результатом наложения узкой полосы  $A$  на широкую зону проводимости.

Полоса  $C$  непосредственно связана с образованием вакансий в углеродной подрешетке карбида и соответствует вакансионным состояниям электронов с  $p$ -симметрией [70]. Отсутствие полосы  $C$  в спектре карбидов  $TaC_{1,00}$  и  $TaC_{0,96}$  подтверждает это.

Для получения информации о перераспределении электронного заряда между атомами углерода и металла А. А. Ремпель и А. К. Синельниченко [74] использовали спектры внутренних уровней тантала  $Ta4f_{7/2,5/2}$  и углерода  $C1s$ . Действительно, работа [74] показала, что положения спин-дублетов  $Ta4f$  для тантала  $Ta$ , стехиометрического карбида  $TaC_{1,00}$  и оксида  $Ta_2O_5$  сильно различаются, причем по шкале энергий дублеты стехиометрического карбида находятся между дублетами тантала и оксида тантала. Дублеты разных образцов нестехиометрического карбида тантала  $TaC_y$  тоже расположены между дублетами тантала и оксида тантала и отличаются по положению на шкале энергий (табл. 11.4).

Таблица 11.4. Положение внутренних уровней  $Ta$  и  $C$  в неупорядоченных карбидах  $TaC_y$  и внутренних уровней  $Ta$  в  $Ta_2O_5$  и в металлическом тантале  $Ta$  [74]

Состав	Энергия связи $E_b$ (эВ)			Сдвиг $\Delta E_b$ уровня $Ta4f_{7/2}$ относительно металлического тантала $Ta$ (эВ)	Ширина спин-дублета $Ta4f_{7/2,5/2}$ на половине высоты (эВ)
	$Ta4f_{5/2}$	$Ta4f_{7/2}$	$C1s$		
$Ta_2O_5$	28,5	26,6	—	5,0	3,30
$TaC_{1,00}$	25,53	23,49	283,05	1,87	3,40
$TaC_{0,96}$	25,42	23,52	283,05	1,90	3,43
$TaC_{0,92}$	25,30	23,43	283,05	1,81	3,36
$TaC_{0,90}$	25,25	23,38	283,05	1,76	3,34
$TaC_{0,85}$	25,17	23,35	283,05	1,73	3,34
$TaC_{0,79}$	25,00	23,27	283,05	1,65	3,32
$Ta$	23,49	21,62	—	0	3,28
Ошибка	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,05$	$\pm 0,04$	$\pm 0,05$

На рис. 11.13 показано изменение энергии связи  $Ta4f_{7/2}$  в области гомогенности неупорядоченного карбида  $TaC_y$  по данным [71, 73, 74, 78]. Все экспериментальные данные (за исключением [71]) однозначно говорят об увеличении сдвига  $\Delta E_b$  с ростом содержания углерода в карбиде. Наиболее близки и точны результаты [73, 74], которые аппроксимированы линейными функциями  $\Delta E_b = 22,31 + 1,21y$  и  $\Delta E_b = 21,96 + 1,65y$  [эВ], соответственно.

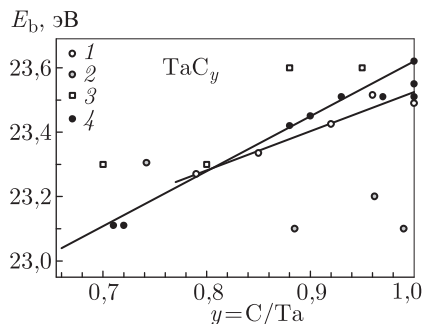


Рис. 11.13. Энергия связи  $E_b$  внутреннего уровня  $Ta4f_{7/2}$  в неупорядоченном карбиде тантала  $TaC_y$ : 1 — данные [74], ошибка в определении  $E_b$  равна  $\pm 0,03$  эВ; 2 — данные [71], ошибка  $\pm 0,2$  эВ; 3 — данные [78], ошибка  $\pm 0,1$  эВ; 4 — данные [73], ошибка неизвестна. Результаты [73, 74] аппроксимированы линейными функциями

В стехиометрическом карбиде все атомы металла имеют одинаковое окружение, а в нестехиометрических карбидах из-за случайного распределения атомов углерода и вакансий атомы металла занимают неэквивалентные позиции и могут иметь неодинаковые заряды. В этом случае в нестехиометрических карбидах возможно уширение внутренних уровней. Но экспериментально такое уширение дублетов  $Ta4f_{7/2,5/2}$  не наблюдается (см. табл.11.4) и это свидетельствует о равенстве зарядов всех атомов металла в карбиде  $TaC_y$  данного состава. С учетом этого авторы работы [74] оценили эффективный заряд атомов тантала в карбиде  $TaC_y$ .

Они предположили, что заряд атомов тантала в металлическом тантале равен нулю, а в оксиде тантала  $Ta_2O_5$  положителен и по абсолютной величине примерно равен заряду пяти электронов  $5e$ . Если пренебречь разницей энергий Маделунга в тантале, его оксиде и карбидах, то зависимость между зарядом атома  $q$  и сдвигом его внутреннего уровня  $\Delta E_b$  можно считать линейной [79]. Оценка эффективного заряда атома тантала  $q_{Ta}(y)$  в  $TaC_y$  [74] в приближении линейной зависимости,  $\Delta E_b = kq$ , дала следующие результаты:  $q_{Ta}(y) = 0,34 + 1,65y[e]$  [73] и  $q_{Ta}(y) = 0,69 + 1,21y[e]$  [74]. Отсюда следует, что в стехиометрическом карбиде тантала  $TaC_{1,00}$  заряд атомов тантала приблизительно равен  $1,9e$ ; с ростом концентрации структурных вакансий в  $TaC_y$  заряд  $q_{Ta}$  уменьшается.

Как видно из табл. 11.4, энергия связи внутреннего уровня углерода  $C1s$  не зависит от состава карбида, поэтому в первом приближении заряд атомов углерода в  $TaC_y$  не зависит от концентрации структурных вакансий. В стехиометрическом карбиде  $TaC_{1,00}$  заряды атомов Ta и C равны по абсолютной величине и противоположны по знаку, поэтому  $q_C = -1,9e$ . Заряд вакансии  $q_{\square}$ , найденный [74] с использованием данных по  $q_{Ta}(y)$  и  $q_C$  из условия электронейтральности кристалла,  $q_{Ta}(y) + yq_C + (1 - y)q_{\square} = 0$ , не зависит от состава карбида, отрицателен и равен  $-0,34e$  [73] или  $-0,69e$  [74]. Заряд структурной вакансии по абсолютной величине заметно меньше, чем заряды атомов тантала и углерода. Это значит, что основной вклад в ионную составляющую химической связи в карбиде тантала вносят атомы металла и углерода, а не вакансии.

Представляют интерес результаты рентгеновской эмиссионной спектроскопии карбида тантала с помощью синхротронного излучения [80]. Синхротронное излучение открывает принципиально новые возможности спектроскопии тяжелых элементов, позволяя использовать излучение с необходимой длиной волны, выбранное из широкого спектрального диапазона. Для возбуждения  $TaN_3$  ( $4p_{3/2}$ )-спектров

в тантале и неупорядоченных нестехиометрических карбидах тантала  $\text{TaC}_{0,75}$ ,  $\text{TaC}_{0,79}$  и  $\text{TaC}_{0,85}$  использовали синхротронное рентгеновское излучение с энергией 420 эВ.

Анализ полученных спектров (рис. 11.14) показал, что они состоят из трех

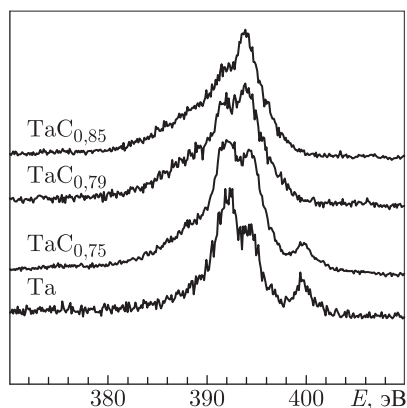


Рис. 11.14. Рентгеновские эмиссионные  $\text{TaN}_3(4p_{3/2})$ -спектры тантала Ta и нестехиометрических карбидов тантала  $\text{TaC}_{0,75}$ ,  $\text{TaC}_{0,79}$  и  $\text{TaC}_{0,85}$  [80]

основных полос с максимумами интенсивности, соответствующими  $\sim 392$ ,  $\sim 394$  и 400 эВ; кроме того, в области энергий 388–389 эВ имеется широкая размытая полоса. Заметим, что четыре полосы наблюдались и в рентгеновских фотоэлектронных спектрах (см. рис. 11.12) карбида тантала [74]. Однако в фотоэлектронные спектры наряду с электронами атомов тантала дают вклад электроны атомов углерода, поэтому о полном соответствии полос эмиссионных и фотоэлектронных спектров карбида тантала говорить нельзя.

Эмиссионные спектры тантала Ta и карбидов  $\text{TaC}_y$  отличаются, в основном, интенсивностью полос. При переходе от Ta к карбиду  $\text{TaC}_{0,75}$  и с ростом содержания углерода в  $\text{TaC}_y$  интенсивность низкоэнергетической (392 эВ) полосы существенно уменьшается, интенсивность полосы с энергией 394 эВ растет, а интенсивность высокоэнергетической полосы (400 эВ) быстро падает и в карбидах  $\text{TaC}_{0,79}$  и  $\text{TaC}_{0,85}$  она уже отсутствует. Одновременно увеличиваются интенсивность и ширина размытой полосы в области 388 эВ. Положение полос в ряду  $\text{Ta} \rightarrow \text{TaC}_{0,75} \rightarrow \text{TaC}_{0,85}$  смещается в область меньших энергий на 0,3–0,5 эВ.

Наблюдаемая модификация валентного спектра карбида тантала при изменении его химического состава связана с перераспределением валентных электронов атомов тантала между связями металл–металл и металл–углерод. Можно предположить, что наиболее интенсивные полосы с энергиями  $\sim 392$  и  $\sim 394$  эВ отражают распределение  $\text{Ta}5d$ -электронов в  $d$ -подобной полосе карбида, в то время как низкоэнергетическая полоса (388 эВ) отражает распределение  $\text{Ta}5d$ -электронов в связующей  $C2p$  —  $\text{Ta}5d$  полосе. Для количественного анализа эмиссионных спектров  $\text{TaC}_y$  требуется релятивистский квантовомеханический расчет.

Значительный интерес представляют результаты изучения электронного строения карбидных твердых растворов систем  $\text{M}^{(1)}\text{C}-\text{M}^{(2)}\text{C}$  методами рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии, а также квантовохимического моделирования, представленные, в частности, в работах [81–84] и обзоре [85]. Однако эти результаты здесь не обсуждаются, так как они получены, как правило, при изучении стехиометрических или близких к стехиометрии карбидных твердых растворов и не

связаны непосредственно с вопросами нестехиометрии и упорядочения, которым посвящена данная книга.

### § 11.3. Электронно-позитронная аннигиляция

Электронно-позитронная аннигиляция — один из наиболее современных методов изучения дефектов в нестехиометрических соединениях. Однако этот метод сравнительно мало известен широкому кругу исследователей, поэтому кратко обсудим его специфику, возможности и области применения.

Аннигиляция позитронов позволяет определять характеристики электронной системы совершенных кристаллов и одновременно чувствительна к несовершенствам особо малого размера в твердом теле и, в частности, к вакансиям и вакансионным кластерам. С помощью электронно-позитронной аннигиляции можно определять очень малое количество вакансий в твердом теле — от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  вакансий на атом. Существуют три основных метода электронно-позитронной аннигиляции (ЭПА) — угловая корреляция аннигиляционного излучения, доплеровское уширение  $\gamma$ -линии и время жизни позитронов. Все три метода можно подразделить на две группы, в одной из которых используют медленные позитроны, позволяющие исследовать поверхность вещества, а в другой — быстрые позитроны, которые проникают на большую глубину и дают информацию об объемных свойствах твердого тела.

Рассмотрим методы аннигиляции, в которых используют быстрые позитроны. Обычно как источники позитронов используют радиоактивные изотопы  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{44}\text{Ti}$  и  $^{58}\text{Co}$  с максимальной энергией эмиттируемых позитронов 0,54, 1,5 и 0,47 МэВ [86], соответственно. Принципиальная схема измерения времени жизни позитронов, доплеровского уширения линии  $\gamma$ -квантов и угловой корреляции аннигиляционного излучения показана на рис. 11.15. Подробное описание всех трех методов аннигиляции позитронов можно найти в монографии [87], возможности электронно-позитронной аннигиляции в изучении электронной и дефектной структуры конденсированных веществ кратко рассмотрены также авторами [88].

Радиоактивный изотоп  $^{22}\text{Na}$ , имеющий период полураспада 2,6 года, испускает позитрон  $e^+$ , электронное нейтрино  $\nu_e$  и радиационный гамма-квант  $\gamma$  в соответствии с реакцией



Вероятность эмиссии позитрона при распаде изотопа  $^{22}\text{Na}$  очень высока и составляет 90,4 % [89]. Максимальная энергия эмиттируемых позитронов равна 540 кэВ, а средняя энергия — около 250 кэВ. Кроме высокой эффективности изотоп  $^{22}\text{Na}$  имеет и другие преимущества. Через время 3,7 пс, т. е. практически одновременно с испусканием позитрона из ядра  $^{22}\text{Na}$ , его дочернее ядро  $^{22}\text{Ne}$ , образовавшееся в реакции (11.6), испускает радиационный  $\gamma$ -квант с большой энергией 1,274 МэВ. Энергия радиационного гамма-кванта, сигнализирующая о рождении позитрона, существенно отличается от энергии аннигиляционных гамма-квантов (0,511 МэВ), что позволяет использовать радиационный гамма-квант в качестве сигнала «старт», а аннигиляционные гамма-кванты в качестве сигналов «стоп» при измерении времени жизни позитрона. Иначе говоря, регистрация радиационного  $\gamma$ -кванта с энергией 1,274 МэВ служит сигналом попадания позитрона в исследуемую среду, а регистрация аннигиляционного  $\gamma$ -кванта с энергией 0,511 МэВ свидетельствует о гибели позитрона в результате аннигиляции.

Радиоактивный источник с активностью 1–2 МБк испускает позитроны, которые попадают в исследуемое вещество и аннигилируют в нем (рис. 11.15). Сцинтилляционные детекторы регистрируют сигналы «старт» и «стоп», интервал между которыми

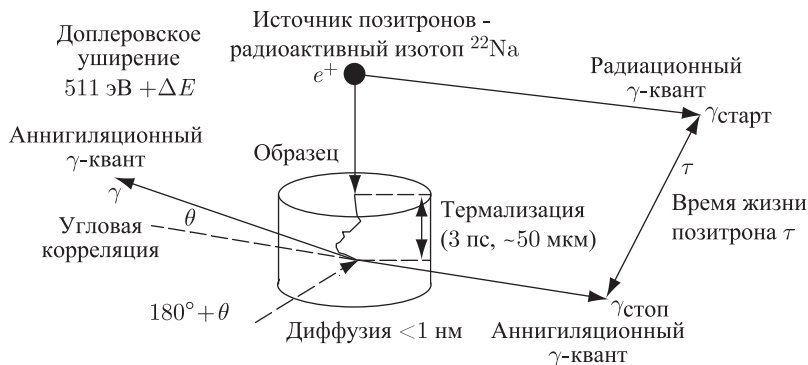


Рис. 11.15. Принципиальная схема измерения времени жизни позитронов, угловой корреляции аннигиляционного излучения и доплеровского уширения линии  $\gamma$ -квантов. Практически одновременно с эммитированием позитрона  $e^+$  изотопом  $^{22}\text{Na}$  его дочернее ядро  $^{22}\text{Ne}$  испускает радиационный  $\gamma$ -квант. Этот квант используется как сигнал «старт» для измерения времени жизни позитронов  $\tau$ . После испускания позитрон термализуется за время  $\sim 3$  пс, проникая в образец на глубину до 50 мкм. Длина диффузии позитрона в нестехиометрических соединениях не превышает 1 нм. Результатом аннигиляции позитрона и электрона являются два аннигиляционных  $\gamma$ -кванта с энергией около 511 кэВ каждый и с приблизительно антиколлинеарным направлением излучения. Аннигиляционные  $\gamma$ -кванты используются в качестве сигнала «стоп» для измерения времени жизни позитронов, а также для измерения поперечной ( $p_T = \theta m_0 c$ ) и продольной ( $p_L = 2\Delta E/c$ ) компонент импульсного распределения электронов в экспериментах по угловой корреляции и по доплеровскому уширению, соответственно ( $m_0$  — масса покоя электрона,  $c$  — скорость света)

измеряют системой блоков наносекундной электроники. Спектр распределения аннигиляционных  $\gamma$ -квантов по времени регистрируется многоканальным (несколько сотен каналов) анализатором импульсов. Каждому каналу соответствует вполне определенное время жизни позитрона, шаг между соседними каналами составляет  $\sim 10$  пс. Таким образом, каждый канал регистрирует число актов аннигиляции с вполне определенным временем жизни, что и дает временное распределение аннигиляционных  $\gamma$ -квантов. При обычной интегральной интенсивности спектра, равной нескольким миллионам совпадений, интенсивность спектра в максимуме составляет несколько десятков тысяч импульсов.

В общем случае наблюдаемый спектр времени жизни позитронов можно представить как суперпозицию нескольких спектров с различными временами жизни  $\tau_i$ :

$$N(t) = \int R(t, t_1) \sum_{i=1}^n A_i \exp(-t_1/\tau_i) dt_1, \quad (11.7)$$

где  $R(t, t_1)$  — функция временного разрешения прибора,  $n$  — число компонент спектра,  $A_i$  — доля позитронов с временем жизни  $\tau_i$ .

Рассмотрим более подробно, что происходит с позитроном в промежуток времени между его внедрением в образец и до аннигиляции с электроном исследуемого вещества. Кинетическая энергия позитрона, проникающего в вещество, намного больше, чем тепловая энергия диффузии в этом твердом теле. Избыточная энергия позитрона быстро рассеивается (диссипирует) за счет различных процессов, основными из которых являются ионизация остовных электронов и возбуждение плазмонов,

электронов проводимости и электронно-дырочных пар. Таким образом, излученный из радиоактивного источника (эмиттера) позитрон после попадания в твердое тело термализуется, т.е. теряет свою скорость и энергию. После термализации кинетическая энергия позитрона  $3k_B T/2$  понижается до величины, соответствующей температуре кристалла  $T$ , и становится равной нескольким десяткам миллиэлектрон-вольт. Продолжительность термализации составляет около 3 пс и мала по сравнению с временем жизни позитрона в твердом теле. При использовании изотопа  $^{22}\text{Na}$  как источника позитронов приблизительно в момент завершения термализации позитрона из дочернего ядра  $^{22}\text{Ne}$  испускается стартовый гамма-квант, поэтому временем термализации позитрона в исследуемом веществе при измерении времени жизни можно пренебречь.

Благодаря специфике непрерывного эмиссионного энергетического спектра позитрона его абсорбция в твердом теле хорошо описывается экспоненциальной функцией [90]:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x), \quad (11.8)$$

где  $I_0$ ,  $I(x)$  — интенсивность пучка позитронов на поверхности образца и на глубине  $x$ , соответственно,  $\alpha$  — коэффициент абсорбции (линейного поглощения) позитрона. Согласно работе [91] коэффициент абсорбции позитрона в твердом теле равен

$$\alpha = \frac{(16 \pm 1)d}{E_{\max}^{1.43}} [\text{см}^{-1}]. \quad (11.9)$$

Подставляя в формулу (11.9) максимальную энергию позитрона  $E_{\max}$  в МэВ и плотность  $d$  в  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ , можно найти величину  $x = \alpha^{-1}$ , т.е. глубину проникновения позитрона в твердое тело при заданной интенсивности пучка. Наиболее часто используемый изотоп  $^{22}\text{Na}$  эмиттирует позитроны с  $E_{\max} = 0,54$  МэВ, плотность  $d$  нестехиометрических соединений типа карбидов, нитридов и оксидов составляет от 5 до  $15 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . С учетом этого из формулы (11.9) следует, что коэффициент абсорбции составляет от 200 до  $600 \text{ см}^{-1}$ . Средняя глубина проникновения позитрона в образец определяется ослаблением интенсивности пучка позитронов  $I_0$  в  $e$  раз и равна  $x = \alpha^{-1}$ , т.е. составляет от 15–20 до 50 мкм. Информационную глубину, т.е. толщину слоя, измеренную от поверхности образца, с которой позитрон собирает информацию, определяют как длину пути, на котором интенсивность пучка позитронов ослабляется в  $e^6$  раз. Таким образом, информационная глубина равна  $x = 6\alpha^{-1}$ . Ясно, что информационная глубина является минимальной толщиной, которую должен иметь образец, изучаемый методом аннигиляции. При использовании как источника позитронов изотопа  $^{22}\text{Na}$  информационная глубина нестехиометрических соединений равна 100–300 мкм.

Как уже было отмечено, продолжительность термализации составляет около 1–5 пс и пренебрежимо мала по сравнению с временем жизни позитрона в твердом теле. Если средний размер зерен исследуемого нестехиометрического карбида или оксида равен нескольким микронам, то с учетом средней глубины проникновения позитрона 20–50 мкм после термализации позитроны равномерно распределяются по объему многих зерен, лежащих на большой глубине от поверхности кристалла. Доля позитронов, термализованных вблизи поверхности зерен, из-за большого размера зерен пренебрежимо мала по сравнению с долей позитронов, термализованных внутри зерна.

После термализации позитрон начинает диффундировать по кристаллическому зерну в так называемом свободном или делокализованном состоянии. Благодаря своему положительному заряду позитрон отталкивается от атомных ядер, заряд которых тоже положителен, поэтому наиболее вероятным местом его нахождения



является межузельное пространство. Длина диффузии позитрона определяется его рассеянием на акустических и оптических фонах, а также наличием в образце нейтральных и отрицательно заряженных дефектов. Для позитрона наиболее предпочтительны дефекты кристаллической структуры, которые имеют свободные объемы. В таких дефектах позитрон из свободного делокализованного состояния переходит в локализованное и прекращает свою диффузию по кристаллу. В нестехиометрических соединениях дефектами, имеющими свободные объемы, являются структурные вакансии. Их концентрация очень высока и составляет несколько атомных процентов, а среднее расстояние между структурными вакансиями не превышает одного периода элементарной ячейки. Поэтому длина диффузии позитрона в таких соединениях, как правило, не превышает 1 нм.

Время жизни позитрона, т.е. время от его рождения до аннигиляции, пропорционально электронной плотности в вакансии, а доплеровское уширение линии аннигиляционных гамма-квантов определяется распределением момента импульса электронов в вакансии. Согласно работам [92, 93], для карбидов время жизни позитрона в свободном состоянии,  $\tau^{\text{free}}$ , оценивается в 89–114 пс. За время  $\tau^{\text{free}}$  позитрон может продвинуться в карбидах на расстояние около 100 нм. Эта оценка следует из экспериментальных данных по коэффициенту диффузии позитронов  $D_0^+ = (1-2) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  в таких металлах как Al, Cu, Mo, Ag и в карбиде кремния SiC [94, 95], где позитроны за время жизни в свободном состоянии продвигаются на расстояние 100–180 нм и  $(70 \pm 10)$  нм, соответственно. Обычно размер зерен в нестехиометрических карбидах, нитридах и оксидах на несколько порядков превышает длину диффузии, поэтому пренебрежимо малое число позитронов, термализованных внутри зерен, может достичь их поверхности [96]. Их доля становится еще меньше, если внутри зерен имеются дефекты, которые захватывают позитроны. Это позволяет пренебрегать влиянием границ зерен на спектры аннигиляции позитронов в нестехиометрических соединениях, в которых размер зерен в несколько десятков раз превышает длину диффузии.

Из фундаментальных исследований аннигиляции позитронов в металлах [97], полупроводниках [98], нанокристаллах [99, 100], аморфных материалах [101, 102] и керамических веществах [103–105] известно, что позитроны захватываются вакансиями металлической и неметаллической подрешеток, вакансионными кластерами, границами зерен, дислокациями и т. д. Межузельные атомы, которые также являются дефектами твердого тела, обычно не захватывают позитроны из-за большого положительного заряда ядра. После захвата дефектом позитрон аннигилирует из локализованного состояния через время, превышающее  $\tau^{\text{free}}$ . Электронная плотность в дефекте меньше, чем в межатомном пространстве бездефектного кристалла, поэтому время жизни позитрона в дефекте больше свободного времени жизни.

Основными дефектами в соединениях переходных металлов являются вакансии в неметаллической и металлической подрешетках. Позитроны могут захватываться этими дефектами, если расстояние между ними становится меньше длины диффузии позитрона, равной приблизительно 100 нм; такое расстояние соответствует концентрации дефектов в соединении около  $10^{-6}$  на атом. В карбидах наиболее вероятен захват позитрона углеродными вакансиями, поскольку их концентрация даже в близких к стехиометрии карбидах всегда  $> 10^{-6}$ . Равновесная концентрация металлических вакансий в карбидах считается пренебрежимо малой, так как энтальпия образования этих вакансий очень велика. Однако захват позитронов металлическими вакансиями нельзя отвергать без специальных исследований, поскольку скорость захвата позитронов металлическими вакансиями может превышать скорость захвата позитрона неметаллическими вакансиями из-за большего заряда атомного ядра металла по сравнению с углеродом.



Длительное время для изучения нестехиометрических кубических карбидов и оксидов переходных металлов использовали два аннигиляционных метода — время жизни позитронов [104–108] и угловую корреляцию аннигиляционного излучения [109–111]. В последние годы при изучении нестехиометрического монооксида титана использовали также метод доплеровского уширения [107, 108]. Рассмотрим сначала результаты изучения времени жизни позитронов и доплеровского уширения.

Время жизни позитронов в нестехиометрических карбидах [104–106] и в монооксиде титана [107, 108] было измерено А.А. Ремпелем и соавторами с помощью  $\gamma\gamma$ -спектрометра быстро-медленных совпадений. В качестве источника позитронов использовали радиоактивную соль  $^{22}\text{NaCl}$ , которую наносили на алюминиевую фольгу толщиной 0,8 мкм. Для измерения спектров аннигиляции позитронов готовили источник с активностью 1–2 МБк. Активность  $\sim 1$  МБк соответствует одному миллиону радиоактивных распадов в секунду, т.е. в среднем эмиссия позитронов из источника происходит один раз в микросекунду. Поскольку время жизни позитронов в твердом теле обычно не превышает  $10^{-3}$  микросекунды, можно считать, что в каждый данный момент времени в образце находится не более одного позитрона. В связи с этим можно пренебречь влиянием позитронов на состояние изучаемого твердого тела, а также их взаимодействием друг с другом. Накопление спектров времени жизни позитронов проводилось до интегральной интенсивности  $(2 - 7) \cdot 10^6$  совпадений и требовало измерений продолжительностью не менее одних суток. Цена одного канала составляла 12,3 пс. Численная обработка спектров осуществлялась с помощью пакета программ POSFIT и RESOLUTION [112].

Временное разрешение спектрометра определяли на высокочистых эталонах Al и Si. Для устранения термических вакансий поликристалл Al отжигали в течение 2 часов в вакууме  $10^{-3}$  Па при температуре 900 К и затем в течение суток охлаждали до комнатной температуры. Измеренное время жизни позитронов в отожженном Al и монокристалле Si составляет 163 и 219 пс, соответственно, и хорошо согласуется с литературными данными [97, 98, 113]. Полная ширина на половине высоты (FWHM) функции разрешения спектрометра при исследовании карбидов составляла 260 пс, а при изучении монооксида титана была равна 210 пс. Компонента источника длиной около 350 пс в спектрах времени жизни позитронов составляла приблизительно 5% и учитывалась при многокомпонентном анализе спектров.

Спектры доплеровского уширения линии аннигиляционных гамма-квантов, полученные для нескольких образцов монооксида титана разного состава, были измерены в работе [108] на двухдетекторном доплеровском спектрометре 2D-DB, работающем в режиме совпадений по времени двух аннигиляционных гамма-квантов. В качестве детекторов аннигиляционных гамма-квантов были использованы высокочистые полупроводниковые детекторы на основе германия, имеющие энергетическое разрешение около 1,2 кэВ; цена одного канала составляла 0,1 кэВ. Для поддержания рабочей температуры около 150 К детекторы охлаждались жидким азотом.

Для измерения спектров доплеровского уширения две таблетки образца, с источником позитронов  $^{22}\text{Na}$  между ними, были помещены между детекторами, расположенными антиколлинеарно вдоль одной оси. Такая геометрия позволяла измерять энергии двух аннигиляционных гамма-квантов, источником которых был один и тот же акт электронно-позитронной аннигиляции. Двухмерная матрица числа совпадений (размерностью 512 энергетических каналов в каждом направлении) накапливалась на компьютере в течение трех-четырех дней до общей интегральной интенсивности около 50 миллионов совпадений.

### 11.3.1. Время жизни позитронов в карбидах

Результаты измерения времени жизни позитронов в карбидах, по составу близких к стехиометрии, приведены в таблице 11.5. Спектры времени жизни позитронов в карбидах зависят также от состава нестехиометрического карбида, что хорошо видно на примере карбида титана (рис. 11.16). Зависимости времени жизни позитронов от состава кубических (со структурой  $B1$ ) карбидов титана и ниобия показаны на рис. 11.17. Зависимость времени жизни позитронов от температуры в нестехиометрическом карбиде ниобия приведена на рис. 11.18.

Анализ экспериментальных данных (табл. 11.5) показывает, что время жизни позитронов в карбидах намного превышает время жизни позитронов в соответствующих металлах, хотя средняя плотность электронов в карбидах намного больше таковой в металлах. Это дает основание считать, что в карбидах измеряемое время жизни позитронов соответствует их локализации в дефектах, а не свободному делокализованному состоянию позитрона. Об этом же свидетельствуют результаты квантово-механических расчетов [93, 114].

Следующим аргументом, свидетельствующим в пользу локализованного состояния позитрона в карбидах, являются результаты исследования нанокристаллического карбида ванадия  $VC_{0,875}$  [48–52]. На рис. 11.19 показаны спектры времени жизни позитронов в крупнозернистом порошке карбида  $VC_{0,875}$  и в нанокристаллическом

Таблица 11.5. Параметры кубической решетки  $a_{B1}$  и время жизни позитронов  $\tau_{MCy}$  в карбидах переходных металлов IV и V групп и свободное время жизни позитронов  $\tau_M^{free}$  в переходных металлах [5, 6]

Свойство	IV группа			V группа		
	$TiC_{1,00}$	$ZrC_{0,98}$	$HfC_{1,00}$	$VC_{0,87}$	$NbC_{1,00}$	$TaC_{0,99}$
$a_{B1}$ (нм)	0,4328	0,4698	0,4639	0,4163	0,4470	0,4456
$\tau_{MCy} \pm 1$ (пс)	160	176	173	157	161	155
$\tau_M^{free} \pm 1$ (пс)	147	165	174	130	119	116

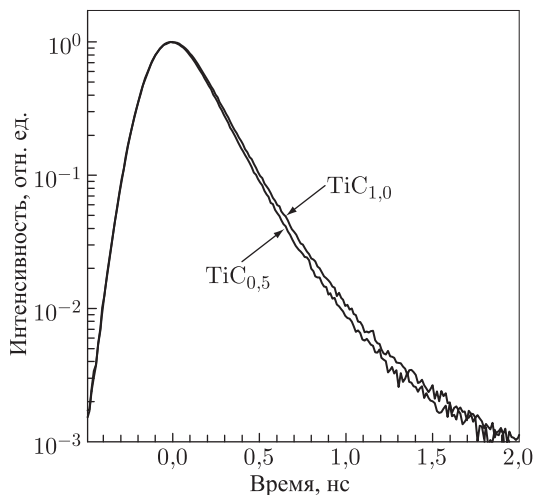


Рис. 11.16. Спектры времени жизни позитронов  $\tau$  в карбидах титана с сильно отличающимися составами  $TiC_{1,00}$  и  $TiC_{0,5}$  [6]: время жизни позитронов в нестехиометрическом карбиде  $TiC_{0,5}$  меньше, чем в близком к стехиометрии карбиде  $TiC_{1,00}$

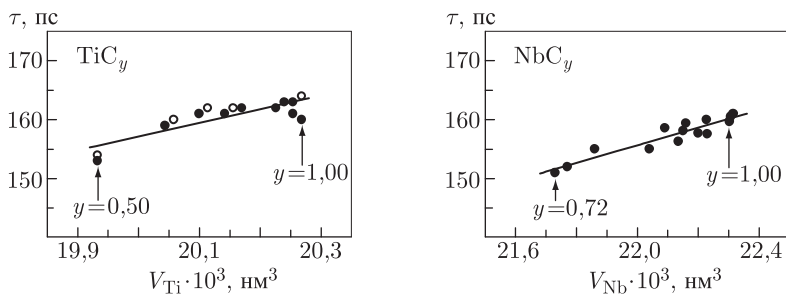


Рис. 11.17. Зависимость времени жизни позитронов  $\tau$  в нестехиометрических карбидах титана  $\text{TiC}_y$  ( $0,5 \leq y \leq 1,0$ ) [106] и ниобия  $\text{NbC}_y$  ( $0,72 \leq y \leq 1,00$ ) [105] от объема  $V_M \equiv V_{\text{MC}_y} = a_{B1}^3/4$ , приходящегося на один атом металла и вычисленного на основе параметра  $a_{B1}$  базисной кубической решетки B1:  $\circ$  — отожженные образцы,  $\bullet$  — закаленные образцы

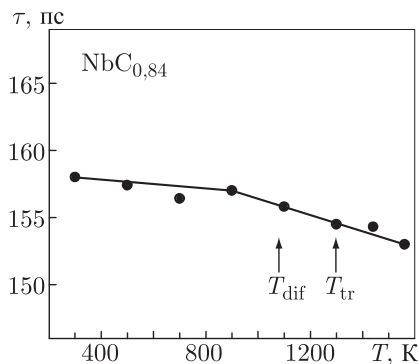


Рис. 11.18. Уменьшение времени жизни позитронов  $\tau$  в упорядоченном карбиде ниобия  $\text{NbC}_{0,84}$  при нагреве в вакууме [92]:  $T_{\text{dif}}$  — температура начала диффузии атомов углерода в неметаллической подрешетке при фазовом переходе беспорядок-порядок;  $T_{\text{tr}}$  — температура перехода порядок-беспорядок  $\text{Nb}_6\text{C}_5 \rightarrow \text{NbC}_{0,84}$ . Объем решетки при нагреве карбида уменьшается вследствие разупорядочения

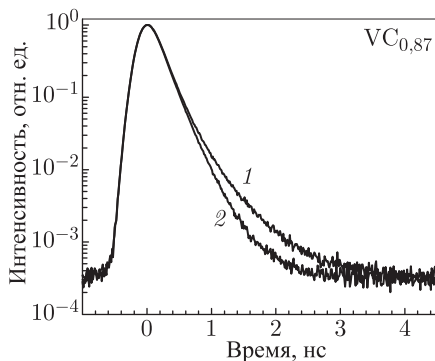


Рис. 11.19. Спектры времени жизни позитронов в нанокристаллическом (1) и крупнозернистом (2) карбиде ванадия  $\text{VC}_{0,875}$  [48]: в спектре нанокристаллического карбида наряду с короткой компонентой присутствует длинная компонента, ответственная за аннигиляцию позитронов на поверхности наночастиц

(средний размер зерна около 150–200 нм) порошке того же состава. В спектре нанокристаллического карбида (рис. 11.19, спектр 1) наряду с короткой компонентой 157 пс, характерной для крупнозернистого образца, присутствует длинная компонента 500 пс, характерная для поверхностного состояния позитрона. Интенсивность короткой компоненты более 90 %, интенсивность длинной компоненты около 7 %. Малая интенсивность длинной компоненты свидетельствует о том, что позитроны в нанокристаллическом карбиде ванадия имеют длину свободного пробега на много меньше, чем в позитроны в свободном состоянии. Поэтому только малая часть позитронов, термализованных в нанокристаллическом зерне карбида ванадия, достигает

его поверхности. Это означает, что в карбиде ванадия имеются центры захвата позитронов. Ими могут быть как структурные углеродные вакансии, концентрация которых составляет 13 %, так и металлические вакансии, если бы они присутствовали в образце.

Таким образом, экспериментальные и теоретические результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемое в карбидах время жизни позитронов соответствует их локализации в дефектах. В настоящее время эта точка зрения является общепринятой, однако вопрос о том, неметаллическая или металлическая вакансия захватывает позитрон, пока является дискуссионным [115].

Рассмотрим аргументы в пользу захвата позитронов углеродными вакансиями карбидов, поскольку они являются более убедительными.

Исследования времени жизни позитронов  $\tau_{MC,y}$  в близких к стехиометрии карбидах  $TiC_{1,00}$ ,  $ZrC_{0,98}$ ,  $HfC_{1,00}$ ,  $NbC_{1,00}$  и  $TaC_{0,99}$  [104, 105] показали, что позитроны аннигилируют в основном с валентными электронами атомов металла и в меньшей степени с электронами атомов углерода. Это означает, что позитроны захватываются структурными вакансиями углеродной подрешетки. Углеродные вакансии окружены шестью атомами металла, и в них вся электронная плотность определяется электронами атомов металла.

Аппроксимация экспериментальных спектров показала, что они наилучшим образом описываются одной экспоненциальной компонентой; описание спектров двумя компонентами с разными значениями времени жизни позитронов привела к ухудшению сходимости. Таким образом, аннигиляция позитронов в карбидах происходит на дефектах только одного типа.

Анализ данных [104, 105] показал, что нормированная скорость аннигиляции позитронов [116],

$$\lambda^* = (\lambda - \lambda_\infty) / \lambda_\infty, \quad (11.10)$$

где  $\lambda_\infty = 2,004 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  и  $\lambda = 1/\tau$ , не коррелирует с общей плотностью электронов в металлах и их карбидах. Это означает, что не все электроны вещества, а только их часть принимает участие в аннигиляции позитронов. В основном позитроны аннигилируют с электронами, плотность которых достаточно велика вдали от положительно заряженных ядер, т. е. с валентными электронами.

На рис. 11.20 [105] изображены зависимости скорости аннигиляции позитронов  $\lambda^*$  от плотности валентных электронов  $\eta^{\text{val}} = zV_B/V$ , где  $z = z_M^{\text{val}} + 2y$  — число валентных электронов, участвующих в аннигиляции и приходящихся на одну формульную единицу вещества, занимающую объем  $V = (a_{B1})^3/4$ ;  $V_B = 6,208 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$  — объем шара с радиусом Бора. Точки, группирующиеся вблизи прямой 1, соответствуют зависимости скорости аннигиляции позитронов  $\lambda^*$  в карбидах  $TiC_{1,00}$ ,  $ZrC_{0,98}$ ,  $HfC_{1,00}$ ,  $NbC_{1,00}$  и  $TaC_{0,99}$  от полной плотности валентных электронов связи  $\eta_{\text{tot}}^{\text{val}}$  в этих карбидах. Точки, группирующиеся около прямой 2, соответствуют зависимости скорости аннигиляции  $\lambda^*$  в переходных металлах Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и их карбидах  $TiC_{1,00}$ ,  $ZrC_{0,98}$ ,  $HfC_{1,00}$ ,  $NbC_{1,00}$  и  $TaC_{0,99}$  от плотности валентных электронов металлических атомов,  $\eta_M^{\text{val}} = z_M V_B/V$ .

Экспериментальные значения  $\lambda^*$  в функции от  $\eta_{\text{tot}}^{\text{val}}$  для исследованных [104, 105] карбидов хорошо ложатся на прямую 1 (рис. 11.20), что указывает на аннигиляцию позитронов с валентными электронами, однако лежат ниже известной аналогичной зависимости для металлов [116]. Кроме того, прямая 1 не проходит через начало координат. Следовательно, в аннигиляции принимают участие не все валентные электроны.

Прямая 2, проходящая через начало координат, проведена через экспериментальные точки в предположении, что позитроны в карбидах аннигилируют лишь

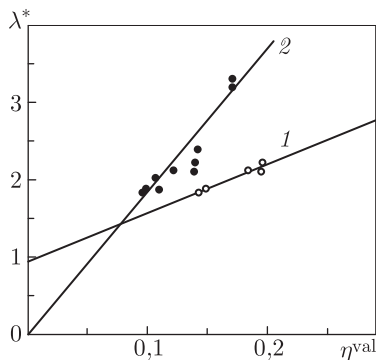


Рис. 11.20. Нормированная скорость аннигиляции позитронов  $\lambda^*$  [104, 105]: 1 — зависимость  $\lambda^*$  от общей концентрации валентных электронов  $\eta_{\text{tot}}^{\text{val}}$  в близких к стехиометрии карбидах  $\text{TiC}_{1,00}$ ,  $\text{ZrC}_{0,98}$ ,  $\text{HfC}_{1,00}$ ,  $\text{NbC}_{1,00}$  и  $\text{TaC}_{0,99}$ ; 2 — зависимость  $\lambda^*$  от концентрации валентных электронов атомов металла  $\eta_{\text{M}}^{\text{val}}$  в металлах Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и их близких к стехиометрии карбидах

с валентными электронами атомов металла. Эта экспериментальная линия описывается функцией

$$\lambda^* = 17,9\eta_{\text{M}}^{\text{val}}, \quad (11.11)$$

близкой к известной для металлов [116].

Вывод об аннигиляции позитронов в карбидах только с валентными электронами атомов металла и об отсутствии аннигиляции с электронами атомов углерода был подтвержден [104] линейностью зависимостей  $\lambda^*$  от  $V_{\text{M}}^{-1}$  (где  $V_{\text{M}}$  — объем, приходящийся на один атом металла), построенных для близких к стехиометрии карбидов переходных металлов IV и V групп (рис. 11.21). Из рисунка 11.21 видно, что наклон двух прямых, описывающих нормированную скорость аннигиляции позитронов в веществах, тем больше, чем больше число валентных электронов атомов металла.

Концентрация валентных электронов атомов металла является основным фактором, влияющим на зависимость времени жизни позитронов от состава сильно нестехиометрических карбидов титана [106] и ниобия [92, 104, 105]. В этих работах время жизни измеряли на закаленных и отожженных образцах карбида титана  $\text{TiC}_y$  с содержанием углерода  $0,50 \leq y \leq 1,00$  и на отожженных образцах карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  с содержанием углерода  $0,72 \leq y \leq 1,00$  (рис. 11.17). Отожженные карбиды  $\text{TiC}_{0,50}$  и  $\text{TiC}_{0,60}$  содержали упорядоченную фазу  $\text{Ti}_2\text{C}$ , в образцах отожженного карбида  $\text{TiC}_{0,63}$  наряду с фазой  $\text{Ti}_2\text{C}$  имелась фаза  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ , а на дифрактограмме отожженного карбида  $\text{TiC}_{0,67}$  присутствовали сверхструктурные отражения только от

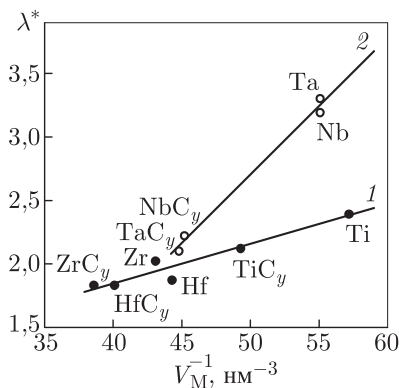


Рис. 11.21. Зависимость нормированной скорости аннигиляции позитронов  $\lambda^*$  от обратного объема  $V_{\text{M}}^{-1}$ , приходящегося на один атом металла [104]: 1 — металлы IV группы и их близкие к стехиометрии карбиды; 2 — металлы V группы и их близкие к стехиометрии карбиды

упорядоченной фазы  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ . Образцы отожженных карбидов  $\text{TiC}_y$  с  $y \geq 0,70$  были неупорядоченными.

Анализ экспериментальных спектров времени жизни позитронов (смотри, например, рис. 11.16) показал, что они, независимо от содержания углерода, наилучшим образом описываются одной экспоненциальной компонентой. Из этого следует, что аннигиляция позитронов в сильно нестехиометрических карбидах происходит на дефектах того же самого типа — структурных вакансиях подрешетки углерода. Поскольку позитроны захватываются только отрицательными дефектами, то можно утверждать, что углеродные вакансии в карбидах титана и ниобия имеют отрицательный заряд, т. е. обладают некоторой электронной плотностью.

При увеличении содержания углерода в пределах области гомогенности карбидов титана и ниобия время жизни позитронов  $\tau$  увеличивается от 153 до 164 пс в  $\text{TiC}_y$  и от 151 до 161 пс в  $\text{NbC}_y$ . Одновременно с увеличением содержания углерода растет период кристаллической решетки  $a_{B1}$  карбидов и, следовательно, изменяется объем структурной вакансии. Относительный рост объема структурной вакансии при изменении состава карбида пропорционален увеличению объема  $V_M \equiv V_{\text{MC}_y}/4 = a_{B1}^3/4$ , приходящегося на один атом металла, поэтому на рис. 11.17 время жизни позитронов изображено в зависимости от  $V_M$ . Как видно из рис. 11.17, время жизни позитронов в карбидах титана и ниобия увеличивается линейно при увеличении объема вакансии. Такого поведения времени жизни позитронов можно ожидать, если позитрон аннигилирует только с электронами атомов металла. В этом случае увеличение объема  $V_M$  при неизменном заряде вакансии должно сопровождаться уменьшением объемной электронной плотности в структурной вакансии и, соответственно, увеличением времени жизни позитронов. Если бы в аннигиляции позитронов принимали участие электроны атомов углерода, т. е. аннигиляция происходила бы в металлических вакансиях, то время жизни позитронов уменьшалось бы, поскольку электронная плотность в металлической вакансии из-за большего числа атомов углерода вокруг вакансии должна расти по мере увеличения содержания углерода  $y$ .

В работах [92, 106] было исследовано влияние упорядочения структурных вакансий на время жизни позитронов в карбидах титана и ниобия. Отжиг образцов карбида титана и формирование в них упорядоченных фаз  $\text{Ti}_2\text{C}$  и  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  привели к небольшому (на 1 пс) увеличению времени жизни позитронов [106] (см. рис. 11.17). Поскольку упорядочение в исследуемых образцах карбида титана сопровождалось небольшим (0,0001 нм) увеличением периода  $a_{B1}$  базисной кристаллической решетки карбида титана, то наблюдаемое увеличение  $\tau$  можно рассматривать как непосредственное следствие роста периода  $a_{B1}$  и объема базисной кристаллической решетки карбида титана при упорядочении. Аналогичный результат был получен при изучении влияния упорядочения на время жизни позитронов *in situ* в нестехиометрическом карбиде ниобия  $\text{NbC}_{0,84}$  [92]. Время жизни позитронов при высоких температурах измеряли на Штутгартском ускорителе Pelletron с использованием пучка высокоэнергетических позитронов (4 МэВ). Измерения проводились по схеме  $\beta^+\gamma$  совпадений [117]. Измерения показали, что время жизни позитронов в интервале температур от 300 до 900 К остается практически постоянным (рис. 11.18). При достижении температуры начала активной диффузии атомов углерода и вакансий, а затем температуры фазового перехода порядок–беспорядок, время жизни позитронов начинает уменьшаться. Наблюдаемое уменьшение времени жизни позитронов на  $\sim 10$  пс можно отнести к уменьшению объема кристалла и, соответственно, структурных вакансий при разупорядочении в карбиде ниобия. Время жизни позитронов в карбиде ниобия при высокой и низкой температурах различается мало, но оно существенно отличается от свободного времени жизни позитронов. Это означает, что при высокой температуре не происходит отрыва позитронов от структурной вакансии и,

следовательно, энергия связи позитрона и структурной вакансии является большой, т. е. структурная вакансия является глубокой ловушкой для позитрона.

Еще одним аргументом, указывающим на захват позитронов структурными вакансиями, являются проведенные А. А. Ремпелем и соавторами эксперименты по облучению нестехиометрических и стехиометрических карбидов электронами высоких энергий [92, 106, 118, 119]. Изменение времени жизни позитронов в карбидах после облучения приведено в табл. 11.6. Из таблицы видно, что благодаря особенно

Таблица 11.6. Изменение времени жизни позитронов  $\Delta\tau_{\text{irr}} = \tau_{\text{irr}} - \tau_{\text{unirr}}$  после облучения электронами с энергией  $E$  и дозой  $\Phi$  при температуре ниже 200 К [92, 106, 118, 119] ( $\tau_{\text{unirr}}$ ,  $\tau_{\text{irr}}$  — время жизни позитронов до и после облучения)

Карбид	$E$ (МэВ)	$\Phi \cdot 10^{-23}$ (м <sup>-2</sup> )	$\tau_{\text{irr}} \pm 2$ (пс)	$\Delta\tau_{\text{irr}}$ (пс)
TiC <sub>0,99</sub>	2,8	1,6	163	3
VC <sub>0,87</sub>	1,0	1,8	157	0
VC <sub>0,87</sub>	2,5	3,0	172	15
NbC <sub>0,98</sub>	1	0,5	160	0
NbC <sub>0,98</sub>	2,8	1,6	160	0
NbC <sub>0,84</sub>	1	0,5	159	1
NbC <sub>0,84</sub>	2,8	1,6	155	−3
TaC <sub>0,99</sub>	2,8	1,6	155	0
WC*	1,0	1,8	136	14
WC*	2,5	1,2	137	15
SiC*	0,5	1,9	159	13
SiC*	2,5	1,1	210	64

\*Изменение времени жизни позитронов в облученных WC и SiC дано относительно времени жизни позитронов в свободном состоянии в этих соединениях

большой дозе облучения при энергии облучающих электронов 2,5 МэВ в нестехиометрическом карбиде ванадия удалось наблюдать существенное увеличение времени жизни позитронов на 15 пс. Этот факт свидетельствует об индуцировании в карбиде ванадия нового типа точечных дефектов с большим временем жизни позитронов, чем в исходном карбиде ванадия. В остальных нестехиометрических карбидах как при высоких (2,5–2,8 МэВ), так и низких (1 МэВ) энергиях облучающих электронов время жизни позитронов после облучения практически не увеличивается. Изучение аннигиляции позитронов в карбиде вольфрама WC [119] обнаружило, что в спектре времени жизни позитронов имеются две компоненты. Короткая компонента  $\tau_{\text{free}}^{\text{free}} = (124 \pm 10)$  пс соответствует аннигиляции позитрона из свободного состояния, а более длинная компонента  $\tau_{\text{W}} = (175 \pm 20)$  пс соответствует захвату и аннигиляции позитронов в металлических вакансиях, концентрация которых мала. В результате облучения карбида WC электронами с энергией 1 МэВ в его углеродной подрешетке появляются неметаллические вакансии, которые тоже захватывают позитроны. Аннигиляция позитрона, локализованного в углеродной вакансии карбида вольфрама, происходит со временем жизни  $\tau_{\text{C}} = (136 \pm 3)$  пс. Нужно отметить, что в карбидах вольфрама и кремния, практически не имеющих областей гомогенности, в отличие от нестехиометрических карбидов, изменения времени жизни позитронов заметны как при высокой, так и более низкой энергии облучающих частиц. Этим они отличаются от нестехиометрических карбидов. Рассмотрим подробнее, с чем связаны наблюдаемые эффекты.



Энергию  $E_t^{\max}$ , которую облучающие электроны передают атомам вещества, можно оценить по формуле (4.97), описывающей упругое столкновение частиц с учетом релятивистских эффектов [120]:  $E_t^{\max} = 2E(E + 2mc^2)/Mc^2$ , где  $m$  — масса электрона,  $M$  — масса облучаемого атома,  $c$  — скорость света. Расчет показывает, что даже при энергии облучающих электронов  $E = 1$  МэВ атомам Ti, V и Nb передается энергия, равная 90, 84 и 46 эВ, а атомам С — энергия 360 эВ. Эти энергии заметно выше, чем оцененные в работе [121] пороги смещения  $T_d$  атомов углерода и титана, равные 4–16 и 20–44 эВ, соответственно. Для ванадия порог смещения невелик и близок к  $T_d$  титана, поэтому при облучении электронами с энергией 1 МэВ в карбидах ванадия должны были появляться металлические вакансии и дополнительные углеродные вакансии. Однако это не привело к изменению времени жизни позитронов. Благодаря стехиометрии и отсутствию дефектов, иная ситуация наблюдается при облучении карбида вольфрама и карбида кремния электронами с энергией 1 МэВ. В этих бездефектных карбидах при облучении индуцируются вакансии в углеродной подрешетке, которые захватывают позитроны [118, 119]. Однозначно к такому выводу можно прийти в случае карбида вольфрама. Энергия 23 эВ, передаваемая атомам W, меньше, чем порог смещения атома Ta, равный 42 эВ [122] в карбиде тантала. Пороги смещения атома вольфрама в карбиде вольфрама и атома тантала в карбиде тантала из-за подобия физических свойств этих соединений должны быть приблизительно равны. Согласно работе [122] порог смещения атома Ta в карбиде тантала равен  $T_d^{\text{Ta}} / T_d^{\text{TaC}} = 42$  эВ. Энергия 23 эВ, передаваемая атомам W при облучении WC меньше, чем порог смещения атома Ta в карбиде тантала, поэтому можно полагать, что в карбиде вольфрама, облучаемом электронами с энергией 1 МэВ, смещаются только атомы углерода, а вакансии в металлической подрешетке не появляются. После облучения наблюдается существенно большее время жизни позитронов и это новое время жизни позитронов можно отнести только к углеродным вакансиям.

Облучение карбидов электронами с энергиями 2,5–2,8 МэВ из-за еще большей энергии передачи  $E_t^{\max}$  приводит к смещению атомов обоих типов во всех исследуемых карбидах и к созданию вакансий в обеих подрешетках. Концентрацию радиационных вакансий можно найти по формуле  $c_v = \sigma_d \Phi$ , где  $\sigma_d$  — сечение смещения,  $\Phi$  — доза облучения. Согласно работе [121] в карбиде титана  $\text{TiC}_{0,97}$  для атомов титана сечение смещения  $\sigma_d$  равно 32–90 барн, при пороге смещения от 44 до 20 эВ, и для атомов углерода  $\sigma_d$  равно 60–320 барн, при пороге смещения от 16 до 4 эВ. Из подобия атомов титана и ванадия можно сделать вывод, что облучение дозой электронов  $\Phi = 3,0 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$  позволяет создавать до 0,1–0,3 ат. % радиационных вакансий в подрешетке ванадия и до 0,2–1,0 ат. % дополнительных вакансий в подрешетке углерода. После облучения время жизни позитронов в карбиде  $\text{VC}_{0,87}$  увеличилось на 15 пс. До облучения в карбиде ванадия уже присутствовали дефекты (углеродные вакансии с концентрацией 13 %), поэтому новое время жизни может относиться только к металлическим вакансиям, индуцированным в результате облучения. Наблюдать металлические вакансии на фоне большой концентрации углеродных вакансий можно только в случае, если скорость захвата позитронов металлической вакансией много больше таковой для углеродной вакансии. В других нестехиометрических карбидах время жизни позитронов после облучения не увеличивалось и это означает, что не было захвата позитронов металлическими вакансиями, индуцированными при облучении.

Интересно сопоставить полученные экспериментальные результаты с расчетами [93, 114] времени жизни позитронов в кубических карбидах. Расчет был выполнен методом ЛМТО-ПАС. Гексагональный карбид вольфрама моделировали карбидом с кубической решеткой B1 [114]. Вакансии в карбидах переходных металлов

моделировали кластером в виде кубической элементарной ячейки, включающей по четыре узла металлической и неметаллической подрешеток; центральный узел ячейки был вакантным. Такой кластер позволял моделировать карбиды  $MC_{0,75}$  ( $M_4C_3$ ) или  $M_{0,75}C$  ( $M_3C_4$ ), которые имели по 25 ат.% вакансий в углеродной или металлической подрешетках, соответственно. Рассчитанное в работах [93, 95, 114] время жизни позитронов в металлических и углеродных вакансиях идеальных бездефектных карбидов приведено в таблице 11.7.

Таблица 11.7. Рассчитанное время жизни позитронов в карбидах переходных металлов и карбиде кремния [93, 95, 114]:  $\tau^{\text{free}}$  — время жизни позитрона в свободном состоянии;  $\tau_{\square C}$  — время жизни позитрона, связанного в углеродной вакансии;  $\tau_{\square M}$  — время жизни позитрона, связанного в металлической вакансии

Карбид	$\tau^{\text{free}}$ (пс)	$\tau_{\square C}$ (пс)	$\tau_{\square M}$ (пс)
TiC	98	124	161
ZrC	114	148	196
HfC	105	137	185
VC	89	117	149
NbC	105	138	181
TaC	99	130	177
WC*	95	116	161
SiC	141	153	192**

\* В расчете [114] карбид вольфрама моделировался неравновесной кубической фазой со структурой B1;

\*\* Время жизни позитронов в Si-вакансии карбида кремния

Сопоставление экспериментального и рассчитанного времени жизни позитронов свидетельствует о том, что расчет дает неплохое согласие ( $\pm 5$  пс) для свободного времени жизни позитронов в карбидах со стехиометрическим составом. Время жизни позитронов, рассчитанное для углеродных и металлических вакансий, занижено в среднем на 20 пс. Исключением является время жизни позитронов в металлической вакансии в карбиде вольфрама и в углеродной вакансии в карбиде кремния. Для этих величин соответствие расчета и эксперимента удовлетворительное. Кроме того, расчет дает правильное качественное соотношение между временами жизни позитронов в свободном состоянии, в углеродной и металлической вакансиях  $\tau^{\text{free}} < \tau_{\square C} < \tau_{\square M}$ . Причиной количественного несоответствия экспериментального и рассчитанного времени жизни позитронов в вакансиях может быть пренебрежение в расчетах [93, 114] релаксацией атомов вблизи вакансий, а также пренебрежение изменением параметра кристаллической решетки при введении вакансий.

Еще одной причиной несоответствия экспериментального и теоретического времени жизни позитронов может быть влияние на экспериментальные результаты примесей в карбидах. Наиболее распространенной примесью в карбидах является кислород. Содержание кислорода даже в наиболее чистых карбидах переходных металлов V группы достигает 0,1 масс. %, а в карбидах переходных металлов IV группы — 0,2–0,3 масс. %. Из литературы [1, 2, 5, 6] известно, что примесный кислород занимает позиции углеродной подрешетки. Если же концентрация кислорода становится большой, то по аналогии с кубическим монооксидом титана  $TiO_y$  [123, 124] можно предположить образование равновесных металлических вакансий в карбидах, которые могли бы захватывать позитроны. Максимальная чувствительность метода аннигиляции позитронов в карбидах составляет около 1 ppm (1 part per million),

т.е.  $10^{-6}$  дефектов на атом. В обсуждаемых нестехиометрических соединениях со структурой  $B1$  каждый узел металлической подрешетки находится в октаэдрическом окружении шести узлов неметаллической подрешетки; в неупорядоченном соединении  $MC_yO_{1-y}$  вероятность октаэдра,  $n$  узлов которого заняты атомами углерода, равна  $C_6^n y^n (1-y)^{(6-n)}$ . Если считать, что атомы кислорода расположены в углеродной подрешетке образца с составом  $MC_{0,99}O_{0,01}$  случайным образом, то для появления металлических вакансий с концентрацией  $10^{-6}$  необходимо, чтобы вакансия появлялась внутри октаэдра уже с тремя атомами кислорода. Однако такое сильное воздействие на металлическую подрешетку со стороны примеси кислорода мало вероятно. Скорее всего, образование металлической вакансии возможно в октаэдрическом кластере с пятью атомами кислорода, как это происходит в монооксиде титана; в этом случае концентрация металлических вакансий в карбидах с примесью кислорода 0,1–0,3 масс. % должна быть много меньше 1 ppm. Такая низкая концентрация металлических вакансий находится за пределами чувствительности метода аннигиляции позитронов и не может быть им обнаружена. Это означает, что примеси в карбидах не могут приводить к несоответствию измеренного и рассчитанного времени жизни позитронов.

Таким образом, полученные для нестехиометрических карбидов переходных металлов экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о том, что позитроны захватываются вакансиями углеродной подрешетки, аннигилируют в них со средним временем жизни  $\tau = 153$ –176 пс, а метод аннигиляции позитронов пригоден для исследования электронных свойств структурной вакансии.

### 11.3.2. Аннигиляция позитронов в структурных вакансиях монооксида титана

Как уже было отмечено, электронно-позитронная аннигиляция является самым перспективным методом исследования электронной структуры твердых тел с точечными, линейными и объемными дефектами. Представленные результаты изучения нестехиометрических карбидов показывают, что применение ЭПА дает важную информацию о структурных вакансиях. Поэтому интересно исследовать методом электронно-позитронной аннигиляции нестехиометрический монооксид титана  $TiO_y$ , содержащий структурные вакансии не только в подрешетке кислорода, но и в подрешетке титана; такие исследования выполнили А. А. Валеева, А. А. Ремпель и соавторы [107, 108, 125].

Позитроны могут захватываться дефектами, если расстояние между последними меньше длины диффузии позитрона, т.е. приблизительно 100 нм; это соответствует концентрации дефектов в соединении порядка  $10^{-6}$  на атом (или один дефект на миллион атомов). Наиболее вероятными дефектами, которые могут захватывать позитроны в монооксиде титана, являются титановые и кислородные вакансии, поскольку их концентрация даже в близком к стехиометрии монооксиде всегда превышает несколько процентов. Эффективный заряд кислородной вакансии в монооксиде титана предполагается положительным, поскольку она окружена положительно заряженными ионами титана. Положительный эффективный заряд кислородной вакансии должен отталкивать позитрон от вакансий этого типа и, следовательно, препятствовать захвату ими позитрона. Однако неизвестно, насколько велик этот эффективный положительный заряд, поэтому возможностью захвата позитронов кислородными вакансиями без специальных исследований пренебрегать нельзя.

Без измерений времени жизни позитронов и без численного анализа этих результатов нельзя также отвергать аннигиляцию позитронов из свободного делокализованного состояния в монооксиде титана. Вероятность того, что позитроны в монооксиде титана не будут захватываться вакансиями, велика только для монооксида

с такими составами, когда отсутствуют вакансии с отрицательным зарядом. Если предположить, что эффективным отрицательным зарядом в монооксиде титана обладают титановые вакансии, то они могут отсутствовать в монооксиде вблизи нижней границы области гомогенности кубической фазы. Поскольку величина свободного времени жизни позитронов в монооксиде титана важна как для теории, так и для эксперимента, авторы работ [33, 107, 108] попытались синтезировать монооксид  $\text{TiO}_y$ , не содержащий титановых вакансий. Однако, как видно из результатов химического анализа, пикнометрии и рентгенографии синтезированных образцов, в монооксидах любого состава, в том числе вблизи границ области гомогенности, вакансии присутствуют в обеих подрешетках (см. табл. 3.9). Минимальное количество титановых вакансий  $V_{\text{Ti}}$  обнаружено для состава  $\text{TiO}_{0,810}$  и составляет 7,4 ат.%, а минимальное количество кислородных вакансий  $V_{\text{O}}$  обнаружено в  $\text{TiO}_{1,262}$  и составляет 2,7 ат.%.

Время жизни позитронов было измерено на отожженных и закаленных образцах монооксидов титана  $\text{TiO}_{0,810}$ ,  $\text{TiO}_{0,920}$ ,  $\text{TiO}_{0,985}$ ,  $\text{TiO}_{1,087}$  и  $\text{TiO}_{1,262}$ , охватывающих всю область гомогенности кубической фазы. На рис. 11.22 представлены спектры

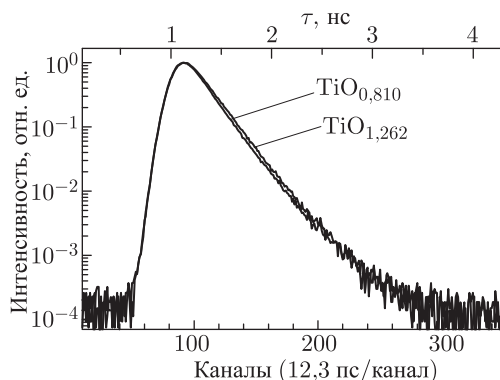


Рис. 11.22. Спектры времени жизни позитронов для отожженных монооксидов титана  $\text{TiO}_{0,810}$  и  $\text{TiO}_{1,262}$ , находящихся вблизи нижней и верхней границ области гомогенности кубической фазы  $B1$  [125]. Спектры остальных образцов монооксида титана занимают промежуточное положение между показанными спектрами. Малое различие спектров указывает на то, что позитроны в монооксиде титана  $\text{TiO}_y$  во всем интервале составов захватываются одним типом структурных вакансий

времени жизни позитронов для отожженных монооксидов  $\text{TiO}_{0,810}$  и  $\text{TiO}_{1,262}$ , соответствующих крайним составам области гомогенности кубического монооксида титана  $\text{TiO}_y$ ; спектры остальных образцов монооксида титана занимают промежуточное положение между спектрами  $\text{TiO}_{0,810}$  и  $\text{TiO}_{1,262}$  [125]. Хотя зрительно различие спектров невелико, они сняты с высокой статистикой (от 2 до 5 миллионов совпадений в спектре), что позволило определить время жизни позитронов с очень большой точностью — лучше, чем  $\pm 1$  пс. Высокая точность численного анализа дала возможность проанализировать изменение времени жизни позитронов в зависимости от состава и степени порядка в монооксиде титана.

Для обработки спектров времени жизни позитронов в монооксиде титана  $\text{TiO}_y$  авторы работ [107, 108, 125] использовали программу POSFIT [112] и учитывали две распадные компоненты, основная из которых соответствует аннигиляции позитронов в образце, а дополнительная — в источнике позитронов. Сходимость этой модели

с экспериментальным спектром, оценивали с помощью критерия  $\chi^2/m$ , где

$$\chi^2 = \sum_j \frac{[N(p_{z_j}) - N_{\text{exp}}(p_{z_j})]^2}{N_{\text{exp}}(p_{z_j})}, \quad (11.12)$$

$N(p_{z_j})$  и  $N_{\text{exp}}(p_{z_j})$  — теоретическое и экспериментальное значения интенсивности спектра в  $j$ -й точке,  $m = (n - p)$  — число степеней свободы, т. е. разница между числом экспериментальных точек  $n$  и числом параметров  $p$  модели. В идеальном случае, когда статистика полностью подтверждает выбранную физическую модель, величина  $\chi^2/m$  равна единице. Для изученных [107, 108, 125] монооксидов титана величина  $\chi^2/m = (1,06 \pm 0,07)$ , т. е. примерно равна единице. Поскольку при обработке спектров учет дополнительных компонент не привел к существенному уменьшению величины  $\chi^2$ , то авторы работ [107, 108] предположили, что использованная ими модель описания является наилучшей.

Измерения показали, что время жизни позитронов, соответствующее основной компоненте, зависит как от состава монооксида, так и от степени порядка в распределении вакансий. В целом время жизни позитронов изменяется в монооксиде титана в пределах 17 пс (от 190 до 207 пс). Такое небольшое изменение времени жизни позитронов означает, что во всех исследованных образцах позитрон находится в одном состоянии — либо в делокализованном, либо в локализованном в одном и том же типе вакансий. Для выяснения того, из какого состояния аннигилирует позитрон в монооксиде титана  $\text{TiO}_y$ , авторы работ [107, 108] сопоставили результаты своих измерений с аналогичными экспериментальными данными, полученными на близких монооксиду титана веществах.

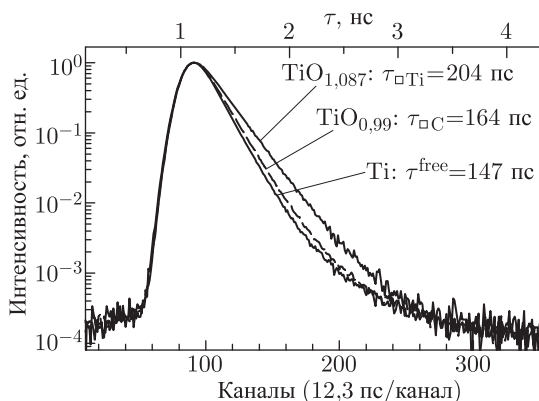


Рис. 11.23. Спектры времени жизни позитронов в бездефектном хорошо отожженном титане  $\text{Ti}$ , в карбиде титана  $\text{TiC}_{0,99}$  с углеродными вакансиями и в монооксиде титана  $\text{TiO}_{1,087}$  с вакансиями в обеих подрешетках (указаны времена жизни позитронов, определенные из экспериментальных спектров) [107]

На рис. 11.23 для сравнения показаны экспериментальные спектры времени жизни позитронов в бездефектном хорошо отожженном титане  $\text{Ti}$ , в карбиде титана  $\text{TiC}_{0,99}$  с углеродными вакансиями и в монооксиде титана  $\text{TiO}_y$  с вакансиями в титановой и кислородной подрешетках. На рисунке указаны времена жизни позитронов, определенные из спектров. Более полная информация дана в табл. 11.8, где приведены экспериментально измеренные значения времени жизни позитрона в свободном и локализованном состояниях в диоксиде титана  $\text{TiO}_2$ , металлическом

Таблица 11.8. Экспериментальные и теоретические значения времени жизни позитрона в свободном и локализованном состояниях в монооксиде и диоксиде титана  $\text{TiO}_y$  и  $\text{TiO}_2$ , металлическом титане Ti и некоторых карбидах переходных металлов [108]

Вещество	Симметрия и тип кристаллической структуры	Периоды кристаллической решетки (нм)	Время жизни позитрона (пс)			Литература
			в свободном состоянии $\tau^{\text{free}}$	в неметаллической вакансии	в металлической вакансии	
$\text{TiO}_{0,810}-\text{TiO}_{1,262}$	кубическая, тип B1	$a = 0,4195-0,4166$	—	—	190–207	107,108
$\text{TiO}_2$	тетрагональная, тип рутила	$a = 0,4594$ $c = 0,2958$	$148 \pm 4$	—	—	108
Ti	гексагональная плотноупакованная, тип A3	$a = 0,2940$ $c = 0,4672$	147	—	257	116
$\text{TiC}_{1,00}$	кубическая, тип B1	$a = 0,4328$	132–153*		206–228*	126*
			—	$160 \pm 2$	—	104, 105
			98–107*	124–131*	160–161*	93*
$\text{WC}_{1,0}$	гексагональная, тип WC	$a = 0,2906$ $c = 0,2837$	$124 \pm 10$	$136 \pm 3^{**}$	$175 \pm 20$	119
			95*	116*	161*	114*
$\text{VC}_{0,87}$	кубическая, тип B1	$a = 0,4153$	—	$157 \pm 2$	$172 \pm 1^{**}$	106
			98*	121*	147*	93*

\* теоретические значения времени жизни позитрона и теоретические работы

\*\* вакансии в углеродной подрешетке карбида вольфрама WC и в металлической подрешетке карбида ванадия  $\text{VC}_{0,87}$  индуцированы облучением карбидов электронами с энергией 2,5 МэВ

титане Ti [116] и карбидах  $TiC_{1.00}$ ,  $WC_{1.0}$  и  $VC_{0.875}$ , а также рассчитанные времена жизни позитрона [93, 114, 126]. Из таблицы видно, что время жизни позитронов в металлических вакансиях изменяется в пределах 147–228 пс со средним значением около  $(190 \pm 40)$  пс и превышает время жизни позитронов в неметаллических вакансиях  $(140 \pm 20)$  пс, которое изменяется в пределах 124–160 пс. Время жизни позитронов в свободном состоянии еще меньше, около  $(125 \pm 25)$  пс, и изменяется в пределах 98–153 пс. Необходимо отметить, что рассчитанные значения времени жизни позитронов в свободном состоянии практически совпадают с измеренными, тогда как теоретические времена жизни в вакансиях всегда занижены по сравнению с экспериментальными (см. табл. 11.8). Таким образом, время жизни в металлической вакансии в среднем на 50 пс больше, чем в неметаллической вакансии и на 65 пс больше, чем в свободном состоянии. Это позволяет предположить, что объемная плотность электронов в металлической вакансии существенно ниже, чем в неметаллической вакансии. В свою очередь обе эти электронные плотности намного меньше плотности валентных электронов в бездефектном титане и соединениях переходных металлов IV–VI групп.

Время жизни позитронов в монооксиде титана составляет 190–207 пс и на 60–75 пс больше измеренного и теоретически рассчитанного типичного времени жизни позитронов в свободном состоянии в других соединениях переходных металлов (табл. 11.8). Поэтому можно полагать, что измеренное время жизни соответствует времени жизни позитронов в вакансиях. Судя по величине, оно скорее всего соответствует титановой вакансии, которая окружена атомами кислорода.

Для однозначного определения того, вакансиями какой из подрешеток монооксида титана захватывается позитрон, был применен метод [108] доплеровского уширения линий гамма-квантов. Это позволило установить химическое окружение вакансий.

При анализе доплеровского спектра все электроны можно разделить на валентные и остовные. Среди валентных (т.е. принимающих участие в химической связи) электронов необходимо различать делокализованные и локализованные электроны. Делокализованными являются квазисвободные электроны металлической связи, а локализованными — электроны ковалентной и ионной связи. Электроны остовных оболочек также являются локализованными. В результате аннигиляции позитронов с разными типами электронов экспериментальный спектр имеет несколько составляющих, вклад каждой из которых пропорционален интегралу перекрывания волновых функций позитрона и электрона соответствующей орбитали. В общем случае делокализованные состояния электронов приводят к доплеровскому спектру с ограниченной шириной, в то время как локализованные состояния электронов — к доплеровскому спектру со слабо убывающей интенсивностью при высоких импульсах. Согласно работам [127–129], спектр доплеровского уширения в случае аннигиляции позитрона с делокализованными валентными электронами является усеченной инвертированной параболой. С другой стороны, в работах по угловой корреляции аннигиляционного излучения в карбидах [110, 111], а также в работах [3, 4] эмпирически было показано, что аннигиляция с локализованными электронами, имеющими больцмановский вид распределения по энергии, приводит к спектру, хорошо описываемому гауссианой. Поскольку спектры угловой корреляции и доплеровского уширения дают одну и ту же физическую информацию об импульсном распределении, то при аннигиляции позитрона с локализованными электронами в спектре доплеровского уширения можно выделить составляющие, описываемые распределением Гаусса.

В соответствии с этим измеренные спектры [108, 125] доплеровского уширения неупорядоченных и упорядоченных монооксидов титана разного состава были рассмотрены как суперпозиция одной усеченной инвертированной параболы



и нескольких гауссиан:

$$I(p_z) = I_p(p_z) + \sum_i I_{g_i}(p_z), \quad (11.13)$$

где  $i$  — число гауссиан, которое определяется числом различных электронных оболочек, участвующих в аннигиляции с позитронами,  $p_z$  —  $z$ -компонента вектора импульса, распределение которой измеряется в доплеровском эксперименте.

Как пример на рис. 11.24 показано разложение спектра неупорядоченного моно-

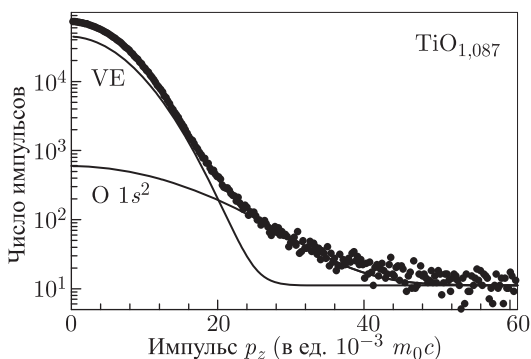


Рис. 11.24. Разложение экспериментального спектра доплеровского уширения (●) отожденного монооксида  $\text{TiO}_{1.087}$  на составляющие от валентных электронов (VE) и от остовных  $\text{O}1s^2$ -электронов атома кислорода [107]. В области импульсов до  $12 \cdot 10^{-3} m_0 c$  основной вклад в спектр дают валентные электроны, тогда как в области  $> 22 \cdot 10^{-3} m_0 c$  преимущественный вклад в спектр дают остовные электроны атомов кислорода

оксида  $\text{TiO}_{1.087}$  на составляющие от валентных (VE) и остовных электронов  $\text{O}1s^2$ . Выполненный расчет был использован для определения областей импульса электронов, в которых доплеровский спектр определяется преимущественно валентными электронами (VE), остовными электронами или теми и другими вместе. Расчет показал, что промежуточная область, где важны вклады как от валентных, так и от остовных электронов, соответствует интервалу от  $12 \cdot 10^{-3} m_0 c$  до  $22 \cdot 10^{-3} m_0 c$  или от 3,0 до 5,5 кэВ в энергиях  $\gamma$ -квантов. На следующих рисунках 11.25 и 11.26 эта промежуточная область выделена серой штриховкой. Форма распределения энергии  $\gamma$ -квантов, возникающих при аннигиляции позитронов с остовными электронами, является специфической для каждого элемента, благодаря чему можно определить химическое окружение места захвата и аннигиляции позитрона. Для определения химического окружения места аннигиляции позитрона спектры доплеровского уширения наиболее удобно представлять как кривые отношения, т. е. нормировать один спектр относительно другого (рис. 11.25, 11.26).

Рис. 11.25 показывает, что спектры доплеровского уширения монооксидов  $\text{TiO}_{0.92}$  и  $\text{TiO}_{1.26}$  несколько отличаются только в области малых значений импульса (до  $12 \cdot 10^{-3} m_0 c$ ), где доминирующим является вклад валентных электронов, и очень близки в области  $p_z > 22 \cdot 10^{-3} m_0 c$ , когда основным является вклад остовных электронов. Согласно работе [108] спектр доплеровского уширения неупорядоченного и упорядоченного монооксида титана  $\text{TiO}_{1.087}$  очень близок к спектру монооксида  $\text{TiO}_{1.26}$ , а доплеровские спектры монооксидов  $\text{TiO}_{0.81}$  и  $\text{TiO}_{0.99}$  практически совпадают во всем интервале импульсов  $0 < p_z < 50 \cdot 10^{-3} m_0 c$ . Подобие импульсного распределения остовных электронов в изученных монооксидах титана, имеющих

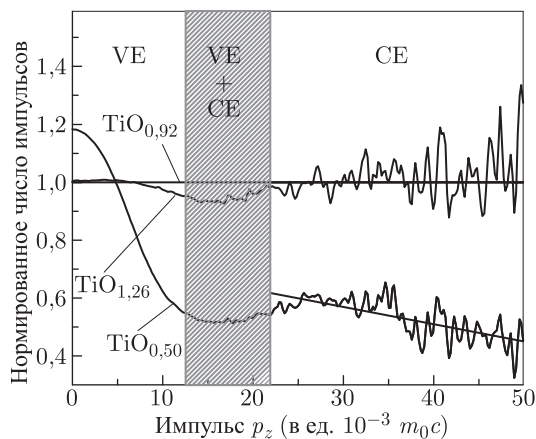


Рис. 11.25. Спектры доплеровского уширения нестехиометрических неупорядоченных монооксида титана  $\text{TiO}_{1,26}$  и карбида титана  $\text{TiC}_{0,50}$ , нормированные на доплеровский спектр монооксида  $\text{TiO}_{0,92}$  [108]. Линейная аппроксимация импульсного распределения остовных электронов в интервале  $(22 - 50) \cdot 10^{-3} m_0 c$  показана жирными прямыми линиями

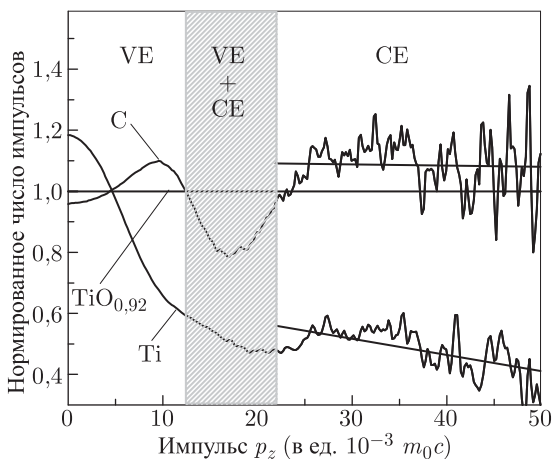


Рис. 11.26. Спектры доплеровского уширения бездефектного титана  $\text{Ti}$  и алмаза  $\text{C}$ , нормированные на доплеровский спектр монооксида  $\text{TiO}_{0,92}$  [108]. Линейная аппроксимация импульсного распределения остовных электронов в интервале  $(22 - 50) \cdot 10^{-3} m_0 c$  показана жирными прямыми линиями

разные составы и структурные состояния, означает, что в них химическое окружение места аннигиляции позитрона одинаково. Для сравнения на рис. 11.25 показан доплеровский спектр карбида титана  $\text{TiC}_{0,50}$ : он существенно отличается от спектров монооксидов титана, причем в области остовных электронов (CE) импульсное распределение имеет отрицательный наклон.

На рис. 11.26 показаны спектры доплеровского уширения бездефектного титана  $\text{Ti}$  и алмаза  $\text{C}$ , нормированные на доплеровский спектр монооксида  $\text{TiO}_{0,92}$ . Спектр алмаза использовался [108] для сравнения по той причине, что не было возможно

измерить аннигиляцию позитронов на твердом кислороде. Углерод С, как и кислород О, тоже является 1s-элементом и для него импульсное распределение остовных электронов близко к таковому в кислороде. Вид спектра доплеровского уширения металлического титана в области остовных электронов характерен для места аннигиляции позитрона, окруженного атомами титана. Как видно из рис. 11.26, для титана импульсное распределение остовных электронов имеет отрицательный наклон, а для углерода (алмаза) наклон импульсного распределения близок к нулю. Сравнение импульсных распределений остовных электронов для чистых элементов (Ti и C) и для монооксидов титана  $TiO_y$  показывает, что место аннигиляции позитронов в монооксиде титана окружено неметаллическими атомами (т. е. атомами кислорода), а не атомами титана. Из этого следует, что в монооксиде титана позитрон захватывается вакансиями подрешетки титана. Напротив, одинаковый отрицательный наклон импульсных распределений остовных электронов в титане и карбиде титана указывает, что в  $TiC_y$  место аннигиляции позитрона окружено атомами титана, т. е. захват позитрона происходит в углеродной вакансии. Это согласуется с выводами, следующими из данных по времени жизни позитронов в нестехиометрических карбидах (см. п. 11.3.1).

Плотность валентных электронов в титановой вакансии монооксида титана была изучена методом времени жизни позитронов. В работе [108] для анализа концентрационной зависимости времени жизни позитронов было предложено использовать объем единичной структурной вакансии  $\Omega$ , который можно определить как  $\Omega = a_{B1}^3/n$ , где  $a_{B1}$  — период решетки нестехиометрического соединения со структурой B1;  $n = 8$  — число узлов, приходящихся на элементарную ячейку. Узел ячейки может быть занят атомом неметалла или металла или быть вакантным. При таком определении  $\Omega$  релаксация атомов вблизи вакансий не учитывается и потому объемы металлической и неметаллической вакансий одинаковы и равны среднему объему, приходящемуся на один узел решетки. Несмотря на простоту, подобное определение объема вакансии успешно используется в термодинамике, при изучении диффузии и в квантово-химических расчетах.

Зависимости времени жизни позитронов от объема вакансии  $\Omega = a_{B1}^3/8$  для нестехиометрических монооксида титана  $TiO_y$  ( $0,81 \leq y \leq 1,26$ ) [108] и карбидов титана  $TiC_y$  ( $0,50 \leq y \leq 1,0$ ) [106] и ниобия  $NbC_y$  ( $0,72 \leq y \leq 1,0$ ) [104, 105] разного состава в пределах областей гомогенности кубических фаз показаны на рис. 11.27. (Заметим, что такие зависимости [104–106] для карбидов  $TiC_y$  и  $NbC_y$  были построены от объема  $V_M = a_{B1}^3/4$ , приходящегося на один атом металла — см. рис. 11.17). Как видно, зависимость  $\tau(\Omega)$  монооксида титана принципиально отличается от таковых для карбидов  $TiC_y$  и  $NbC_y$ . В карбидах увеличение объема вакансии сопровождается ростом времени жизни позитронов, а в монооксиде титана время жизни  $\tau$  уменьшается. Угловые коэффициенты  $\Delta\tau/\Delta\Omega$  зависимостей  $\tau(\Omega)$  были определены линейной экстраполяцией данных, приведенных на рис. 11.27, и равны  $-62 \cdot 10^3$ ,  $46 \cdot 10^3$  и  $30 \cdot 10^3$  пс  $\cdot$  нм $^{-3}$  для  $TiO_y$ ,  $TiC_y$  и  $NbC_y$ , соответственно. В карбидах рост времени жизни позитронов при увеличении объема углеродной вакансии означает уменьшение электронной плотности в вакансии; это возможно, если заряд вакансии остается постоянным при изменении состава карбида. Разный наклон зависимостей  $\tau(\Omega)$  карбидов  $TiC_y$  и  $NbC_y$  обусловлен разным числом валентных электронов атомов металла — титан имеет 4 валентных электрона, а ниобий — 5 валентных электронов.

Для монооксида титана зависимость  $\tau(\Omega)$  является обратной по сравнению с аналогичными зависимостями для карбидов титана и ниобия (см. рис. 11.27). Прежде всего, в  $TiO_y$  объем вакансии растет, когда содержание неметаллического компонента уменьшается, а в карбидах рост объема вакансии происходит при увеличении

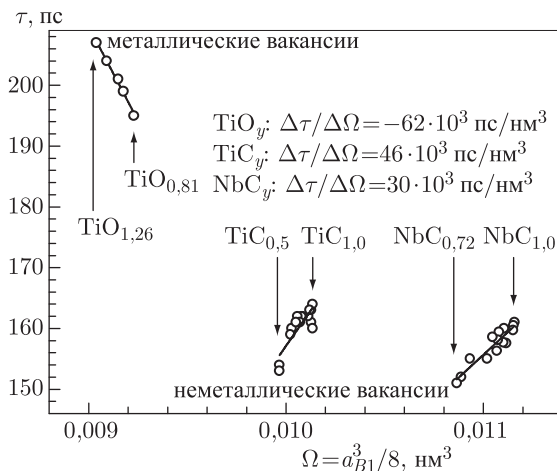


Рис. 11.27. Время жизни позитронов  $\tau$  в моноатомных вакансиях как функция объема  $\Omega = a_{B1}^3/8$  вакансии для нестехиометрических монооксида титана  $\text{TiO}_y$  ( $0,81 \leq y \leq 1,26$ ), карбидов титана  $\text{TiC}_y$  ( $0,50 \leq y \leq 1,0$ ) и ниобия  $\text{NbC}_y$  ( $0,72 \leq y \leq 1,0$ ), имеющих кубическую структуру типа B1 [108]. Объем  $\Omega$ , приходящийся на одну вакансию, равен объему, приходящемуся на один узел кристаллической решетки

содержания неметалла. Во-вторых, рост объема вакансии в монооксиде титана приводит к уменьшению времени жизни позитрона. Это можно объяснить только существенным увеличением отрицательного заряда и электронной плотности в титановой вакансии при росте содержания титана (уменьшении содержания кислорода), когда состав монооксида меняется от  $\text{TiO}_{1,26}$  до  $\text{TiO}_{0,81}$ . Если бы измеренное время жизни позитронов относилось к свободному состоянию позитрона, а не локализованному, то отрицательный наклон зависимости  $\tau(\Omega)$  объяснить было бы невозможно.

Используя полученные результаты по объему титановых вакансий и времени жизни позитронов в них, в работе [125] была сделана оценка заряда  $q_{\square\text{Ti}}$  титановых вакансий в монооксиде титана  $\text{TiO}_y$ . В общем случае заряд вакансии пропорционален ее объему и обратно пропорционален времени жизни позитрона в вакансии, поэтому в первом приближении его можно представить как  $q = \text{const} \cdot \Omega/\tau$ . Согласно работе [74] в карбиде тантала  $\text{TaC}_y$  заряд углеродной вакансии равен около 0,5 заряда электрона, т. е.  $q_{\square\text{C}} = -0,5e$ , где  $e$  — элементарный заряд (см. также параграф 11.2). Время жизни позитронов в  $\text{TaC}_{0,99}$  равно 155 пс, а период решетки  $a_{B1} = 0,4456$  нм, чему соответствует объем вакансии  $\Omega = 0,01105$  нм<sup>3</sup>, откуда для  $\text{TaC}_{0,99}$  получим  $\text{const} = 0,007e$  пс · нм<sup>-3</sup>. С учетом найденного значения константы и концентрационных зависимостей объема  $\Omega(y)$  титановой вакансии в  $\text{TiO}_y$  и времени жизни позитрона  $\tau(y)$  в ней (рис. 11.28) заряд, локализованный в структурной вакансии подрешетки титана монооксида  $\text{TiO}_y$ , составляет около  $-0,3e$  и при переходе от  $\text{TiO}_{0,81}$  к  $\text{TiO}_{1,26}$  меняется от 0,33 до 0,31 заряда электрона. Заряд титановой вакансии в упорядоченном монооксиде титана немного больше такового в неупорядоченном монооксиде того же состава (рис. 11.28). Следует иметь в виду, что полученное значение заряда  $q_{\square\text{Ti}}$  вакансии в металлической подрешетке монооксида  $\text{TiO}_y$  является достаточно грубой оценкой.

Таким образом, исследование аннигиляции позитронов в монооксиде титана  $\text{TiO}_y$  показало, что позитроны захватываются структурными вакансиями титановой

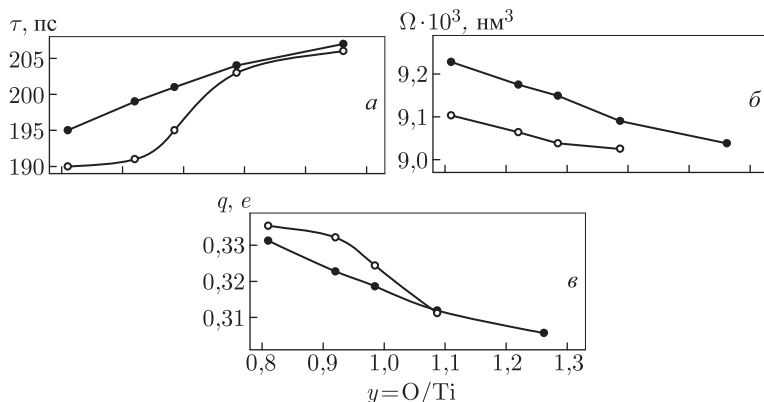


Рис. 11.28. Зависимости времени жизни позитронов  $\tau$  а —, объема титановой вакансии  $\Omega$  б — и заряд титановой вакансии  $q$  в — от состава закаленного неупорядоченного (●) и отожженного упорядоченного (○) монооксида титана  $\text{TiO}_y$  [125]. Заряд вакансии  $q$  уменьшается при уменьшении содержания титана (росте содержания кислорода) в монооксиде. В упорядоченном монооксиде титана заряд вакансии больше, чем в неупорядоченном монооксиде того же состава; исключением является монооксид  $\text{TiO}_{1,087}$ , в котором заряд вакансии практически одинаков для неупорядоченного и упорядоченного состояний

подрешетки и аннигилируют из локализованного состояния со средним временем жизни 190–207 пс в зависимости от состава и неупорядоченного или упорядоченного структурного состояния монооксида. Заряд, локализованный в структурной вакансии подрешетки титана монооксида  $\text{TiO}_y$ , составляет около  $-0,3e$ .

### 11.3.3. Угловая корреляция аннигиляционного излучения в карбидах

Из анализа данных по электронно-позитронной аннигиляции в монооксиде титана ясно, что метод доплеровского уширения линии аннигиляционных  $\gamma$ -квантов позволяет получить более детальные сведения об электронной структуре вакансии, чем метод времени жизни позитронов. Спектры доплеровского уширения дают физическую информацию об импульсном распределении с помощью изучения формы аннигиляционной линии. Эту же информацию об импульсном распределении и об электронной структуре вакансии дает угловая корреляция аннигиляционного излучения (УКАИ). В литературе этот метод называют также угловым распределением аннигиляционных фотонов (УРАФ) (см., например, [88]).

При 2-квантовой аннигиляции электрон-позитронной пары, импульс которой не равен нулю (см. рис. 11.15), угол между направлениями разлета двух  $\gamma$ -квантов отличается от  $180^\circ$  на величину  $\theta < 1^\circ$ , а их энергия отличается от энергии покоя электрона  $E = m_0c^2 = 511$  кэВ на величину доплеровского смещения (уширения)  $\Delta E \approx p_{\parallel}c/2$ , где  $p_{\parallel} = p \sin(\theta/2) \approx p\theta/2$  — продольная составляющая импульса  $p$ . Таким образом, в случае  $\gamma\gamma$ -аннигиляции измерения отклонения  $\theta$  угла разлета  $\gamma$ -квантов от  $180^\circ$  или доплеровского уширения  $\Delta E$  позволяют найти импульсное распределение аннигиляционных  $\gamma$ -квантов. В первом варианте измерений реализуется метод угловой корреляции аннигиляционного излучения, во втором варианте — метод доплеровского уширения. Исторически метод угловой корреляции возник раньше метода доплеровского уширения, реализации которого препятствовало отсутствие эффективных детекторов с хорошим разрешением по энергии. Благодаря

использованию полупроводниковых Ge-детекторов, имеющих достаточно высокое разрешение около 1,2 кэВ, метод доплеровского уширения находит все более широкое применение. Угловое разрешение современных установок для наблюдения угловой корреляции аннигиляционного излучения достигает 0,3 мрад.

Впервые метод УКАИ был применен для изучения электронных свойств нестехиометрических карбидов в работах А. А. Ремпеля, А. П. Дружкова и соавторов [109–111]. Их целью было определение спектров кинетической энергии валентных электронов в неупорядоченных кубических карбидах  $MC_y$  переходных металлов IV и V групп. Была предпринята попытка сопоставить электронные состояния атомов углерода в графите и атомов металла с электронными состояниями атомов металла вблизи углеродной вакансии в карбидах. Количественные различия спектров разных карбидов были достаточно значимы для того, чтобы изучить изменение их электронного строения в зависимости от сорта переходного металла.

Угловую корреляцию аннигиляционного излучения в работах [109–111] измеряли на спектрометре с длиннощелевой геометрией. Источником позитронов служил изотоп  $^{22}Na$  с активностью 400 МБк. Спектры УКАИ были получены в интервале углов от  $-8,0$  до  $25,0$  мрад ( $\theta$  — угол отклонения аннигиляционных гамма-квантов от антиколлинеарности). Статистическая ошибка в максимуме кривой УКАИ

$N(\theta)$ , отн. ед.

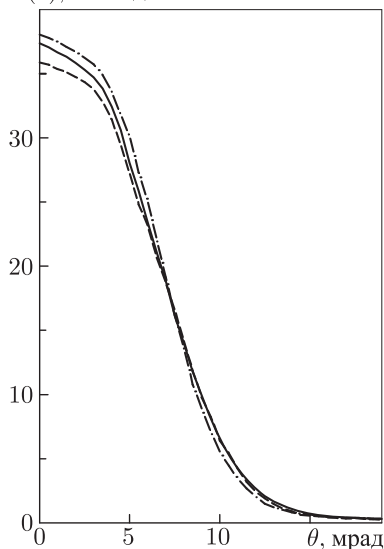


Рис. 11.29. Спектры угловой корреляции аннигиляционного излучения нестехиометрического карбида ниобия  $NbC_{0,83}$  (сплошная линия), ниобия Nb (пунктир) и графита C (штрих-пунктир) [110]. Спектры нормированы на одинаковую площадь, равную 1000

не превышала 1 %. Фон случайных совпадений составлял 0,4–0,8 %. Измерения проводились при температуре окружающей среды. Функцию углового разрешения спектрометра  $R(\theta)$  определяли в специальном эксперименте по аннигиляции позитронов в тефлоне. Узкую компоненту спектра УКАИ, соответствующую аннигиляции образующегося в тефлоне парапозитрония [130], аппроксимировали гауссианой,  $R(\theta) = (\theta_R \sqrt{2\pi})^{-1} \exp(-\theta^2/2\theta_R^2)$ , нормированной в соответствии с условием  $\int_{-\infty}^{+\infty} R(\theta) d\theta = 1$ . Выделе-

ние узкой компоненты спектра УКАИ в тефлоне и учет естественной полуширины этой линии (0,5 мрад) показали, что полуширина функции углового разрешения спектрометра  $\theta_R$  составляла 1,57 мрад. В работе [111] были получены УКАИ-спектры титана, циркония, ванадия, ниобия и тантала, свободных от дефектов и термических вакансий. Измеренные спектры хорошо согласуются со спектрами отожженного тантала Ta [131] и необлученных ванадия V и ниобия Nb [132]. Сравнение спектров карбида ниобия  $NbC_{0,83}$  со спектрами ниобия и углерода (графита) (рис. 11.29), атомы которых образуют карбид ниобия, показывает, что они существенно отличаются друг от друга, особенно в области  $\theta < 10$  мрад. Однако подобие спектров карбида ниобия и металлического ниобия в высокоэнергетической области (10–13 мрад) свидетельствует о том, что в карбиде позитроны аннигилируют в углеродной вакансии, окруженной атомами ниобия.

В литературе наиболее часто встречается аппроксимация спектров УКАИ суперпозицией усеченной инвертированной параболы и гауссианы [88, 133, 134]. Для непереходных металлов такое описание имеет простое объяснение, позволяющее проводить теоретический анализ экспериментальных данных. Парабола соответствует вкладу от аннигиляции позитронов со свободными электронами, а гауссиана — вкладу от аннигиляции с остоновыми электронами. Для переходных металлов и их соединений применение такой модели осложняется гибридизацией  $s$ ,  $p$  и  $d$  полос, поэтому только часть валентных электронов может быть описана усеченной инвертированной параболой; другая часть электронов, участвующих в ковалентных связях металл–металл, может быть описана гауссианой. Поскольку из-за кулоновского отталкивания позитрона от атомных ядер вклад остоновых электронов в спектры угловой корреляции обычно составляет не более нескольких процентов, то этой компонентой в спектре на фоне двух остальных интенсивных компонент можно пренебречь.

Рассмотрим более подробно модель описания спектров УКАИ суперпозицией

$$I(\theta) = I_p(\theta) + I_g(\theta). \quad (11.14)$$

Первое слагаемое  $I_p(\theta)$  есть усеченная инвертированная парабола

$$I_p(\theta) = h_p \left[ 1 - \left( \frac{\theta}{\theta_p} \right)^2 \right] f(|\theta| - \theta_p), \quad (11.15)$$

второе слагаемое  $I_g(\theta)$  есть гауссиана

$$I_g(\theta) = h_g \exp \left( -\frac{\theta^2}{2\theta_g^2} \right). \quad (11.16)$$

В формуле (11.15)  $h_p$  — высота,  $\theta_p$  — угол отсечения параболы, при достижении которого  $I_p = 0$ ;

$$f(|\theta| - \theta_p) = \begin{cases} 1, & \text{если } |\theta| \leq \theta_p \\ 0, & \text{если } |\theta| > \theta_p \end{cases}$$

— функция Хевисайда. В формуле (11.16)  $h_g$  и  $\theta_g$  — высота и полуширина гауссианы, соответственно. Вследствие конечного разрешения детекторов экспериментальная функция УКАИ  $N(\theta)$  оказывается уширенной. С учетом функции углового разрешения спектрометра  $R(\theta)$  экспериментальную функцию можно представить [134] как свертку истинной функции УКАИ  $I(\theta)$  и функции разрешения спектрометра:

$$N(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} R(\theta' - \theta) I(\theta') d\theta'. \quad (11.17)$$

В результате интегрирования выражения (11.17) с использованием функций (11.14)–(11.16) в работе [109] получили следующую зависимость:

$$N(\theta) = \frac{h_p(\theta_p^2 - \theta_R^2)}{2\theta_p^2} \left[ 1 - \frac{(\theta - \theta_0)^2}{(\theta_p^2 - \theta_R^2)} \right] \left\{ \operatorname{erf} \left[ \frac{\theta_p - (\theta - \theta_0)}{\theta_R \sqrt{2}} \right] + \operatorname{erf} \left[ \frac{\theta_p + (\theta - \theta_0)}{\theta_R \sqrt{2}} \right] \right\} + \\ + \frac{h_p \theta_R}{\theta_R^2 \sqrt{2\pi}} \left\{ [\theta_p + (\theta - \theta_0)] \exp \left[ -\frac{(\theta_p - \theta + \theta_0)^2}{2\theta_R^2} \right] + \right.$$



$$+[\theta_p - (\theta - \theta_0)] \exp \left[ -\frac{(\theta_p + \theta - \theta_0)^2}{2\theta_R^2} \right] \left\} + \frac{h_g \theta_g}{\sqrt{\theta_R^2 + \theta_g^2}} \exp \left[ -\frac{(\theta - \theta_0)^2}{2(\theta_R^2 + \theta_g^2)} \right] + U, \quad (11.18)$$

где  $\theta_0$  — угол, соответствующий максимуму спектра УКАИ;  $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$  — интеграл ошибок;  $U$  — фон случайных совпадений.

Использование описываемой модели предполагает определение ее параметров методом взвешенных наименьших квадратов, т.е. предполагает минимизацию функции

$$\chi^2 = \sum_i \frac{[N(\theta_i) - N_{\text{exp}}(\theta_i)]^2}{N_{\text{exp}}(\theta_i)}, \quad (11.19)$$

аналогичной (11.12);  $i$  — номер экспериментальной точки. Значения функции (11.19), полученные в работе [110] после минимизации с использованием критерия  $\chi^2/m$  [135] ( $m$  — число степеней свободы, равное разности числа экспериментальных точек и числа параметров модели), указывали на хорошее количественное описание спектров УКАИ функцией (11.18).

Аппроксимация экспериментального спектра УКАИ с помощью выше описанной модели фактически означает восстановление истинной функции угловой корреляции. На рис. 11.30 в качестве примера для карбида тантала  $\text{TaC}_{1,00}$  показано восстановление функции угловой корреляции и разложение ее на усеченную параболу и гауссиану. Результаты расчета параметров  $\theta_p$ ,  $\theta_g$ , а также отношения площадей под параболой и гауссианой  $S_p/S_g$  ( $S_p = \frac{2}{3} h_p \theta_p$ ,  $S_g = h_g \theta_g \sqrt{(\pi/2)}$ ) для исследованных карбидов приведены в таблице 11.9.

Для более детального анализа полученных экспериментальных данных можно перейти от угловых спектров к импульсным и энергетическим спектрам электронов, в которых параметры УКАИ приобретают наглядный физический смысл. Для этой

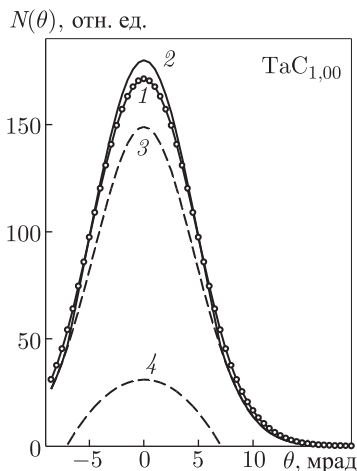


Рис. 11.30. Компоненты спектра угловой корреляции аннигиляционного излучения карбида тантала  $\text{TaC}_{1,00}$  [109]: 1 — экспериментальный спектр, 2 — восстановленный спектр, 3 — гауссова компонента, (4) параболическая компонента

цели авторы работы [110] использовали уравнения, полученные в работе [136]. Согласно работе [110] распределение импульсной плотности  $\rho(p)$  имеет вид

$$\rho(p) = 4\pi(m_0c)^2 A^{-1} p^2 \left[ \frac{2h_p}{p_p^2} f(|\mathbf{p}| - p_p) + \frac{h_g}{p_g^2} \exp\left(-\frac{p^2}{2p_g^2}\right) \right], \quad (11.20)$$

где  $p_p = m_0c\theta_p$  и  $p_g = m_0c\theta_g$ .

От распределения (11.20) можно перейти к распределению электронов по кинетической энергии  $\rho(E_k)$ . Кинетическая энергия электронов, выраженная через импульс, равна  $E_k = p^2/(2m_0)$ ; с учетом этого, используя тождество  $\rho(E_k)dE_k = \rho(p)dp$ , получим известную зависимость плотности состояний электронов проводимости,

$$\rho_p(E_k) = 2\pi(m_0c)^2 \sqrt{2m_0} A^{-1} \sqrt{E_k} \frac{2h_p}{E_p} f(E_k - E_p), \quad (11.21)$$

а также зависимость плотности электронных состояний от кинетической энергии для электронов ковалентных связей:

$$\rho_g(E_k) = 2\pi(m_0c)^2 \sqrt{2m_0} A^{-1} \sqrt{E_k} \frac{h_g}{E_g} \exp\left(-\frac{E_k}{2E_g}\right), \quad (11.22)$$

где  $E_p = \frac{m_0c^2\theta_p^2}{2}$ ;  $E_g = \frac{m_0c^2\theta_g^2}{2}$ ;  $m_0$  — масса электрона;  $c$  — скорость света. Если  $\theta_p$  и  $\theta_g$  подставлять в миллирадианах, то получим  $E_p = 0,256\theta_p^2$  и  $E_g = 0,256\theta_g^2$  эВ. Необходимо отметить, что непосредственное сложение выражений (11.21) и (11.22) не имеет физического смысла, так как при этом не учитываются разные по величине потенциальные энергии различных электронных подсистем.

Из (11.21) ясно, что энергия  $E_p$  фактически является энергией Ферми  $E_F = E_p$  и одновременно шириной зоны проводимости. Анализ (11.22) показывает, что ширина энергетической полосы ковалентных электронов равна  $\Delta E_g \approx 3,6E_g$ . Значения  $E_F$  и  $\Delta E_g$ , рассчитанные по этим соотношениям с использованием найденных для карбидов параметров  $\theta_p$  и  $\theta_g$ , приведены в таблице 11.9.

Сравнение величин  $S_p/S_g$  и  $E_F$  свидетельствует о существенном отличии карбидов переходных металлов IV и V групп (см. табл. 11.9). Так, в карбидах металлов V группы энергия Ферми в среднем на 1–2 эВ больше, чем в карбидах металлов

Таблица 11.9. Параметры спектров угловой корреляции аннигиляционного излучения и кинетических спектров валентных электронов в нестехиометрических карбидах переходных металлов [110, 111]: полуширина гауссианы  $\theta_g$ , угол отсечения инвертированной параболы  $\theta_p$ , отношение площади под параболой к площади под гауссианой  $S_p/S_g$ , энергия Ферми  $E_F$  и ширина ковалентной зоны  $\Delta E_g$

Карбид	$\theta_g \pm 0,05$ (мрад)	$\theta_p \pm 0,10$ (мрад)	$S_p/S_g \pm 0,01$	$E_F \pm 0,05$ (эВ)	$\Delta E_g \pm 1$ (эВ)
TiC <sub>0,94</sub>	4,6	6,6	0,35	11	19
ZrC <sub>0,88</sub>	4,2	6,4	0,36	10	16
HfC <sub>0,90</sub>	4,5	6,3	0,51	10	19
VC <sub>0,85</sub>	4,8	6,7	0,25	11	21
NbC <sub>0,93</sub>	4,5	7,1	0,23	13	18
TaC <sub>1,00</sub>	4,5	7,0	0,16	12	19
TaC <sub>0,92</sub>	4,6	6,9	0,30	12	19
Упорядоченный TaC <sub>0,85</sub>	4,7	7,1	0,38	13	20
Неупорядоченный TaC <sub>0,85</sub>	4,8	7,6	0,48	15	21

IV группы, что качественно согласуется с результатами квантовых расчетов Корринги–Кона–Ростокера [137, 138] и количественно совпадает с данными рентгеновской эмиссионной спектроскопии по карбидам циркония и ниобия [139]. Увеличение энергии Ферми при переходе от карбида металла IV группы к карбиду металла V группы происходит, как видно из расчетов [137, 138], вследствие заполнения металл–металл полосы дополнительным  $d$ -электроном. Однако для карбидов металлов V группы величина  $S_p/S_g$  в 1,5–2 раза меньше и доля позитронов, аннигилирующих с электронами проводимости, уменьшается. Это означает, что в карбидах  $M^{(V)}C$  дополнительный  $d$ -электрон приводит одновременно к увеличению концентрации ковалентной составляющей связей металл–металл внутри структурной вакансии.

Хотя карбиды металлов одной группы изоэлектронны, из табл. 11.9 видно, что кинетические спектры валентных электронов отличаются довольно заметно. Так, в ряду  $TiC_y$ – $ZrC_y$ – $HfC_y$  величина  $S_p/S_g$  увеличивается, а в ряду  $VC_y$ – $NbC_y$ – $TaC_y$  уменьшается. Другие характеристики спектра кинетической энергии электронов при переходе от карбида 3d-металла к карбиду 5d-металла одной и той же группы изменяются немонотонно. Эти изменения можно объяснить только после детального исследования аннигиляции позитронов в нестехиометрических карбидах в зависимости от содержания в них углерода.

Зависимость параметров УКАИ от содержания углерода была подробно изучена на примере нестехиометрического карбида тантала [109, 110]. Результаты работ [109, 110] свидетельствуют о том, что рост концентрации структурных вакансий не приводит к существенному сужению спектров угловой корреляции, как это наблюдается для других типов дефектов [140]. Необходимо также отметить, что при уменьшении содержания углерода в карбиде тантала от  $TaC_{1,00}$  до  $TaC_{0,79}$  параметры УКАИ спектров карбидов приближаются по величине к параметрам УКАИ спектра чистого Ta. Оба эти факта согласуются с выводами об аннигиляции позитрона в структурной вакансии, полученными из исследований времени жизни позитронов в нестехиометрических карбидах [104–106, 141] (см. п. 11.3.1).

Интересно, что спектры угловой корреляции зависят от структурного состояния углеродной подрешетки в карбиде тантала [110]: например, энергия Ферми в упорядоченном карбиде тантала на 2 эВ больше, чем в неупорядоченном карбиде того же состава (см. табл. 11.9). Такая разница в энергиях Ферми упорядоченного и неупорядоченного состояний свидетельствует о перераспределении электронов атомов металла при атомном упорядочении, а именно об увеличении электронной плотности на связях металл–металл и уменьшении электронной плотности ковалентных связей. Если учесть, что число электронов в соединении не изменяется при упорядочении, то рост доли металлических связей может приводить к увеличению параметра решетки карбида тантала при упорядочении.

Исследования карбидов методами электронно-позитронной аннигиляции позволили сделать следующие выводы: структурная углеродная вакансия в нестехиометрических карбидах переходных металлов имеет эффективный отрицательный заряд, который в первом приближении не зависит от концентрации вакансий. Значительный вклад гауссианы в спектры угловой корреляции аннигиляционного излучения указывает на то, что внутри вакансии плотность электронов, участвующих в ковалентной составляющей связей металл–металл, больше, чем плотность электронов проводимости. Благодаря этому электронные свойства структурной вакансии отличаются от свойств термических вакансий в чистых металлах.

## § 11.4. Электрокинетические свойства

В сильно нестехиометрических соединениях внедрения  $\text{MX}_y$  и их твердых растворах реализуется комбинированный ковалентно-металлически-ионный тип химической связи, причем ковалентная и металлическая составляющие сравнимы по величине, а ионная составляющая относительно мала (см. параграф 3.2). Электропроводность и другие кинетические свойства сильно нестехиометрических соединений обусловлены в основном коллективизированными  $d$ -электронами металла, участвующими в связях М–М.

Действительно, большинство карбидов и нитридов переходных металлов обладают металлической проводимостью; при температуре 300 К эти соединения вблизи верхней границы области гомогенности имеют удельное электросопротивление от 10 до 100 мкОм·см. Проводимость в карбидах и нитридах обычно рассматривают как результат движения электронов в полосе проводимости с учетом их рассеяния на тепловых колебаниях решетки. Этот механизм обуславливает ту часть сопротивления, которая в первую очередь зависит от температуры.

При постоянной температуре  $T$  сопротивление  $\rho$  нестехиометрических карбидов  $\text{MC}_y$  быстро растет при уменьшении содержания углерода, причем величина  $\partial\rho/\partial y$  достаточно велика. Например, в карбиде титана в области  $\text{TiC}_{0.95}$ – $\text{TiC}_{1.00}$  величина  $\partial\rho/\partial y$  составляет (по разным данным)  $\sim 16$  [142],  $\sim 24$  [121, 143] или  $\sim 14$  [144] мкОм·см на 1 ат.% вакансий. Для близких к стехиометрии карбидов ниобия и тантала величина  $\partial\rho/\partial y$  равна 6–8 мкОм·см [24, 143, 145–149]. Если полагать, что изменение электросопротивления в области гомогенности карбида связано только с рассеянием электронов на вакансиях, то рассеивающая способность углеродной вакансии в карбиде титана примерно в десять раз больше, чем рассеивающая способность вакансии в меди [142]. С учетом этого Вильямс [142] предположил, что быстрый рост сопротивления при увеличении содержания структурных вакансий в карбиде титана связан с малым числом электронов проводимости и большим отрицательным эффективным зарядом на вакансиях ( $q_{\square} \approx 1 e$ ). Экспериментальные измерения времени жизни позитронов в нестехиометрическом карбиде титана  $\text{TiC}_y$  [106] показали, что углеродные вакансии действительно имеют отрицательный заряд, но он невелик. Измерения остаточного электросопротивления нестехиометрических карбидов ниобия  $\text{NbC}_y$  [143, 150] и титана  $\text{TiC}_y$  [143, 151] показали, что сопротивление кристаллов со структурными вакансиями значительно выше, чем сопротивление стехиометрических карбидов. Уменьшение содержания углерода в карбиде ванадия  $\text{VC}_y$  также сопровождается ростом электросопротивления [22, 23, 145]. Это подтверждает правомерность рассмотрения структурных вакансий как дефектов, вызывающих дополнительное рассеяние электронов.

Заметим, что почти все работы по изучению электросопротивления нестехиометрических карбидов как функции содержания углерода или углеродных вакансий были выполнены без учета структурного (неупорядоченного или упорядоченного) состояния этих карбидов. В некоторых случаях, судя по условиям синтеза, изученные нестехиометрические карбиды были неупорядоченными. В целом анализ наиболее надежных литературных данных показывает, что увеличение концентрации вакансий в неупорядоченных нестехиометрических соединениях  $\text{MX}_y$  сопровождается ростом удельного электросопротивления  $\rho$  (рис. 11.31), которое достигает максимального значения при  $0,2 < 1 - y \leq 0,3$ .

Имеется очень немного работ по теоретическому обсуждению зависимости электросопротивления от упорядочения атомов. Одной из них является исследование влияния частичного дальнего и ближнего порядка на электросопротивление сплавов

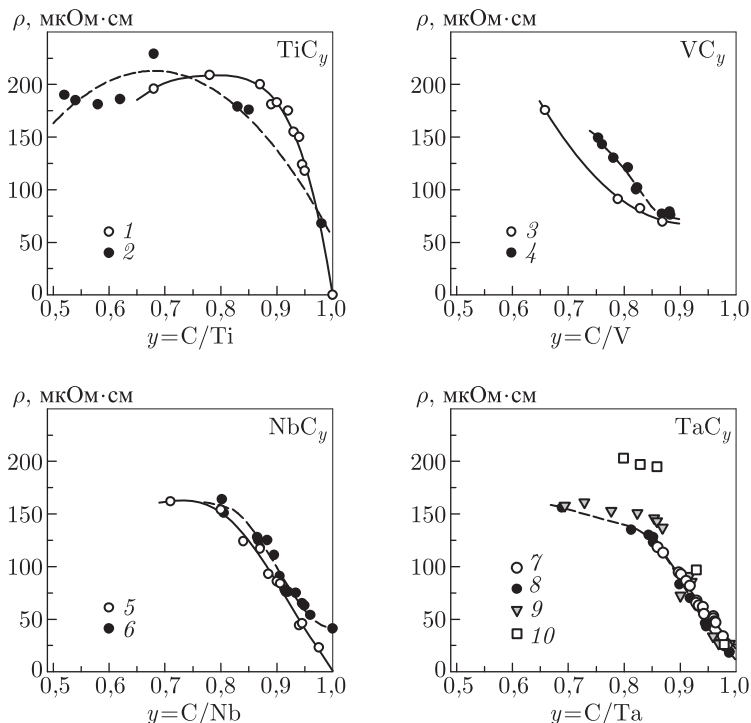


Рис. 11.31. Изотермы удельного электросопротивления  $\rho(y, T)$  в области гомогенности неупорядоченных кубических карбидов  $\text{MC}_y$  при температуре 0 и 300 К.  $\text{TiC}_y$ : 1 —  $\rho(y, 0)$  [142, 151], 2 —  $\rho(y, 300)$  [144];  $\text{VC}_y$ : 3 —  $\rho(y, 300)$  [22, 23], 4 —  $\rho(y, 300)$  [145];  $\text{NbC}_y$ : 5 —  $\rho(y, 0)$  [143], 6 —  $\rho(y, 300)$  [145];  $\text{TaC}_y$ : 7 —  $\rho(y, 300)$  [146], 8 —  $\rho(y, 300)$  [145], 9 —  $\rho(y, 300)$  [147], 10 —  $\rho(y, 300)$  [149]. Измерения [143, 151] выполнены на монокристаллах карбидов  $\text{TiC}_y$  и  $\text{NbC}_y$ , в работах [22, 23, 144]  $\rho$  измерено на спеченных образцах  $\text{TiC}_y$  и  $\text{VC}_y$  с пористостью менее 1%; беспористые образцы карбидов  $\text{VC}_y$ ,  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$  получены [145] карбидизацией металлических волокон в метане  $\text{CH}_4$ . Завышенные значения  $\rho$  карбидов  $\text{TaC}_y$  с  $y > 0,85$ , найденные в работе [149], обусловлены, по-видимому, большой (до 28 %) пористостью изученных образцов

замещения [152]. Авторы работы [152] установили аналитическую зависимость между сопротивлением и параметрами ближнего и дальнего порядка в сплавах с ГЦК решеткой. Одним из основных результатов [152] является вывод о том, что ближний и дальний порядок могут одинаково влиять на электросопротивление. Вместе с тем нужно иметь в виду, что эти результаты получены для сплавов, а не для нестехиометрических соединений.

Влияние упорядочения на электросопротивление нестехиометрических соединений изучали экспериментально немногие авторы, но результаты этих работ отличаются, как правило, высокой точностью и надежностью.

В нестехиометрических соединениях со структурой  $B1$  все атомы металла, являющиеся ближайшими соседями, располагаются в плоскостях  $(1\ 1\ 1)_{B1}$  или в эквивалентных плоскостях  $(\bar{1}\ 1\ 1)_{B1}$ ,  $(1\ \bar{1}\ 1)_{B1}$  и  $(1\ 1\ \bar{1})_{B1}$  и создают в них плотную гексагональную упаковку. Это позволяет полагать, что в таких соединениях электроны проводимости распределены по объему кристалла неравномерно и образуют

максимумы плотности пространственного распределения вблизи плотноупакованных металлических плоскостей [1]. Поскольку в рассматриваемых соединениях в направлении  $[1\ 1\ 1]_{B1}$  и в эквивалентных направлениях последовательно чередуются металлические и неметаллические атомные плоскости, то электроны проводимости распространяются в пределах некоторой пространственной сетки, образованной плотноупакованными металлическими плоскостями. Неметаллические плоскости в зависимости от состава соединения  $MX_y$  могут быть комплекты (не содержат структурных вакансий) или дефектны (наряду с атомами неметалла содержат структурные вакансии, т. е. незанятые узлы). Анализ результатов исследования электросопротивления и других электрокинетических свойств, свидетельствующих о сильном рассеянии электронов на вакансиях, позволяет считать, что длина свободного пробега электронов вдоль металлических плоскостей зависит от того, к каким неметаллическим плоскостям (комплектным или дефектным) примыкают металлические атомные плоскости. Авторы работы [1] предположили, что длина свободного пробега электронов проводимости больше, когда металлическая плоскость соседствует с комплектными неметаллическими плоскостями, и меньше в противоположном случае. Это дает возможность обсуждать влияние упорядочения на электрокинетические свойства нестехиометрических соединений в модели [1] двумерного распределения электронов проводимости.

В параграфе 5.4 показано, что упорядочение в сильно нестехиометрических соединениях внедрения приводит к такому перераспределению неметаллических атомов и структурных вакансий, при котором в решетке возникают чередующиеся определенным образом комплекты и упорядоченные дефектные неметаллические атомные плоскости. В неупорядоченных нестехиометрических соединениях все неметаллические атомные плоскости дефектны. С учетом различия упорядоченных и неупорядоченных нестехиометрических соединений из модели двумерного распределения электронов следует, что при прочих равных условиях удельное электросопротивление  $\rho$  упорядоченного нестехиометрического соединения должно быть меньше, чем  $\rho$  неупорядоченного соединения. Это подтверждается экспериментальными данными.

Наиболее подробно изучено влияние упорядочения на электросопротивление нестехиометрических карбидов титана  $TiC_y$  и ванадия  $VC_y$ . Детальное обобщенное описание эффектов нестехиометрии и упорядочения на электрических свойствах карбидов титана и ванадия можно найти в монографии В. Н. Липатникова и А. И. Гусева [153].

Авторы работ [144, 154] изучили зависимости сопротивления карбида  $TiC_y$  ( $0,5 \leq y \leq 0,98$ ) от температуры, состава и распределения углеродных вакансий. Образцы были получены горячим прессованием порошковых смесей карбида  $TiC_{0,98}$  и металлического титана и имели пористость менее 1 %. Все синтезированные образцы были гомогенны и содержали только неупорядоченную кубическую фазу  $TiC_y$ . Для достижения упорядоченного состояния синтезированные образцы были отожжены в течение 340 часов с постепенным понижением температуры от 1070 до 770 К; дальнейшее снижение температуры до 300 К проводили со скоростью  $1\text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Структурное состояние образцов карбида титана до и после отжига, а также после измерения электросопротивления контролировали рентгеновским дифракционным методом в режиме пошагового сканирования. Сопротивление измеряли в интервале температур от 300 до 1200 К с шагом 1 К на образцах карбида  $TiC_y$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях; при измерении средняя скорость нагрева и охлаждения была такой же, как при отжиге, т. е.  $1\text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Температурные зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  образцов нестехиометрического карбида титана  $TiC_y$ , изученных Липатниковым, Гусевым и соавторами [144, 154], частично показаны на рис. 11.32 и 11.33.

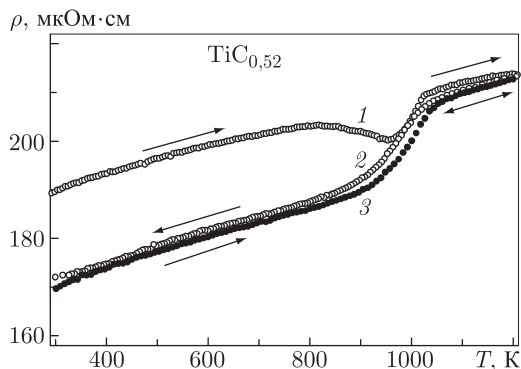


Рис. 11.32. Влияние упорядочения на удельное электросопротивление  $\rho$  нестехиометрического карбида  $\text{TiC}_{0.52}$  [144, 154]: 1 — зависимость  $\rho(T)$  неупорядоченного карбида  $\text{TiC}_{0.52}$  при нагреве и неравновесный переход беспорядок  $\rightarrow$  порядок; 2 — изменение  $\rho$  при охлаждении и равновесный переход беспорядок  $\leftrightarrow$  порядок; 3 — изменение  $\rho$  при нагреве упорядоченного карбида  $\text{TiC}_{0.52}$

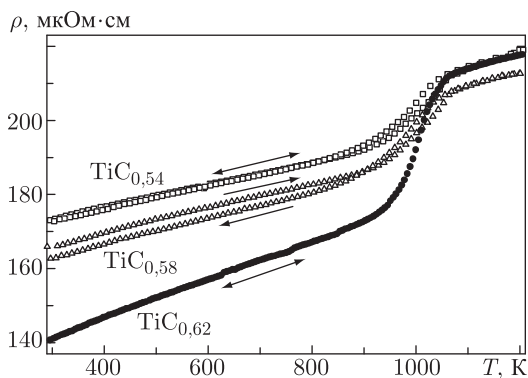


Рис. 11.33. Обратимое изменение электросопротивления упорядоченных карбидов  $\text{TiC}_{0.54}$ ,  $\text{TiC}_{0.58}$  и  $\text{TiC}_{0.62}$  при нагреве, переходе порядок  $\leftrightarrow$  беспорядок и охлаждении [144]

Измерение электросопротивления неупорядоченного карбида  $\text{TiC}_{0.52}$  обнаружило, что рост температуры до  $\sim 800$  К сопровождается обычным увеличением  $\rho$  вследствие рассеяния носителей тока на фононах. При  $T \approx 815$  К наблюдается аномальное понижение  $\rho$ , а при  $T > 960$  К — сначала быстрое (до  $\sim 1030$  К), а затем медленное возрастание электросопротивления (рис. 11.32, кривая 1). При охлаждении электросопротивление понижается (рис. 11.32, кривая 2), причем в области  $900\text{--}1020$  К это понижение происходит скачком. Последующий нагрев упорядоченного карбида  $\text{TiC}_{0.52}$  приводит к изменению  $\rho$  по кривой 3, подобной кривой 2 (рис. 11.32).

Полученные зависимости  $\rho(T)$  характерны для необратимого перехода из неупорядоченного неравновесного в упорядоченное равновесное состояние с последующим разупорядочением при  $T > 960$  К (рис. 11.32, кривая 1) и для равновесного обратимого перехода беспорядок–порядок (рис. 11.32, кривые 2 и 3). В области перехода наблюдается гистерезис сопротивления. Образование упорядоченной фазы типа  $\text{Ti}_2\text{C}$  в образце  $\text{TiC}_{0.52}$  при измерении  $\rho$  подтверждается появлением в его дифракционном



спектре такого же набора сверхструктурных отражений, как после длительного отжига образца  $\text{TiC}_{0,52}$ .

На рис. 11.33 показаны температурные зависимости электросопротивления, измеренные на карбидах  $\text{TiC}_{0,54}$ ,  $\text{TiC}_{0,58}$  и  $\text{TiC}_{0,62}$ , упорядоченных с помощью предварительного отжига. При температуре  $940 < T < 1060$  К на зависимостях  $\rho(T)$  наблюдаются скачкообразное изменение и гистерезис электросопротивления, связанные с обратимым переходом порядок–беспорядок. Наличие гистерезиса указывает на близость переходов  $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{C}$  и  $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$  к первому роду. Вывод о первом роде перехода  $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{C}$  сделан также в работе [155], хотя по симметричным соображениям [156, 157] это превращение удовлетворяет критерию Ландау для фазовых переходов второго рода. Все это с учетом данных Липатникова и Гусева [156] по изменению теплоемкости в окрестности температуры перехода  $T_{tr}$  позволяет рассматривать обратимое превращение порядок–беспорядок  $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{C}$  как слабый фазовый переход первого рода с малой скрытой теплотой превращения.

На зависимости  $\rho(T)$  отожженного карбида  $\text{TiC}_{0,68}$  наблюдается только очень слабый гистерезис  $\rho$  при 770–880 К и явное увеличение коэффициента  $\partial\rho/\partial T$  при  $T \approx 940$  К. Можно полагать, что в результате длительного отжига в карбиде  $\text{TiC}_{0,68}$  удалось достичь очень малой степени упорядочения, поскольку по составу этот карбид находится вблизи или на границе области гомогенности упорядоченной фазы  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ . На зависимости  $\rho(T)$  отожженного карбида  $\text{TiC}_{0,83}$  при  $T \approx 1040$  К наблюдается излом, обусловленный скачкообразным ростом величины  $\partial\rho/\partial T$  от 0,024 до 0,030 мкОм·см·К<sup>-1</sup>. Отмеченный очень слабый эффект является, по-видимому, следствием начальной стадии формирования порядка в результате отжига карбида  $\text{TiC}_{0,83}$ . Электросопротивление отожженных карбидов  $\text{TiC}_{0,85}$  и  $\text{TiC}_{0,98}$  при нагреве и охлаждении изменяется без каких-либо особенностей.

На рис. 11.34 показана зависимость удельного электросопротивления от состава

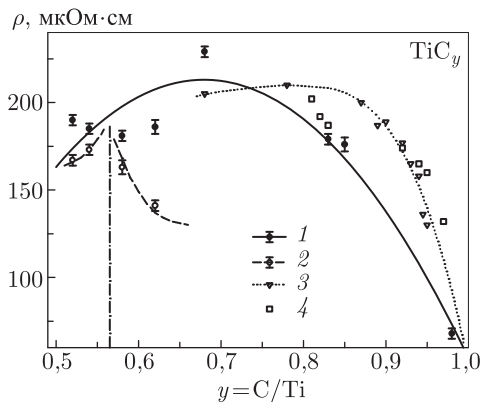


Рис. 11.34. Зависимость электросопротивления  $\rho$  от состава карбида титана  $\text{TiC}_y$  при 300 К в неупорядоченном (1) и упорядоченном (2) состояниях; 3 и 4 — сопротивление неупорядоченного карбида  $\text{TiC}_y$  при 300 К по данным [143] и [142], соответственно. Штрих-пунктир — положение границы между упорядоченными фазами  $\text{Ti}_2\text{C}$  и  $\text{Ti}_3\text{C}_2$

карбида  $\text{TiC}_y$  при 300 К. С уменьшением концентрации структурных вакансий и ростом содержания углерода  $y$  от 0,52 до 0,98 удельное электросопротивление неупорядоченного карбида  $\text{TiC}_y$  сначала растет, проходит через максимум при  $y = 0,68$  и затем понижается.

Упорядоченные карбиды имеют меньшее удельное электросопротивление, чем неупорядоченные карбиды того же состава. На зависимости  $\rho(y, 300)$  упорядоченного карбида  $\text{TiC}_y$  можно выделить два участка, соответствующие областям существования упорядоченных фаз  $\text{Ti}_2\text{C}$  и  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ . На каждом из участков при изменении  $y$  электросопротивление  $\rho(y, 300)$  стремится к некоторому минимальному значению, соответствующему стехиометрическому составу упорядоченной фазы. Так, в области гомогенности фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$  электросопротивление  $\rho(y, 300)$  уменьшается, когда  $y \rightarrow 0,5$ , а в области гомогенности фазы  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  электросопротивление  $\rho(y, 300)$  снижается, когда  $y$  меняется от значения, соответствующего нижней границе области гомогенности ( $y \approx 0,58$ ), до  $y = 2/3$  (рис. 11.34). Судя по зависимости  $\rho(y, 300)$  для упорядоченных фаз карбида титана, границе между областью гомогенности фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$  и двухфазной областью ( $\text{Ti}_2\text{C} + \text{Ti}_3\text{C}_2$ ) соответствует  $y \approx 0,58\text{--}0,59$ .

Найденная зависимость  $\rho(y, 300)$  неупорядоченного карбида  $\text{TiC}_y$  неплохо согласуется с литературными данными. Для сравнения на рис. 11.34 показаны зависимости  $\rho(y, 300)$ , измеренные [142, 143] на неупорядоченных монокристаллах карбида титана разного состава.

Температурный коэффициент сопротивления  $\partial\rho/\partial T$  невелик и уменьшается от  $0,05$  до  $0,03$  мкОм·см·К<sup>-1</sup> при переходе от  $\text{TiC}_{0,52}$  к  $\text{TiC}_{0,62}$ , а затем растет до  $0,06$  мкОм·см·К<sup>-1</sup> для  $\text{TiC}_{0,98}$ . С учетом величины  $\partial\rho/\partial T$  концентрационная зависимость остаточного (при  $T = 4,2$  К) сопротивления  $\rho_{\text{res}}(y)$  неупорядоченного карбида  $\text{TiC}_y$  (рис. 11.35, кривая 1) подобна зависимости  $\rho(y, 300)$ . Проводимость в нестехиометрическом карбиде титана имеет преимущественно электронный характер и ее изменение с содержанием углеродных вакансий указывает на зависимость концентрации носителей от содержания структурных вакансий и рассеяния электронов на них. В этом случае для описания остаточного электросопротивления неупорядоченного карбида  $\text{TiC}_y$  можно применить модифицированное правило Нордгейма, учитывающее атомно-вакансионное и электрон-вакансионное взаимодействие, в виде  $\rho_{\text{res}}(y) = Ay(1 - y)/n(y)$ , где  $A$  — коэффициент пропорциональности,  $n$  — концентрация

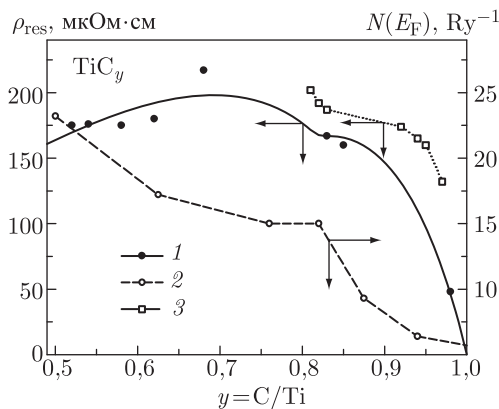


Рис. 11.35. Остаточное электросопротивление  $\rho_{\text{res}}(y)$  (1) и плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  (2) как функции состава неупорядоченного карбида титана  $\text{TiC}_y$ . Кривая 1 рассчитана методом наименьших квадратов на основе экспериментальных данных с учетом функций (11.23) и (11.24); кривая 2 построена по данным [114]. Для сравнения показана зависимость (3) сопротивления от состава неупорядоченного карбида  $\text{TiC}_y$ , измеренная на монокристаллических образцах при 300 К [142]

носителей тока (электронов проводимости). В первом приближении концентрация носителей тока  $n$  пропорциональна  $[N(E_F)]^3$ , где  $N(E_F)$  — плотность электронных состояний на уровне Ферми. Отсюда следует, что зависимость остаточного электро-сопротивления от состава неупорядоченного карбида  $TiC_y$  имеет вид

$$\rho_{\text{res}}(y) \sim Ay(1-y)/[N(E_F)(y)]^3. \quad (11.23)$$

Расчет электронной структуры нестехиометрического карбида титана, выполненный методом Корринги–Кона–Ростокера в приближении когерентного потенциала (KKR-CPA) [137], показал, что с увеличением концентрации вакансий  $(1-y)$  от 0 до 0,5 энергия Ферми  $E_F$  понижается от 0,69 до 0,66 Ry (от 9,4 до 9,0 эВ), а плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  в расчете на одну элементарную ячейку увеличивается от 5,7 до 23,2 Ry<sup>-1</sup> (или в расчете на одну формульную единицу от 0,105 до 0,426 эВ<sup>-1</sup>). На зависимости  $N(E_F)$  от относительного содержания углерода  $y$  в карбиде  $TiC_y$  в точке  $y = 0,82$  наблюдается особенность, обуславливающая наличие практически линейного участка (рис. 11.35, кривая 2). Этот участок с  $N(E_F) \approx 15 - 17 \text{ Ry}^{-1}$  (0,276–0,313 эВ<sup>-1</sup> форм.ед.<sup>-1</sup>) соответствует области составов  $TiC_{0,625}$ – $TiC_{0,82}$ . Рост концентрации вакансий сопровождается сглаживанием всех острых пиков в плотности состояний (особенно ниже  $E_F$ ), уменьшением степени заполнения низкоэнергетической подполосы Ti–C взаимодействий и увеличением степени заполнения высокоэнергетической подполосы проводимости, имеющей преимущественно металлический характер. Зависимость  $N(E_F)$  карбида  $TiC_y$  от  $y$  с учетом особенности при  $y = 0,82$  можно описать простым выражением

$$N(E_F) = c + \alpha y + \beta(y - 0,82)^{2/3}, \quad (11.24)$$

где  $c$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  — подгоночные параметры.

Минимизация остаточного сопротивления  $\rho_{\text{res}}(y)$  функцией (11.23) с учетом зависимости (11.24) и величины  $N(E_F) = 0,105 \text{ эВ}^{-1}$  форм. ед.<sup>-1</sup> для стехиометрического карбида  $TiC_{1,00}$  дала следующие значения:  $A = 3,006$ ,  $c = 0,248$ ,  $\alpha = -0,132$ ,  $\beta = -0,033$ . Сплошная кривая 1 на рис. 11.35 представляет собой зависимость остаточного сопротивления неупорядоченного карбида  $TiC_y$  от  $y$ , построенную методом наименьших квадратов по экспериментальным данным. При  $y = 0,82$  на зависимости  $\rho_{\text{res}}(y)$  наблюдается излом, связанный с аналогичной особенностью плотности электронных состояний. Для сравнения на рис. 11.35 (кривая 3) показано сопротивление неупорядоченного карбида  $TiC_y$  при 300 К, измеренное на монокристаллических образцах [142]. Явно наблюдаемый излом зависимости  $\rho(y, 300)$  при  $y \approx 0,82$ – $0,83$  в работе [142] не был объяснен, так как форма и характер изменения электронно-энергетического спектра карбида титана  $TiC_y$  в зависимости от содержания углеродных вакансий не были известны.

Изучение структуры и электросопротивления карбида титана  $TiC_y$  ( $0,5 < y \leq 0,98$ ) в работах [144, 154] показало, что упорядочение  $TiC_y$  с образованием кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) и тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) сверхструктур  $Ti_2C$  и ромбической (пр. гр.  $C222_1$ ) сверхструктуры  $Ti_3C_2$  происходит при температуре 970–1000 К и сопровождается понижением сопротивления. Полученные результаты согласуются с фазовой диаграммой системы Ti–C, предложенной в работе [47] и учитывающей упорядочение нестехиометрического карбида титана  $TiC_y$ .

Электросопротивление нестехиометрических карбидов  $TiC_{0,51}$ – $TiC_{0,65}$  с высоким (до 1 вес. %) содержанием примесного кислорода измеряли В. А. Власов и соавторы [155]. Измерения проводили при температуре от 300 до 1350 К; показания при каждой температуре снимали после того, как образец приходил в равновесное состояние. Средняя скорость нагрева составляла  $2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ . При нагреве закаленных образцов

карбида титана до температуры 820–870 К наблюдали падение электросопротивления вследствие установления дальнего порядка, равновесного при данной температуре. Дальнейший нагрев приводил к разупорядочению углеродной подрешетки и, вследствие этого, к увеличению электросопротивления.

Изменение  $\rho$  при упорядочении карбида  $\text{TiC}_{0,55}$  исследовал также А. Н. Емельянов [158]. Карбид титана  $\text{TiC}_{0,55}$  был получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с последующим горячим прессованием. Общее количество примесей не превышало 0,05 вес. %. Удельное электросопротивление измеряли в температурном интервале 300–1500 К. Согласно работе [158] температура перехода порядок–беспорядок для карбида  $\text{TiC}_{0,55}$  составляет  $\sim 1000$  К, что удовлетворительно согласуется с данными [144, 154, 155] и с результатами расчетов А. И. Гусева и А. А. Ремпеля [47]. Общим недостатком работ [155, 158] является отсутствие структурной аттестации изученных образцов нестехиометрического карбида  $\text{TiC}_y$ .

Н. Лоренцелли и соавторы [159] измерили удельное электросопротивление неупорядоченного и упорядоченного карбида  $\text{TiC}_{0,625}$  в области температур 1,6–300 К. Карбид  $\text{TiC}_{0,625}$  в неупорядоченном состоянии был получен в результате отжига синтезированного образца при 1270 К и последующей закалки до 300 К. Упорядоченный карбид был получен в результате 4-часового отжига при 1070 К, последующего охлаждения в течение 10 суток до 1020 К и отжига при 1020 К в течение 4 суток. В работе [159] тщательно изучена кристаллическая структура неупорядоченного и упорядоченного карбида; все термообработки и измерения проводили в хорошем вакууме  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па ( $1 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.), поэтому ее результаты достаточно надежны. Понижение электросопротивления  $\Delta\rho(y, 300)$  при упорядочении, найденное для карбида  $\text{TiC}_{0,625}$ , составляет  $\sim 20$  мкОм·см ( $\sim 10\%$ ); согласно работе [144] для  $\text{TiC}_{0,62}$  величина  $\Delta\rho(300) \approx 40$  мкОм·см ( $\sim 24\%$ ), что указывает на меньшую степень упорядочения, достигнутую в работе [159]. Температурный коэффициент электросопротивления  $\partial\rho/\partial T$  в интервале от 100 до 300 К для упорядоченного карбида титана в 1,8 раза больше, чем для неупорядоченного карбида.

Авторы работы [160] при комнатной температуре измерили электросопротивление синтезированных неупорядоченных карбидов титана  $\text{TiC}_{0,52}$ ,  $\text{TiC}_{0,62}$ ,  $\text{TiC}_{0,71}$  и тех же карбидов, отожженных при температуре ниже 1000 К для достижения упорядоченного состояния. Электросопротивление отожженных карбидов  $\text{TiC}_{0,52}$  и  $\text{TiC}_{0,62}$  снизилось на  $\sim 7$  и  $\sim 21\%$ , соответственно, а сопротивление карбида  $\text{TiC}_{0,71}$  не изменилось.

Измерения электросопротивления синтезированных неупорядоченных и предварительно отожженных при  $T < 1170$  К карбидов циркония  $\text{ZrC}_{0,63}$  и  $\text{ZrC}_{0,70}$  были выполнены в работе [160] при температуре 300 К. Каких-либо изменений сопротивления, вызванных отжигом, обнаружить не удалось. Однако ранее японские авторы работы [161] при исследовании температурной зависимости электросопротивления карбида циркония  $\text{ZrC}_{0,70}$  в условиях медленного нагрева и охлаждения (скорость изменения температуры не превышала  $2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) в области температур 1333–1353 К зафиксировали скачок  $\rho$  (рис. 11.36). Наблюдаемый [161] скачок  $\rho$  соответствует происходящему при охлаждении переходу из высокотемпературного неупорядоченного состояния в низкотемпературное упорядоченное состояние; упорядоченная фаза  $\text{Zr}_4\text{C}_3$  имеет кубическую структуру с удвоенным периодом решетки

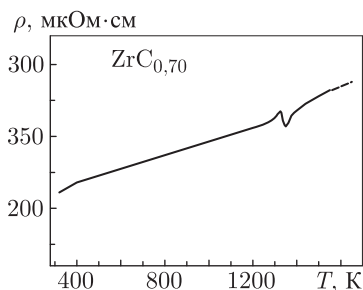


Рис. 11.36. Температурная зависимость удельного электросопротивления нестехиометрического карбида циркония  $\text{ZrC}_{0,70}$  [161]

$a = 2a_{B1}$  (по сравнению с неупорядоченным карбидом  $ZrC_{0,70}$ , имеющим структуру  $B1$ ). Вывод авторов [161] о типе и симметрии сверхструктуры упорядоченного карбида циркония сомнителен. Интересно, что на температурной зависимости сопротивления карбида  $ZrC_{0,51}$  [161] никаких особенностей, указывающих на упорядочение, не наблюдалось. Между тем по данным структурных исследований (см. п. 3.5.1) в карбиде циркония  $ZrC_y$  с  $y \approx 0,55-0,65$  образуется упорядоченная фаза  $Zr_2C \equiv ZrC_{0,50}$ .

Уменьшение электросопротивления на 5–10% при переходе беспорядок–порядок  $VC_{0,833} \rightarrow V_6C_5$  и увеличение  $\rho$  при разупорядочении карбида ванадия (рис. 11.37) обнаружили Л.В. Шаклетте и В.С. Вильямс [162]. Наличие гистерезиса на зависимости  $\rho(T)$  говорит о том, что упорядочение  $VC_{0,833} \rightarrow V_6C_5$  является фазовым переходом первого рода. Поведение сопротивления вблизи температуры перехода  $VC_{0,875} \leftrightarrow V_8C_7$  (рис. 11.38) аналогично таковому при переходе  $VC_{0,833} \leftrightarrow V_6C_5$ .

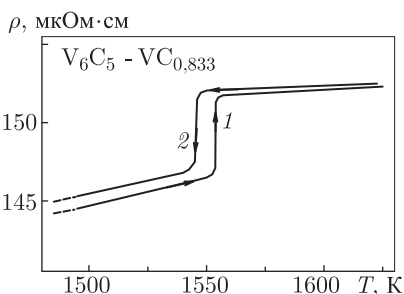


Рис. 11.37. Изменение удельного электросопротивления  $\rho$  хорошо отожженного образца карбида  $V_6C_5$  при нагреве (1) и охлаждении (2) со скоростью  $0,5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$  [162]

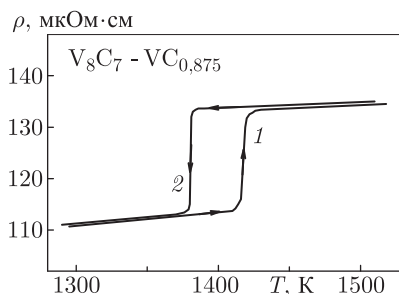


Рис. 11.38. Температурные зависимости электросопротивления  $\rho$  упорядоченного карбида ванадия  $V_8C_7$  при медленном нагреве (1) и охлаждении (2) в области превращения  $VC_{0,875} \leftrightarrow V_8C_7$  [162]

Как и в случае  $V_6C_5$ , на температурной зависимости сопротивления наблюдается гистерезис, указывающий на первый род фазового перехода  $VC_{0,875} \leftrightarrow V_8C_7$ , однако ширина гистерезиса составляет около 25 K и примерно в 3 раза больше, чем для перехода  $VC_{0,833} \leftrightarrow V_6C_5$ .

Изучение кинетических свойств карбида ванадия с различным содержанием структурных вакансий позволило авторам [162] сделать вывод о том, что упорядоченная фаза  $V_8C_7$  образуется даже в том случае, если состав карбида ванадия близок к  $VC_{0,833}$ . Это означает, что фаза  $V_8C_7$  имеет меньшую свободную энергию, чем упорядоченная фаза  $V_6C_5$ . Такое предположение подтверждается результатами измерения энтальпий (теплот) соответствующих фазовых переходов [163]: при переходе  $VC_{0,833} \rightarrow V_6C_5$  выделяется теплота  $\Delta H_{tr} = (-1,45 \pm 0,7) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а при переходе  $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$  выделяется несколько большая теплота  $\Delta H_{tr} = (-1,54 \pm 0,6) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Такое же соотношение между скрытыми теплотами фазовых превращений в карбиде ванадия установили авторы работ [12, 22, 23, 164]: для переходов  $VC_{0,833} \rightarrow V_6C_5$  и  $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$  величины  $\Delta H_{tr}$  равны  $-1,37$  и  $-2,35 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , соответственно.

Представляют интерес результаты, полученные группой японских авторов [151] при измерении электросопротивления на отожженных монокристаллах карбида ванадия  $VC_y$  ( $0,75 \leq y \leq 0,88$ ). Измерения проводили в интервале температур от 4,2

до 300 К. На зависимости электросопротивления  $\rho(T = 4,2 \text{ К})$  от состава карбида  $\text{VC}_y$  (рис. 11.39) отчетливо видны минимумы  $\rho$ , соответствующие стехиометрическим

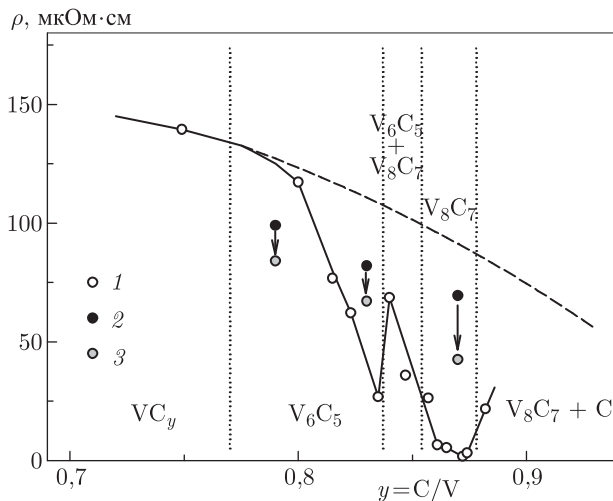


Рис. 11.39. Влияние упорядочения на электросопротивление  $\rho$  карбида ванадия  $\text{VC}_y$ : 1 — электросопротивление отожженного карбида при температуре 4,2 К [151]; 2 — электросопротивление неупорядоченного карбида при 300 К [22, 23]; 3 — электросопротивление отожженного упорядоченного карбида при 300 К [22, 23]. Пунктиром показаны зависимости электросопротивления от состава неупорядоченного карбида ванадия  $\text{VC}_y$  при 300 К данным [22, 23, 151]. В области гомогенности кубического карбида  $\text{VC}_y$  выделены области существования упорядоченных фаз  $\text{V}_6\text{C}_5$  и  $\text{V}_8\text{C}_7$ . Стрелками показано изменение электросопротивления карбида  $\text{VC}_y$  после упорядочивающего отжига. В работе [151] измерения выполнены на монокристаллических образцах  $\text{VC}_y$ , в работах [22, 23] для измерений использованы образцы карбида ванадия, полученные горячим прессованием, с пористостью менее 1%

составам упорядоченных фаз  $\text{V}_6\text{C}_5 \equiv \text{VC}_{0,833}$  и  $\text{V}_8\text{C}_7 \equiv \text{VC}_{0,875}$ . Для сравнения на этом же рис. 11.39 показано сопротивление карбидов  $\text{VC}_{0,79}$ ,  $\text{VC}_{0,83}$  и  $\text{VC}_{0,87}$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях при температуре 300 К [22, 23]. Хорошо видно, что в результате отжига и вызванного им упорядочения сопротивление карбидов заметно уменьшается. Меньшая величина сопротивления неупорядоченных карбидов ванадия, измеренная [22, 23], может быть следствием того, что в этих карбидах имеется некоторый дальний порядок. Действительно, получить полностью неупорядоченный карбид ванадия с помощью закалки от высокой температуры довольно трудно. В особенности это относится к фазе  $\text{V}_8\text{C}_7$ : даже при закалке карбида  $\text{VC}_{0,875}$  от температуры 1400 К с большой скоростью охлаждения на дифракционной картине закаленного карбида сохраняются слабые сверхструктурные отражения.

На рис. 11.40 показаны политермы электросопротивления закаленного неупорядоченного карбида ниобия  $\text{NbC}_{0,83}$  и частично упорядоченного карбида  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ , измеренные Л. Даем и В.С. Вильямсом [150]. Частично упорядоченный карбид ниобия имеет большой температурный коэффициент электросопротивления  $\partial\rho/\partial T$ . Ниже температуры перехода порядок–беспорядок электросопротивление  $\rho$  упорядоченного карбида меньше, чем  $\rho$  неупорядоченного карбида  $\text{NbC}_{0,83}$ . Заметим, что наблюдаемая [150] зависимость  $\rho(T)$  упорядоченного карбида  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  характерна для соединений с температурами перехода в сверхпроводящее состояние около 10 К.



Изучение зависимости электросопротивления от состава карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  [165] при температуре 300 К обнаружило аномальное понижение  $\rho$  в области  $\text{NbC}_{0,83}$ – $\text{NbC}_{0,87}$ . Авторы работы [165] предположили, что этот эффект может быть следствием упорядочения в подрешетке углерода, однако структуру нестехиометрического карбида не изучали.

Влияние нестехиометрии на электропроводность неупорядоченного монооксида титана  $\text{TiO}_y$  детально изучено А. А. Валеевой, А. А. Ремпелем и А. И. Гусевым [166, 167].

Свойства  $\text{TiO}_y$  вообще изучены мало. Причины этого следующие. Монооксид  $\text{TiO}_y$  сложно синтезировать, так как уже при 700–800 К он имеет нестабильный состав и даже при контролируемом парциальном давлении кислорода может диспропорционировать с образованием  $\text{Ti}_2\text{O}$  ( $\text{TiO}_{0,50}$ ) или  $\text{Ti}_3\text{O}_2$  ( $\text{TiO}_{0,67}$ ) и кубического оксида или же кубического оксида и  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ( $\text{TiO}_{1,50}$ ), а также других фаз гомологического ряда  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n$  — целое, от 2 до 10). Неупорядоченное состояние монооксида титана термодинамически стабильно при  $T > 1500$  К, а при температуре ниже 1500 К в разных концентрационных и температурных интервалах образуются упорядоченные фазы разного типа с различной симметрией. Однако неупорядоченное состояние монооксида  $\text{TiO}_y$  легко сохраняется в результате закалки от  $T > 1500$  К и может существовать при комнатной температуре сколь угодно долго как метастабильно устойчивое состояние. При температурах  $\sim 700$ ,  $\sim 1000$ ,  $\sim 1100$  К в  $\text{TiO}_y$  происходят фазовые превращения, связанные с образованием сверхструктур. Тип и симметрия сверхструктур зависят от реального исходного состава монооксида титана. Достоверно установлено и неоднократно экспериментально подтверждено существование моноклинной (пр. гр.  $C2/m(A12m/1)$ ) сверхструктуры  $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\blacksquare$  [33, 168–173]. Удовлетворительно описана также структура упорядоченной тетрагональной фазы  $\text{Ti}_4\blacksquare\text{O}_5$ , соответствующей монооксиду с номинальным составом  $\text{TiO}_{1,25}$  [168, 169, 172]. Что касается других упорядоченных фаз (орторомбические  $\text{TiO}_{0,7-0,9}$ ,  $\text{TiO}_{1,19}$ ,  $\text{Ti}_{2,5}\text{O}_3$  ( $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_6$ ) и кубическая  $\text{Ti}_{22,5}\text{O}_{22,5}$  ( $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\blacksquare$ )), то информация о них сводится к определению симметрии из микроскопических и дифракционных данных и к предположениям о возможной принадлежности этих фаз к одной из трех-четырех перечисляемых пространственных групп [170, 172]. Авторы работ [170, 172] рассматривают эти фазы как переходные от неупорядоченной кубической фазы  $\text{TiO}_y$  к упорядоченной моноклинной фазе  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ . А. И. Гусев [174] теоретически показал возможность существования упорядоченных орторомбических (пр. гр.  $Immm$ ) фаз  $\text{Ti}_3\text{O}_2\blacksquare$  и  $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$ .

При использовании обычных методов синтеза образцы  $\text{TiO}_y$  почти всегда двухфазны и содержат неупорядоченную и упорядоченную фазы. Для получения однофазных неупорядоченных образцов нужно применять специальную закалку. Температурные измерения электрокинетических и магнитных свойств  $\text{TiO}_y$ , проведенные в 60–70-е годы XX века, показали, что измерения начинали на образце одного химического и фазового состава, а после измерения химический и фазовый состав были уже другими. Это обусловило противоречивость результатов. Например, температурный коэффициент  $d\rho/dT$  удельного сопротивления  $\rho$  неупорядоченного монооксида  $\text{TiO}_y$  с  $y \approx 1$  в одних работах положителен [175–177], а в других отрицателен [178].

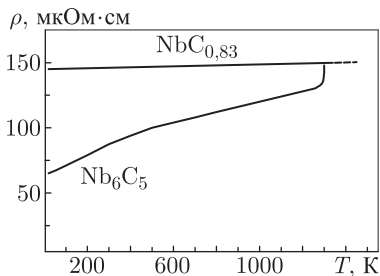


Рис. 11.40. Температурные зависимости электросопротивления  $\rho$  неупорядоченного карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  и частично упорядоченного карбида  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  [150]



Экспериментальный результат, в котором сходятся все авторы — отрицательный знак термо-ЭДС и коэффициента Холла монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y > 0,85$  [175–178].

Ненадежность и противоречивость экспериментальных данных обусловили появление большого числа работ по расчету электронной структуры  $\text{TiO}_y$ . Однако результаты расчетов, в том числе и первопринципных, также противоречивы. Согласно работам [179–183] в электронно-энергетическом спектре кубического монооксида титана  $\text{O}2p$ - и  $\text{Ti}3d$ -полосы разделены широкой (несколько эВ) запрещенной зоной. По мнению [183], наличие вакансий приводит к появлению в  $p$ - $d$ -щели локальных пиков электронной плотности (вакансионных пиков); это согласуется с выводами расчетов [184, 185] о наличии вакансионных состояний в незаполненных частях энергетического спектра  $\text{TiO}_y$  ниже уровня Ферми. Наличие щели шириной около 2 эВ в гипотетическом бездефектном монооксиде  $\text{TiO}_{1,0}$  подтверждают авторы работы [66], однако по их расчетам появление вакансий сопровождается возникновением вакансионных состояний только вблизи дна полосы проводимости и не уничтожает  $p$ - $d$  щель. Согласно расчету [186], между  $\text{O}2p$ - и  $\text{Ti}3d$ -полосами бездефектного монооксида  $\text{TiO}$  имеется щель шириной около 1,8 эВ, а в упорядоченном моноклинном монооксиде  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  ширина щели равна 1,2 эВ. Наличие запрещенной щели подтверждают экспериментальные исследования рентгеновских фотоэмиссионных спектров [66, 187], спектров тормозного излучения и ультрафиолетовых фотоэмиссионных спектров [66], оптической проводимости [188] неупорядоченного монооксида  $\text{TiO}_y$ .

По результатам другой группы расчетных работ [189–191] в электронном спектре  $\text{TiO}_y$  нет  $p$ - $d$ -щели. Теоретические выводы об отсутствии  $p$ - $d$  щели подтверждаются экспериментальными исследованиями рентгеновских эмиссионных спектров монооксида  $\text{TiO}_y$  с разным содержанием кислорода [192], результатами изучения рентгеновских фотоэлектронных и рентгеновских эмиссионных спектров [67] моноклинного упорядоченного монооксида  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  и бездефектного кубического монооксида  $\text{TiO}_{1,0}$ , полученного при высоком давлении.

Таким образом, экспериментальные и теоретические данные, имевшиеся в литературе вплоть до 2000 года, были противоречивы и было неясно даже, является ли монооксид титана металлом или полупроводником. Это послужило причиной для проведения авторами [166, 167] экспериментального исследования электропроводности нестехиометрического неупорядоченного монооксида титана  $\text{TiO}_y$  во всей области гомогенности кубической фазы со структурой  $B1$ .

Образцы нестехиометрического кубического монооксида титана  $\text{TiO}_y$  с разным содержанием кислорода ( $0,920 \leq y \leq 1,262$ ) были синтезированы твердофазным спеканием порошковых смесей металлического титана  $\text{Ti}$  и диоксида титана  $\text{TiO}_2$  в вакууме 0,001 Па при температуре 1770 К в течение 70 час с промежуточным перетиранием продуктов спекания через каждые 20 час. Для достижения неупорядоченного состояния синтезированные образцы отжигали в течение 3 час при температуре 1330 К в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления 0,0001 Па; затем ампулу с образцами сбрасывали в воду; скорость закалки составляла  $\sim 200 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ . На рентгенограммах закаленных образцов наблюдаются отражения только кубической неупорядоченной фазы  $\text{TiO}_y$  со структурой  $B1$  (в образцах с  $y \geq 1,112$ ) или отражения неупорядоченной  $\text{TiO}_y$  и моноклинной упорядоченной  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  фаз (в образцах с  $y \leq 1,087$ ).

Удельное сопротивление  $\rho$  измеряли 4-зондовым методом в интервале 77–300 К, сопротивление монооксидов  $\text{TiO}_{1,262}$ ,  $\text{TiO}_{1,087}$  и  $\text{TiO}_{0,920}$  было измерено также при 4,2 К. Для обеспечения надежного электрического контакта на контактные поверхности образцов наносили  $\text{In-Ga}$  пасту. Пористость  $P$  образцов составляла 11–25 %, поэтому при измерении электросопротивления вводили поправку на пористость по формуле  $\rho = \rho_{\text{изм}} (1 - 0,15P)$ .

Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  разного состава показаны на рис. 11.41. В изученном температурном

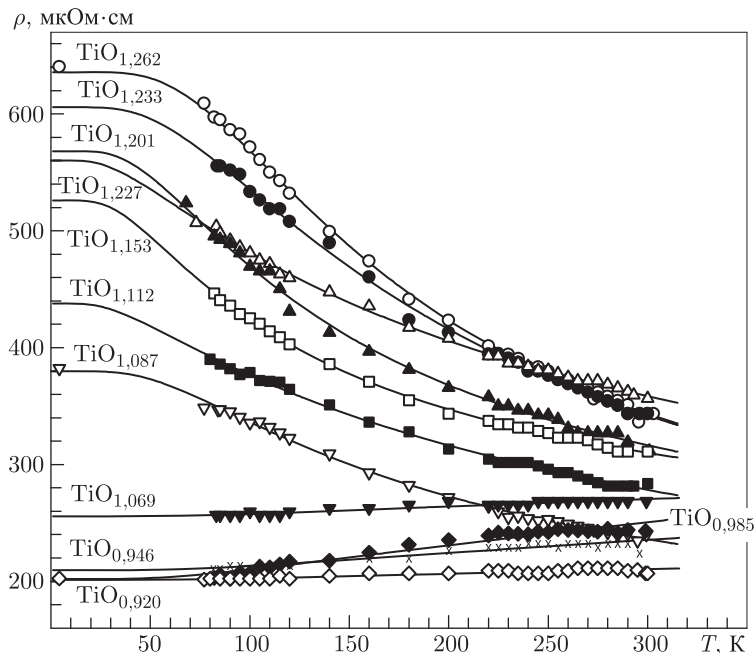


Рис. 11.41. Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  неупорядоченных кубических монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  с разным содержанием кислорода [166, 167]. Аппроксимация экспериментальных результатов функцией (11.27) для монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \leq 1,069$  и функцией (11.37) для монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1,087$  показана сплошными линиями

интервале при переходе от  $\text{TiO}_{0,920}$  к  $\text{TiO}_{1,262}$  сопротивление  $\rho$  увеличивается.

Сопротивление оксидов  $\text{TiO}_{1,069}$ ,  $\text{TiO}_{0,985}$ ,  $\text{TiO}_{0,946}$  и  $\text{TiO}_{0,920}$  с повышением температуры растет, хотя температурный коэффициент сопротивления невелик. В веществах с электронной проводимостью в области  $T < 300$  К температурная зависимость среднего времени свободного пробега  $\bar{\tau}$ , обусловленного рассеянием на фононах, неплохо описывается полуэмпирической функцией Блоха–Грюнрайзена:

$$\frac{1}{\bar{\tau}} = \frac{4\pi\lambda k_B \theta_D}{\hbar} \left( \frac{2T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/2T} \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x}, \quad (11.25)$$

где  $\lambda$  — константа электрон-фононного взаимодействия,  $\theta_D$  — характеристическая температура Дебая. В общем случае интеграл  $\int_0^{\theta_D/2T} (x^5 / \sinh^2 x) dx$  вычисляется как

$$\int_0^{\theta_D/2T} \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x} = -x^5 \coth x \Big|_0^{\theta_D/2T} + 5 \int_0^{\theta_D/2T} x^4 \coth x dx. \quad (11.26)$$

Поскольку удельное сопротивление  $\rho = m / ne^2 \bar{\tau}$  ( $m$  и  $n$  — масса и концентрация носителей), то с учетом (11.26) и остаточного сопротивления  $\rho(0)$  температурная

зависимость сопротивления имеет вид:

$$\begin{aligned}\rho(T) &= \rho(0) + \frac{4\pi m \lambda k_B \theta_D}{n e^2 \hbar} \left( \frac{2T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/2T} \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x} \equiv \\ &\equiv \rho(0) + \frac{4\pi m \lambda k_B \theta_D}{n e^2 \hbar} \left( \frac{2T}{\theta_D} \right)^5 \left[ - \left( \frac{\theta_D}{2T} \right)^5 \operatorname{cth} \left( \frac{\theta_D}{2T} \right) + 5 \int_0^{\theta_D/2T} x^4 \operatorname{cth} x dx \right]. \quad (11.27)\end{aligned}$$

В разных интервалах температур интеграл  $\int_0^{\theta_D/2T} (x^5 / \sinh^2 x) dx$  имеет разный вид. Для  $T < 80$  К и  $\theta_D \sim 400-500$  К величина  $\theta_D/2T > 3,14$ ; в этом случае интеграл  $\int_0^{\theta_D/2T} (x^5 / \sinh^2 x) dx$  вычисляется как

$$\begin{aligned}\int_0^{\theta_D/2T} \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x} &= x^5 (1 - \operatorname{cth} x) \Big|_0^{\theta_D/2T} + \\ &+ 10 \int_0^{\theta_D/2T} x^4 [\exp(-2x) + \exp(-4x) + \dots + \exp(-2nx)] dx. \quad (11.28)\end{aligned}$$

Поскольку

$$\int_0^x x^4 \exp(ax) = \exp(ax) \left[ \frac{x^4}{a} - \frac{4x^3}{a^2} + \frac{12x^2}{a^3} - \frac{24x}{a^4} + \frac{24}{a^5} \right] - \frac{24}{a^5},$$

то после преобразований выражение (11.28) с учетом пределов интегрирования приобретает вид

$$\begin{aligned}\int_0^{\theta_D/2T} \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x} &= x^5 (1 - \operatorname{cth} x) + 10 \left\{ \frac{3}{4} + \frac{3}{128} + \frac{1}{324} + \frac{3}{4096} + \dots + \frac{24}{a^5} - \right. \\ &- \exp(-2x) \left[ \frac{x^4}{2} + x^3 + \frac{3x^2}{2} + \frac{3x}{2} + \frac{3}{4} \right] - \exp(-4x) \left[ \frac{x^4}{4} + \frac{x^3}{4} + \frac{3x^2}{16} + \frac{3x}{32} + \frac{3}{128} \right] - \\ &- \exp(-6x) \left[ \frac{x^4}{6} + \frac{x^3}{9} + \frac{x^2}{18} + \frac{x}{54} + \frac{1}{324} \right] - \exp(-8x) \left[ \frac{x^4}{8} + \frac{x^3}{16} + \frac{3x^2}{128} + \frac{3x}{512} + \frac{3}{4096} \right] - \\ &- \dots - \exp(-2nx) \left[ \frac{x^4}{2n} + \frac{4x^3}{(2n)^2} + \frac{12x^2}{(2n)^3} + \frac{24x}{(2n)^4} + \frac{24}{(2n)^5} \right], \quad (11.29)\end{aligned}$$

где  $x = \theta_D/2T$ , причем  $\theta_D/2T > 3,14$ .

При  $T > 80$  К и  $\theta_D \sim 400-500$  К величина  $\theta_D/2T < 3,14$ , поэтому интеграл  $\int_0^{\theta_D/2T} x^4 \operatorname{cth} x dx$  находят как ряд:  $\int_0^{\theta_D/2T} x^4 \operatorname{cth} x dx = \sum_{k=0}^{\infty} 2^{2k} B_{2k} x^{4+2k} / [(4+2k)(2k)!]$ , где  $B_{2k}$  — числа Бернулли. С учетом этого

$$\int_0^x x^4 \operatorname{cth} x dx = \frac{x^4}{4} + \frac{x^6}{18} - \frac{x^8}{360} + \frac{x^{10}}{4725} - \frac{x^{12}}{56700} + \frac{x^{14}}{654885} - \dots \quad (11.30)$$

Подставляя (11.30) в (11.26), получаем

$$\int_0^x \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x} = -x^5 \operatorname{cth} x + 5 \left( \frac{x^4}{4} + \frac{x^6}{18} - \frac{x^8}{360} + \frac{x^{10}}{4725} - \frac{x^{12}}{56700} + \frac{x^{14}}{654885} - \dots \right), \quad (11.31)$$

где  $x = \theta_D/2T$ , причем  $\theta_D/2T < 3,14$ . После подстановки (11.31) в (11.27) и простых преобразований получим разложение формулы Блоха–Грюнайзена в ряд для случая, когда  $\theta_D/2T < 3,14$ :

$$\rho(T) = \rho(0) + \frac{4\pi m \lambda k_B \theta_D}{ne^2 \hbar} \left[ -\operatorname{cth} x + \right. \\ \left. + 5 \left( \frac{1}{4x} + \frac{x}{18} - \frac{x^3}{360} + \frac{x^5}{4725} - \frac{x^7}{56700} + \frac{x^9}{654885} - \dots \right) \right]_{x=\theta_D/2T}. \quad (11.32)$$

При аппроксимации температурной зависимости сопротивления монооксидов  $\text{TiO}_{1,069}$ ,  $\text{TiO}_{0,985}$ ,  $\text{TiO}_{0,946}$  и  $\text{TiO}_{0,920}$  формулами (11.27) и (11.29), когда  $\theta_D/2T > 3,14$ , разложение (11.29) ограничивали слагаемым с экспоненциальным множителем  $\exp(-8x)$ . В случае  $\theta_D/2T < 3,14$  при аппроксимации сопротивления этих же монооксидов в разложении (11.32) учитывали слагаемые с множителем до  $x^{13}$ .

Экспериментальные зависимости  $\rho(T)$  монооксидов  $\text{TiO}_{1,069}$ ,  $\text{TiO}_{0,985}$ ,  $\text{TiO}_{0,946}$  и  $\text{TiO}_{0,920}$  (рис. 11.41) хорошо аппроксимируются функцией (11.27), найденные параметры  $\rho(0)$  и  $\theta_D$  приведены в табл. 11.10. Величина  $\theta_D$  для изученных оксидов  $\text{TiO}_y$  ( $0,920 \leq y \leq 1,069$ ) равна 400–480 К, что хорошо согласуется с литературными данными. Согласно работе [176]  $\theta_D$  равна от 350 до 410 К для эквивалентного монооксида  $\text{TiO}_{1,00}$  и увеличивается при уменьшении температуры отжига. Для упорядоченного монооксида  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  с моноклинной структурой  $\theta_D = 500$  К [186].

Сопротивление монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1,087$  с ростом температуры от 4,2 до 300 К быстро уменьшается. Малое удельное сопротивление ( $\sim 100$ –300 мкОм·см) всех монооксидов титана характерно для металлов, однако отрицательный температурный коэффициент сопротивления  $d\rho/dT$  монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1,087$  является одним из основных признаков диэлектрического поведения. В интервале 4,2–300 К изменение сопротивления  $\Delta\rho$  вследствие этого эффекта составляет 20–50 %, что не позволяет рассматривать  $\Delta\rho$  как малую поправку в приближении времени релаксации.

Удельная электропроводность  $\sigma$  пропорциональна произведению концентрации носителей  $n$ , на их подвижность  $u$ , т. е.

$$\sigma(T) = en_{e,h}(u_e + u_h). \quad (11.33)$$

Если носители подчиняются статистике Больцмана, а энергетические зоны параболические, что практически всегда справедливо вблизи краев зон [193], то концентрация носителей

$$n_e = 2(m^*)^{3/2} (k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2} \exp(-\Delta E / 2k_B T), \quad (11.34)$$

где  $m^*$  — эффективная масса носителей заряда;  $\Delta E$  — энергетический параметр, который имеет смысл энергии активации и в случае собственной проводимости равен ширине энергетической щели  $E_g$  между валентной зоной и зоной проводимости. Для больцмановского распределения подвижность носителей обратно пропорциональна температуре:

$$u \sim AT^{-q}. \quad (11.35)$$

Таблица 11.10. Параметры функций (11.27) и (11.37), описывающих проводимость  $\sigma$  (сопротивление  $\rho$ ) неупорядоченного кубического монооксида титана  $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z$  ( $y = z/x$ ) в интервале температур 4,2–300 К [167]

Химический состав $\text{TiO}_y$	Состав с учетом дефектности подрешеток $\text{Ti}_x\text{O}_z$	Период решетки $a_{B1}$ (нм)	Функция	Параметры функций			
				$\rho(0)$ (мкОм·см)	$\sigma(0)$ (мкОм <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup> )	$\Delta E$ (эВ)	$\theta_D$ (K)
$\text{TiO}_{0,920}$	$\text{Ti}_{0,887}\text{O}_{0,816}$	0,41867	11,27	201	0,4969	—	471
$\text{TiO}_{0,946}$	$\text{Ti}_{0,877}\text{O}_{0,829}$	0,41840	11,27	210	0,4773	—	470
$\text{TiO}_{0,985}$	$\text{Ti}_{0,868}\text{O}_{0,855}$	0,41834	11,27	202	0,4952	—	400
$\text{TiO}_{1,069}$	$\text{Ti}_{0,837}\text{O}_{0,895}$	0,41808	11,27	256	0,3911	—	481
$\text{TiO}_{1,087}$	$\text{Ti}_{0,833}\text{O}_{0,906}$	0,41738	11,37	381	0,2626	0,028	—
$\text{TiO}_{1,112}$	$\text{Ti}_{0,816}\text{O}_{0,907}$	0,41711	11,37	417	0,2397	0,025	—
$\text{TiO}_{1,153}$	$\text{Ti}_{0,804}\text{O}_{0,927}$	0,41704	11,37	616	0,1623	0,006	—
$\text{TiO}_{1,201}$	$\text{Ti}_{0,792}\text{O}_{0,952}$	0,41688	11,37	799	0,1251	0,006	—
$\text{TiO}_{1,227}$	$\text{Ti}_{0,787}\text{O}_{0,965}$	0,41674	11,37	547	0,1828	0,021	—
$\text{TiO}_{1,233}$	$\text{Ti}_{0,780}\text{O}_{0,961}$	0,41665	11,37	599	0,1668	0,034	—
$\text{TiO}_{1,262}$	$\text{Ti}_{0,771}\text{O}_{0,973}$	0,41662	11,37	654	0,1528	0,032	—

Поскольку все образцы монооксида титана имеют не равное нулю остаточное сопротивление, то с учетом (11.34) и (11.35) проводимость оксидов  $\text{TiO}_y$  ( $y \geq 1,087$ ) можно представить как

$$\sigma(T) = \sigma(0) + 2(k_B m^* / 2\pi \hbar^2)^{3/2} T^{(3/2-q)} \exp(-\Delta E / 2k_B T) \quad (11.36)$$

Постоянная составляющая  $\sigma(0)$  имеет смысл «несобственной» проводимости системы и означает, что проводимость не обращается в нуль при  $T = 0$  К.

Экспериментальные зависимости  $\sigma(T)$  монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  ( $y \geq 1,087$ ) описывали функцией (11.36) и функцией  $\sigma(T) = \sigma(0) + B \exp(T^{-1/4})$ , характерной для моттовских полупроводников при низкой температуре [194]. Численная аппроксимация показала, что зависимости  $\sigma(T)$  значительно лучше описываются функцией (11.36), причем величина  $q$  лежит в интервале от 0,9 до 1,1; с учетом ошибок измерений можно принять, что  $q \approx 1$ , т.е.

$$\sigma(T) = \sigma(0) + B T^{1/2} \exp(-\Delta E / 2k_B T). \quad (11.37)$$

Параметр  $q = 1$  характерен для многоатомных полупроводников, в которых рассеяние происходит не только на акустических, но и на оптических фононах. Численные значения параметров функции (11.37), использованной для описания зависимостей  $\sigma(T)$  монооксидов  $\text{TiO}_y$  ( $y \geq 1,087$ ), приведены в табл. 11.10.

Представление температурно-зависимой части проводимости (11.37) монооксидов  $\text{TiO}_y$  ( $y \geq 1,087$ ) в координатах « $\ln\{[\sigma(T) - \sigma(0)]/T^{1/2}\} - 1/T$ » (рис. 11.42) показывает, что линейная зависимость наблюдается во всем изученном интервале

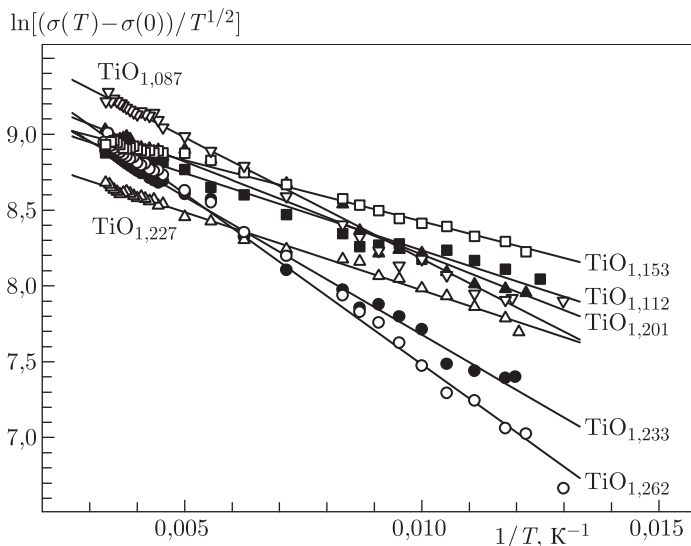


Рис. 11.42. Температурная зависимость проводимости  $\sigma(T)$  неупорядоченных монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  ( $y = 1,087, 1,112, 1,153, 1,201, 1,227, 1,233$  и  $1,262$ ) в координатах « $\ln\{[\sigma(T) - \sigma(0)]/T^{1/2}\} - 1/T$ » [167]

температур. Энергия активации  $\Delta E$  для монооксидов от  $\text{TiO}_{1,087}$  до  $\text{TiO}_{1,227}$  мала и составляет  $\sim 0,01$ – $0,03$  эВ и лишь для  $\text{TiO}_{1,233}$  и  $\text{TiO}_{1,262}$  немного больше  $0,03$  эВ (расчет по более точной формуле (11.36) дает для  $\text{TiO}_{1,262}$  значение  $\Delta E = 0,043$  эВ). Если собственная проводимость появляется около  $300$  К и выше,

то нельзя определенно сказать, является ли найденная величина  $\Delta E$  шириной запрещенной зоны собственного полупроводника или же это энергия активации примесного уровня. Выяснить это позволил анализ магнитной восприимчивости, результаты которого будут описаны в параграфе 11.5. Совместное рассмотрение данных по проводимости и магнитной восприимчивости показало, что значения  $\Delta E = 0,01\text{--}0,03$  эВ, найденные из низкотемпературных зависимостей проводимости, соответствуют энергии активации примесных уровней. Несколько большие значения  $\Delta E$  (от 0,06 до 0,17 эВ), полученные из магнитной восприимчивости, определяют ширину запрещенной зоны в случае собственной проводимости. По мнению авторов [166, 167], малое значение ширины запрещенной зоны позволяет рассматривать монооксид титана  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1,087$  как узкощелевой полупроводник. В целом из результатов [166, 167] следует, что в зависимости от содержания кислорода неупорядоченный монооксид титана  $\text{TiO}_y$  обладает электронной проводимостью при  $y < 1,07$ , а при  $y \geq 1,087$  является узкощелевым полупроводником. Действительно, даже на зависимости остаточного электросопротивления от состава  $\text{TiO}_y$  видно, что при  $y < 1,07$  сопротивление слабо зависит от состава и достаточно мало по абсолютной величине, а при  $y > 1,07$  остаточное сопротивление быстро растет при увеличении содержания кислорода (рис. 11.43).

Влияние упорядочения на электросопротивление монооксида титана практически не изучено. Что касается зависимостей сопротивления от температуры и состава  $\text{TiO}_y$ , то можно упомянуть еще несколько работ. Сопротивление и коэффициент Холла нестехиометрического кубического монооксида титана  $\text{TiO}_y$  ( $y = 0,82; 0,93; 1,01; 1,08; 1,23$ ) в интервале температур 4,2–500 К изучали авторы работы [195]. При температуре 300 К сопротивление указанных образцов составляло 275–330 мкОм·см. Структурное состояние образцов детально не исследовалось. С увеличением температуры сопротивление монооксида  $\text{TiO}_{1,01}$  росло, а сопротивление остальных образцов нелинейно уменьшалось. На концентрационной зависимости остаточного сопротивления монооксиду  $\text{TiO}_{1,01}$  соответствует минимум  $\rho$  (рис. 11.43). Возможно, что этот эффект был связан с частичным упорядочением монооксида  $\text{TiO}_{1,01}$ , близкого к эквиатомному составу. Подобный эффект отмечен в работах [178, 196], где помимо неупорядоченных образцов  $\text{TiO}_y$  был изучен отожженный монооксид

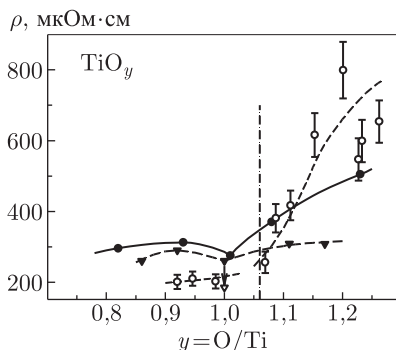


Рис. 11.43. Зависимость электросопротивления  $\rho$  от состава монооксида титана  $\text{TiO}_y$ : ○ и ● — остаточное сопротивление по данным [166, 167] и [195], соответственно; ▼ — сопротивление неупорядоченного  $\text{TiO}_y$  и упорядоченного моноклинного монооксида  $\text{TiO}_{1,0}$ , соответственно, при температуре 300 К [196]. Штрих-пунктирная линия разделяет монооксиды  $\text{TiO}_y$  с электронной (при  $y < 1,06\text{--}1,07$ ) и полупроводниковой (при  $y > 1,08$ ) проводимостью



$\text{TiO}_{1,0}$ , который содержал упорядоченную моноклинную фазу. Удельное электросопротивление неупорядоченных образцов  $\text{TiO}_y$  ( $y = 0,86; 0,92; 0,99; 1,00; 1,11; 1,17$ ) и упорядоченного монооксида титана  $\text{TiO}_{1,00}$  с моноклинной структурой измеряли в температурном интервале 77–300 К. Видно, что сопротивление кубического монооксида титана мало зависит от температуры и состава (рис. 11.44). Однако

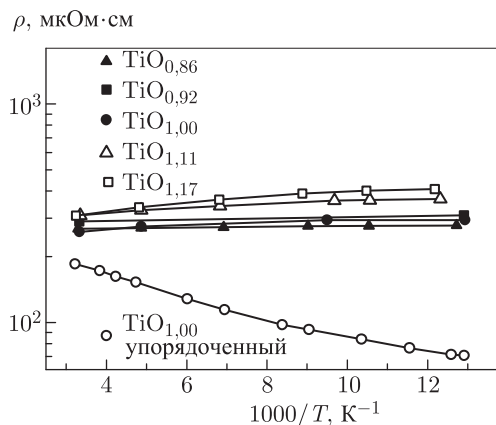


Рис. 11.44. Зависимость удельного электросопротивления  $\rho$  монооксида титана  $\text{TiO}_y$  с разным содержанием кислорода от обратной температуры  $1/T$  [178]

сопротивление упорядоченной моноклинной фазы заметно меньше, чем кубической фазы, и увеличивается с ростом температуры (см. рис. 11.43, 11.44). Судя по данным [178], упорядочение влияет на проводимость монооксида титана  $\text{TiO}_y$  значительно сильнее, чем изменение состава монооксида от  $\text{TiO}_{0,86}$  до  $\text{TiO}_{1,17}$ . Рост проводимости (понижение сопротивления) монооксида  $\text{TiO}_{1,0}$  в результате отжига при температуре ниже 1223 К отмечен также А. Пирсоном [175]. Аналогичный эффект — уменьшение электросопротивления  $\text{TiO}_{1,0}$  при уменьшении температуры отжига обнаружил С. Денкер [176]. Следует заметить, что исследования [175, 176, 178] выполнены более 30–40 лет назад, в период 1958–1972 гг., и аттестация исследованных образцов не только по структуре, но и по составу не достаточно надежна.

Согласно работе [197] удельное электросопротивление  $\rho$  образцов  $\text{TiO}_{0,70}$ ,  $\text{TiO}_{0,83}$ ,  $\text{TiO}_{0,93}$ ,  $\text{TiO}_{1,04}$  и  $\text{TiO}_{1,25}$  при температуре 273 К составило 304, 344, 378, 371 и 455 мкОм·см, что по порядку величины совпадает с данными [166, 167, 178, 196]. Температурный режим синтеза и какие-либо сведения о структурной аттестации полученных образцов в работе [197] не сообщаются, поэтому структурное состояние изученного монооксида неизвестно. Сопротивление монооксида  $\text{TiO}_{1,04}$  при температуре 1,55, 4,2, 77 и 293 К равно 475, 497, 436 и 376 мкОм·см, соответственно [197].

Изучение электрокинетических свойств кубического монооксида ванадия  $\text{VO}_y$  ( $0,8 < y < 1,3$ ) [178] показало, что при  $y \approx 1,0$  на зависимости электросопротивления от состава наблюдается отчетливый излом: с ростом содержания кислорода в  $\text{VO}_y$  величина  $\rho$  в области с  $y < 1,0$  слабо увеличивается, а при  $y > 1,0$  происходит быстрое увеличение  $\rho$ . Полученная для  $\text{VO}_y$  зависимость  $\rho(y)$  [178] подобна концентрационной зависимости сопротивления монооксида титана  $\text{TiO}_y$  [167] (см. рис. 11.43), но является более резкой. С ростом температуры сопротивление монооксида  $\text{VO}_y$  с любым содержанием кислорода уменьшается, т. е.  $d\rho/dT < 0$ , но при этом абсолютная величина температурного коэффициента  $|d\rho/dT|$  является максимальной

для  $\text{VO}_y$  с наибольшим содержанием кислорода и уменьшается с уменьшением  $y$ . Ранее уменьшение электросопротивления  $\rho$  монооксида ванадия  $\text{VO}_y$  ( $0,81 \leq y \leq 1,20$ ) с ростом температуры в интервале 80–500 К было отмечено в работе [198].

Упорядочение в твердых растворах нестехиометрических соединений также сопровождается уменьшением электросопротивления. Так, на зависимости удельного электросопротивления от состава оксикарбидов титана  $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x} \equiv (\text{TiC})_x(\text{TiO})_{1-x}$  [199, 200] наблюдается явно выраженный минимум  $\rho$  (рис. 11.45), характерный для упорядочивающихся двойных металлических систем. Нейтроннографическое исследование оксикарида  $\text{TiC}_{0,44}\text{O}_{0,57}$  состав которого близок к эквимольному оксикариду  $(\text{TiC})_{0,5}(\text{TiO})_{0,5}$ , действительно обнаружило сверхструктурные отражения, указывающие на образование упорядоченной кубической фазы [200]. Вместе с тем в работах [199, 200] отсутствуют какие-либо сведения о содержании структурных вакансий в неметаллической и металлической подрешетках оксикаридов  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  разного состава. Дело в том, что кубический монооксид титана  $\text{TiO}_{1,0}$  в действительности имеет состав  $\text{Ti}_{0,85}\text{O}_{0,85}$  и содержит структурные вакансии в обеих подрешетках, поэтому в твердом растворе  $(\text{TiC})_x(\text{TiO})_{1-x}$  концентрация вакансий должна изменяться. Влияние структурных вакансий на электросопротивление очень велико и наблюдаемые на зависимости  $\rho(x)$  эффекты могут быть обусловлены (по крайней мере, частично) изменением концентрации вакансий при изменении состава твердого раствора. Кроме того, монооксид титана  $\text{TiO}_{1,0}$  образует упорядоченную фазу  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ , что также не учтено авторами работ [199, 200] при интерпретации полученных результатов.

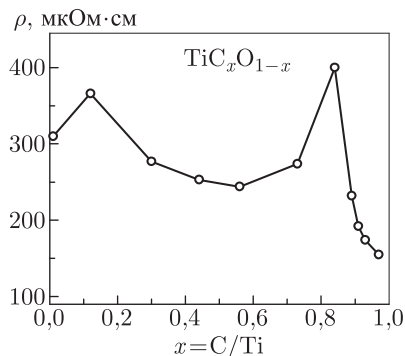


Рис. 11.45. Электросопротивление  $\rho$  твердых растворов системы  $\text{TiC}_{1,00}\text{--TiO}_{1,0}$  при 300 К [199, 200]. Сведения об изменении концентрации вакансий в металлической и неметаллической подрешетках в зависимости от состава оксикаридов  $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$  в работах [199, 200] отсутствуют

на электросопротивление очень велико и наблюдаемые на зависимости  $\rho(x)$  эффекты могут быть обусловлены (по крайней мере, частично) изменением концентрации вакансий при изменении состава твердого раствора. Кроме того, монооксид титана  $\text{TiO}_{1,0}$  образует упорядоченную фазу  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ , что также не учтено авторами работ [199, 200] при интерпретации полученных результатов.

В целом результаты исследования электросопротивления нестехиометрических соединений в разных структурных состояниях указывают на высокую чувствительность сопротивления не только к количеству, но и к взаимному расположению атомов внедрения и структурных вакансий в кристаллической решетке.

## § 11.5. Магнитная восприимчивость

Магнитная восприимчивость  $\chi$  — одно из немногих свойств твердого тела, которое определяется только электронной подсистемой и не зависит непосредственно от энергетического спектра фононов. Благодаря этому изучение восприимчивости упорядоченных и неупорядоченной фаз сильно нестехиометрических соединений позволяет судить о взаимосвязи электронного строения с образованием той или иной сверхструктуры.

Кубические карбиды  $\text{MC}_y$  и нитриды  $\text{MN}_y$  ( $y < 1$ ) таких переходных металлов как Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta обладают высокой электронной проводимостью, большой теплопроводностью, являются парамагнетиками, т.е. сохраняют некоторые свойства, характерные для металлов. В меньшей степени это относится к кубическим

монооксидам  $\text{TiO}_y$  и  $\text{VO}_y$ . В монооксиде титана проводимость в области гомогенности кубической фазы меняется от электронной, типичной для металлов, до электронно-дырочной, характерной для полупроводников (см. п. 11.4), а монооксид ванадия независимо от состава является полупроводником. Образование карбидов, нитридов и оксидов со структурой  $B1$  сопровождается изменением не только кристаллической структуры металла (гексагональная плотноупакованная решетка Ti, Zr, Hf и объемноцентрированная решетка V, Nb, Ta меняются на гранецентрированную кубическую металлическую подрешетку в карбидах), но и существенным изменением электронного энергетического спектра и общим уменьшением электронной плотности. Поскольку магнитная восприимчивость  $\chi$  сильно нестехиометрических соединений в большой степени подобна восприимчивости переходных металлов, кратко рассмотрим особенности восприимчивости этих металлов.

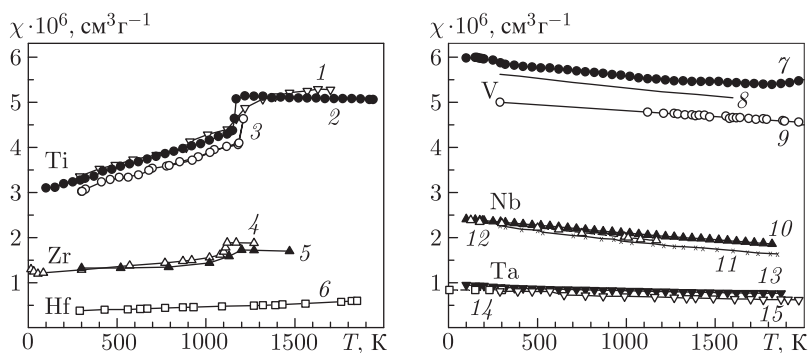


Рис. 11.46. Магнитная восприимчивость переходных  $d$ -металлов IV и V групп: Ti: 1 — [201], 2 — [202], 3 — [203]. Zr: 4 — [204], 5 — [205]. Hf: 6 — [201]. V: 7 — [202], 8 — [205], 9 — [206]. Nb: 10 — [207], 11 — [201], 12 — [208]. Ta: 13 — [207], 14 — [209], 15 — [201]

На рис. 11.46 показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала, образующих сильно нестехиометрические карбиды  $\text{MC}_y$  с кубической структурой  $B1$ . Как видно, результаты разных авторов [201–209] удовлетворительно согласуются между собой. В каждом периоде как массовая (в расчете на 1 г), так и атомная (в расчете на 1 г · атом) восприимчивости металлов с нечетным числом  $(n + 1)s$ - и  $nd$ -электронов (V, Nb и Ta с пятью  $s$ - и  $d$ -электронами) больше восприимчивостей металлов с четным числом  $s$ - и  $d$ -электронов (Ti, Zr, Hf с четырьмя  $s$ - и  $d$ -электронами), т.е.  $\chi_V > \chi_{Ti}$ ,  $\chi_{Nb} > \chi_{Zr}$ ,  $\chi_{Ta} > \chi_{Hf}$ . В каждой группе массовая и атомная восприимчивости уменьшаются с увеличением числа электронов заполненных электронных оболочек (ионного остова):  $\chi_{Ti} > \chi_{Zr} > \chi_{Hf}$ ,  $\chi_V > \chi_{Nb} > \chi_{Ta}$ . С увеличением температуры магнитная восприимчивость  $\chi$  титана, циркония и гафния растет, а  $\chi$  ванадия, ниобия и тантала уменьшается (рис. 11.46); скачок восприимчивости Ti, Zr и Hf при  $\sim 1150$  К связан с полиморфным фазовым переходом металлов из гексагональной плотноупакованной структуры в объемноцентрированную кубическую.

Величина и поведение магнитной восприимчивости рассматриваемых металлов определяются их зонной структурой — в первую очередь, положением и плотностью электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ . В переходных металлах, благодаря близости энергий  $nd$ - и  $(n + 1)s$ -уровней незаполненные  $s$ - и  $d$ -полосы перекрываются, причем плотность состояний в  $d$ -полосе значительно больше, чем в  $s$ -полосе, а уровень Ферми расположен ниже верхней границы  $d$ -полосы. Это обуславливает

достаточно большую величину  $N(E_F)$  и, как следствие, более высокую магнитную восприимчивость переходных металлов в сравнении с нормальными металлами. Действительно, существенный положительный вклад в восприимчивость обусловлен парамагнетизмом Паули электронов проводимости, который пропорционален плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ :

$$\chi_p^- = 2\mu_B^2 N(E_F). \quad (11.38)$$

В свою очередь, плотность состояний на уровне Ферми с учетом ее перенормировки вследствие электрон-фононного взаимодействия пропорциональна коэффициенту электронной теплоемкости  $\gamma$ , т. е.

$$N(E_F) = 3\gamma / [\pi^2 k_B^2 N_A (1 + \lambda)], \quad (11.39)$$

где  $\lambda$  — константа электрон-фононного взаимодействия. В табл. 11.11 для Ti, Zr, Hf, V, Nb и Ta приведены значения  $\gamma$  и  $\lambda$  по данным работ [210–225], а также значения плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ , определенные из электронной теплоемкости [225–229] и полученные в зонном расчете [227]. В металлах V группы уровень Ферми расположен вблизи максимума кривой плотности состояний  $N(E)$ , а в металлах V группы — вблизи минимума, поэтому, как видно из табл. 11.11, в металлах V группы плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  больше плотности электронных в металлах IV группы. Вследствие этого магнитная восприимчивость в каждом периоде растет при переходе от металла IV группы к металлу V группы. Форма кривой плотности состояний и положение уровня Ферми в ней определяют и знак температурного коэффициента восприимчивости  $d\chi/dT$ : вблизи максимума и минимума кривой плотности состояний знак коэффициента  $d\chi/dT$  совпадает со знаком второй производной  $(d^2N(E)/dE^2)_{E=E_F}$  от плотности состояний по энергии при  $E = E_F$ . В металлах IV группы уровень Ферми расположен вблизи минимума плотности состояний, где  $(d^2N(E)/dE^2)_{E=E_F} > 0$ , а в металлах V группы — вблизи максимума, где  $(d^2N(E)/dE^2)_{E=E_F} < 0$ , в соответствии с чем коэффициент  $d\chi/dT$  для титана, циркония и гафния положителен, а для ванадия, ниобия и тантала — отрицателен (см. рис. 11.46).

Отрицательный вклад в восприимчивость дает диамагнетизм ионных остовов  $\chi_d^+$ , абсолютная величина которого в каждой группе растет с увеличением числа электронов ионного остова; величина  $\chi_d^+$  для  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$  составляет  $-5 \cdot 10^{-6}$ ,  $-10 \cdot 10^{-6}$  и  $-16 \cdot 10^{-6}$ , а для  $V^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$  и  $Ta^{5+}$  равна  $-4 \cdot 10^{-6}$ ,  $-9 \cdot 10^{-6}$  и  $-14 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ г} \cdot \text{атом}^{-1}$  [239]. Вклад остоного диамагнетизма определяет уменьшение магнитной восприимчивости  $\chi$  в каждой группе переходных металлов при переходе от титана к гафнию или от ванадия к танталу.

Заметим, что представленные на рис. 11.46 зависимости  $\chi(T)$  переходных металлов получены на поликристаллических образцах. Металлы V группы с ОЦК-структурой изотропны, и их восприимчивость не зависит от направления магнитного поля относительно кристаллографических осей. Что касается переходных металлов IV группы, имеющих ГПУ структуру, то на их монокристаллических образцах наблюдается анизотропия магнитной восприимчивости [203, 212, 213, 240, 241].

### 11.5.1. Магнитная восприимчивость нестехиометрических карбидов и нитридов

Сравнение зависимостей  $\chi(T)$  переходных металлов и их карбидов, по составу наиболее близких к стехиометрии, показывает, что взаимное расположение карбидов по величине  $\chi$  такое же, как соответствующих металлов, но карбиды имеют меньшую восприимчивость (рис. 11.47, 11.48).

Таблица 11.11. Коэффициент электронной теплоемкости  $\gamma$ , константа электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  и плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  переходных  $d$ -металлов М и их кубических карбидов  $MC_y$ , нитрида циркония  $ZrN_y$  и монооксида титана  $TiO_y$

Металл М	$\gamma$ , мДж·г·атом <sup>-1</sup> ·К <sup>-2</sup>	$\lambda$	$N(E_F)$ , эВ <sup>-1</sup> ·атом <sup>-1</sup>	Соединение $MC_y$	$\gamma$ , мДж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-2</sup>	$\lambda$	$N(E_F)$ , эВ <sup>-1</sup> ·форм.ед. <sup>-1</sup>
$\alpha$ -Ti	<sup>1)</sup> 3,56 [210]	0,38 [224]	0,76 [226]	TiC	0,51 [230, 231]	—	0,23 [234]
	3,32 [211]		<sup>2)</sup> 0,96 [227]	TiC <sub>0,90</sub>	1,29 [231]		<sup>2)</sup> 0,43 [137]
	3,36 [212, 213]	0,19 [212]	<sup>3)</sup> 1,03 [227]	TiC <sub>0,50</sub>			<sup>2)</sup> 0,10 [137]
				TiC <sub>1,00</sub>			<sup>5)</sup> 0,90 [232]
				<sup>4)</sup> TiO <sub>0,96</sub>	2,92 [232]	0,37 [232]	<sup>5)</sup> 0,76 [232]
				<sup>4)</sup> TiO <sub>1,00</sub>	2,46 [232]	0,37 [232]	<sup>5)</sup> 0,95 [232]
				<sup>4)</sup> TiO <sub>1,06</sub>	3,06 [232]	0,37 [232]	<sup>2)</sup> 0,75 [179]
				TiO <sub>1,00</sub>			<sup>2)</sup> 0,29 [68], <sup>2)</sup> 0,61 [191]
$\alpha$ -Zr				TiO <sub>1,00</sub>			<sup>2)</sup> 0,25 [66]
	3,04 [210]	0,41 [224]	<sup>2)</sup> 0,96 [227]	ZrC	0,75 [233]		<sup>2)</sup> 0,33 [138]
	2,80 [213]	0,20 [213]	<sup>3)</sup> 0,84 [227]	ZrC <sub>0,60</sub>			<sup>2)</sup> 0,09 [138]
	2,75 [214]			ZrC <sub>1,00</sub>			
	2,81 [215, 216]		0,60 [228]				<sup>2)</sup> 0,32 [138]
				ZrN <sub>0,65</sub>			<sup>2)</sup> 0,15 [138]
$\alpha$ -Hf				ZrN <sub>1,00</sub>			
	2,64 [210]	0,34 [224]	<sup>2)</sup> 0,73 [227]	HfC	0,75 [233]		
	2,16 [216]		0,57 [229]				
	2,15 [213, 217]	0,17 [213]	<sup>3)</sup> 0,68 [227]				
V	9,9 [211]			VC <sub>0,90</sub>	3,03 [231]		
	9,26 [218]			VC <sub>0,875</sub>	3,18 [234]		<sup>6)</sup> 0,67 [234]
	<sup>1)</sup> 8,88 [219]		1,61 [226]	VC <sub>0,65</sub>	3,38 [234]		<sup>6)</sup> 0,72 [234]
				VC <sub>0,70</sub>			<sup>2)</sup> 0,30 [137]
				VC <sub>0,875</sub>			<sup>2)</sup> 0,32 [137]

Таблица 11.11 (продолжение)

Металл М	$\gamma$ , мДж·г·атом <sup>-1</sup> ·К <sup>-2</sup>	$\lambda$	$N(E_F)$ , эВ <sup>-1</sup> ·атом <sup>-1</sup>	Соединение $MX_y$	$\gamma$ , мДж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-2</sup>	$\lambda$	$N(E_F)$ , эВ <sup>-1</sup> ·форм.ед. <sup>-1</sup>
Nb	7,8 [220]	—	2,18 [228]	NbC <sub>0,77</sub>	2,11 [235]	—	—
	7,74 [221, 222]	<sup>7)</sup> 0,82 [225]	1,81 [225]	NbC <sub>0,83</sub>	<sup>8)</sup> 2,82 [59]	0,48 [59]	<sup>8)</sup> 0,73 [59]
				NbC <sub>0,96</sub>	2,83 [235]	—	—
				NbC <sub>0,98</sub>	<sup>8)</sup> 5,25 [225, 236]	0,74 [225, 236]	<sup>8)</sup> 1,27 [225, 236]
				NbC <sub>0,73</sub>			<sup>2)</sup> 0,24 [138]
				NbC <sub>0,83</sub>			<sup>2)</sup> 0,17 [138]
				NbC <sub>1,00</sub>			<sup>2)</sup> 0,19 [138]
Ta				NbC <sub>0,70</sub>			<sup>2)</sup> 0,21 [237]
				NbC <sub>0,85</sub>			<sup>2)</sup> 0,17 [237]
				NbC <sub>1,00</sub>			<sup>2)</sup> 0,22 [237]
	5,85 [221, 222]	<sup>7)</sup> 0,65 [225]	1,51 [225]	TaC	3,2 [230]	—	1,44 [230]
	5,9 [223]	—	<sup>9)</sup> 2,52 [229]	TaC <sub>0,78</sub>	2,05 [235]	—	—
				TaC <sub>0,95</sub>	2,87 [235]	—	—
				TaC <sub>0,99</sub>	<sup>8)</sup> 6,21 [225, 236]	0,82 [225, 236]	<sup>8)</sup> 1,45 [225, 236]

<sup>1)</sup> Коэффициент электронной теплоемкости  $\gamma$  рассчитан на основе указанных экспериментальных данных, расчет выполнен в работе [226].

<sup>2)</sup> Зонный расчет.

<sup>3)</sup> Рассчитано в работе [227] на основе данных [212, 213] по коэффициенту электронной теплоемкости; значения  $\lambda$  взяты из [224].

<sup>4)</sup> Низкотемпературная теплоемкость измерена в работах [232] на плавленных образцах TiO<sub>y</sub> в форме таблеток со скругленным верхним краем; для цилиндрических образцов TiO<sub>0,91</sub>, TiO<sub>0,95</sub>, TiO<sub>1,17</sub> диаметром 4 мм и длиной 40 мм среднее значение константы  $\lambda$  равно 0,37, коэффициент  $\gamma$  равен 3,54, 3,33, 3,16 и 4,50 мДж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup>, соответственно, плотность электронных состояний  $N(E_F)$  без учета дефектности подрешетки титана, поэтому ее значения, а также значения коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma$  завышены.

<sup>5)</sup> В оригинальной работе [232] плотность электронных состояний  $N(E_F)$  рассчитана непосредственно из молярного коэффициента электронной теплоемкости, т.е. в единицах [эВ<sup>-1</sup>·форм.ед.<sup>-1</sup>], но по ошибке как единица измерения указана [эВ<sup>-1</sup>·атом<sup>-1</sup>].

<sup>6)</sup> Рассчитано по коэффициенту электронной теплоемкости.

<sup>7)</sup> Константа электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  рассчитана авторами [225] с использованием экспериментальных данных [221, 222, 238].

<sup>8)</sup> В работах [59, 225, 236] коэффициенты  $\gamma$  и плотности состояний  $N(E_F)$  карбидов MC<sub>y</sub> (NbC<sub>0,83</sub>, NbC<sub>0,98</sub>, TaC<sub>0,99</sub>) даны в единицах [мДж·г·атом<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup>] и [эВ<sup>-1</sup>·атом<sup>-1</sup>], соответственно; в табл. 11.11 эти величины приведены в расчете на моль и на формульную единицу, соответственно, т.е. получены умножением литературных значений  $\gamma$  и  $N(E_F)$  на  $(1+y)$ .

<sup>9)</sup> В работе [229] приведена вдвое меньшая плотность спиновых состояний  $N_{\text{sp}}(E_F) = N(E_F)/2$ .

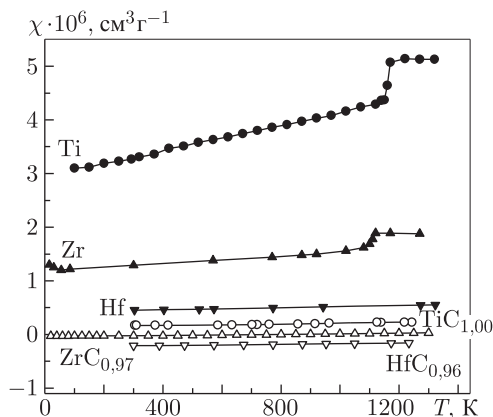


Рис. 11.47. Сравнение магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  переходных  $d$ -металлов  $M$  четвертой группы и их карбидов  $MC_y$ , по составу близких к стехиометрии: Ti [202],  $TiC_{1,00}$  [242], Zr [204],  $ZrC_{0,97}$  [243], Hf [201],  $HfC_{0,96}$  [244]

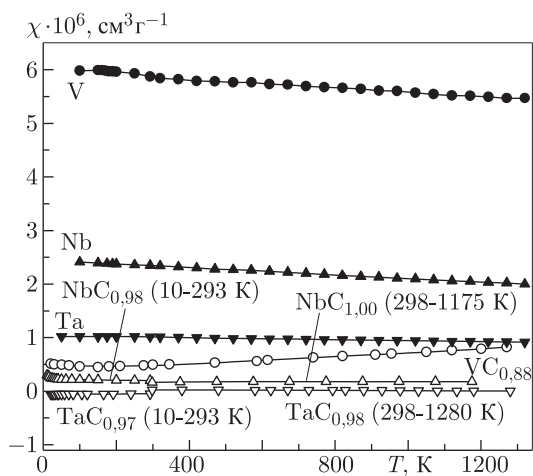


Рис. 11.48. Сравнение магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  переходных  $d$ -металлов  $M$  пятой группы и их карбидов  $MC_y$ : V [202],  $VC_{0,88}$  [245], Nb [207],  $NbC_{0,98}$  [246],  $NbC_{1,00}$  [63], Ta [207],  $TaC_{0,97}$  [246],  $TaC_{0,98}$  [247]

Кубический карбид ванадия стехиометрического состава, в отличие от карбидов других переходных металлов, не существует; верхней границей области гомогенности этого соединения является карбид  $VC_{0,88}$ , восприимчивость которого показана на рис. 11.48. Меньшая абсолютная величина восприимчивости карбидов обусловлена в первую очередь их меньшей электронной плотностью в сравнении с металлами, поскольку в карбидах часть  $d$ -электронов металла образует ковалентные связи  $M-C$  с  $2p$ -электронами атомов углерода [5, 6, 248, 249]. Как видно из табл. 11.11, коэффициент электронной теплоемкости  $\gamma$  и плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  в карбидах тоже меньше, чем в соответствующих металлах, вследствие чего парамагнитная паулиевская составляющая восприимчивости



карбидов меньше, чем таковая в переходных металлах. Действительно, электронно-энергетические спектры карбидов и соответствующих переходных металлов различаются весьма существенно. В качестве примера на рис. 11.49 показаны рассчитанные

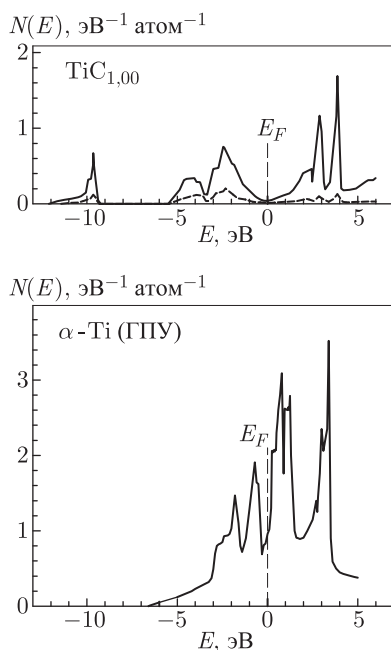


Рис. 11.49. Кривые плотности электронных состояний  $N(E)$  для стехиометрического карбида титана  $\text{TiC}_{1.00}$  (сплошная линия — полная плотность электронных состояний, пунктир — парциальная плотность состояний, обусловленная электронами атомов углерода) [250] (а) и для металлического ГПУ  $\alpha\text{-Ti}$  [227] (б)

плотности электронных состояний  $N(E)$  для металлического  $\alpha\text{-Ti}$  с ГПУ-структурой [227] и стехиометрического карбида титана  $\text{TiC}_{1.00}$  [250]. В отличие от металлического титана зона валентных электронов карбида титана включает три полосы: низкоэнергетическую  $2s(\text{C})$ -полосу, содержащую малые вклады  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояний металла, основную валентно-связующую полосу, образованную сильным смешиванием волновых  $2p(\text{C})$ - и  $d(\text{Ti})$ -функций и высокоэнергетическую частично заполненную полосу проводимости, сформированную преимущественно  $d(\text{M})$ -функциями с примесью  $2p(\text{C})$ -,  $p(\text{M})$ - и  $s(\text{M})$ -функций. Перераспределение отдельных атомных состояний в карбиде приводит к частичному переносу заряда между атомами металла и углерода, что обуславливает ионную составляющую химической связи. Таким образом, в карбиде титана, как и во всех кубических карбидах и нитридах  $\text{MC}$  и  $\text{MN}$  переходных металлов реализуется комбинированный ковалентно-металлически-ионный тип химической связи [5, 6, 248, 249]. Уровень Ферми в титане и карбиде титана расположен в минимуме кривой плотности состояний, но плотность электронных состояний на уровне Ферми в металлическом титане значительно больше, чем  $N(E_F)$  карбида титана.

Знак температурного коэффициента  $d\chi/dT$  магнитной восприимчивости для всех карбидов, за исключением карбида ванадия  $\text{VC}_{0.88}$ , такой же, как для соответствующих переходных металлов. Выпадение карбида  $\text{VC}_{0.88}$  из общей зависимости

обусловлено высоким содержанием углеродных вакансий, что приводит к значительной модификации зонной структуры по сравнению со стехиометрическими карбидами  $MC_{1,0}$  переходных металлов V группы: в карбиде  $VC_{0,88}$  уровень Ферми расположен вблизи минимума  $N(E)$ , поэтому для него  $d\chi/dT > 0$ .

Если бы кубические карбиды, нитриды и оксиды переходных металлов IV и V групп не имели широких областей гомогенности, то обсуждение их магнитной восприимчивости можно было бы этим и ограничить. Однако наличие областей гомогенности, в пределах которых в нестехиометрических соединениях  $MX_y$  может достигаться высокая (до 30–50 ат.%) концентрация структурных вакансий, приводит к появлению зависимостей восприимчивости как от содержания неметаллических атомов X, так и от характера их распределения в решетке. Именно анализу эффектов нестехиометрии и перераспределения неметаллических атомов, наблюдаемых на магнитной восприимчивости нестехиометрических соединений переходных d-металлов IV и V групп, посвящен этот раздел.

Вплоть до 1980 года магнитную восприимчивость сильно нестехиометрических соединений  $MX_y$  ( $X=C, N, O$ ) с базисной кубической структурой B1 систематически и с достаточной степенью глубины не исследовали. Большинство измерений магнитной восприимчивости нестехиометрических соединений с разным содержанием атомов внедрения было выполнено в период 1960–1975 годов и результаты разных авторов не всегда были согласованными. Изменение магнитной восприимчивости  $\chi$  в областях гомогенности кубических карбидов  $MC_y$  титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала, установленное в работах [24, 234, 243, 245, 246, 251–255], показано на рис. 11.50. В пределах точности экспериментальных данных восприимчивость  $\chi$  карбидов переходных металлов IV группы почти монотонно уменьшается с ростом содержания углерода.

Исследование [251] магнитной восприимчивости нескольких образцов карбида титана  $TiC_y$  с разным содержанием углерода при комнатной температуре показало, что  $TiC_y$  является слабым парамагнетиком и его восприимчивость  $\chi$  увеличивается при отклонении от стехиометрии (рис. 11.50). Аналогичная зависимость магнитной восприимчивости от состава карбида  $TiC_y$  была получена [256] при температуре 300 К. Изучению температурной зависимости магнитной восприимчивости карбидов титана  $TiC_{0,72}$ ,  $TiC_{0,79}$ ,  $TiC_{0,90}$  и  $TiC_{0,96}$  в интервале температур 100–1100 К посвящена работа [252]. В этой публикации нет сведений о структурном состоянии образцов, но использованный метод синтеза (горячее прессование с последующим быстрым охлаждением) позволяет предположить, что они были неупорядоченными. На температурных зависимостях магнитной восприимчивости никаких особенностей не обнаружено. Следует отметить, что измерения восприимчивости [252] были выполнены с очень большим шагом по температуре — от 70 до 100 К, поэтому обнаружения каких-либо тонких эффектов типа упорядочения ожидать нельзя. Несколько завышенная абсолютная величина магнитной восприимчивости свидетельствует о наличии в образцах ферромагнитной примеси, которую авторы работы [252] не могли обнаружить, так как проводили измерения при одном значении напряженности магнитного поля.

На концентрационных зависимостях  $\chi(y)$  карбидов  $TaC_y$  и  $NbC_y$  наблюдаются отчетливо выраженные минимумы восприимчивости (см. рис. 11.50). Магнитную восприимчивость  $\chi$  неупорядоченного карбида тантала в пределах его области гомогенности изучали авторы [246, 251, 255]. Согласно их данным, с ростом концентрации структурных вакансий (при уменьшении  $y$ ) восприимчивость  $TaC_y$  уменьшается, переходит из парамагнитной области в диамагнитную, достигает минимума, соответствующего карбиду  $TaC_{0,78}$ , а затем увеличивается по мере приближения к нижней границе области гомогенности. Исследование температурной

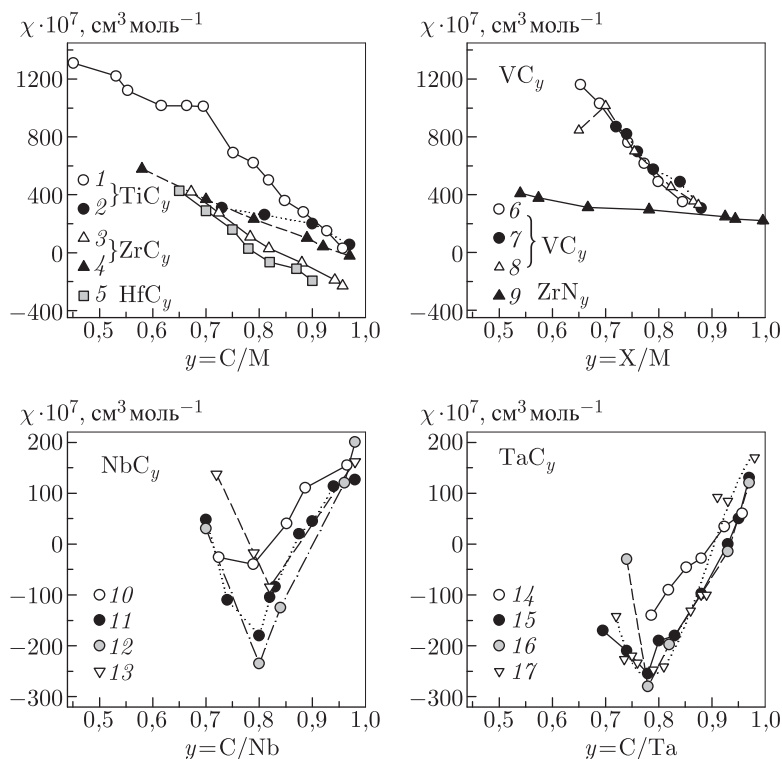


Рис. 11.50. Изотермы магнитной восприимчивости  $\chi(y, T)$  в областях гомогенности кубических карбидов  $MC_y$  и нитрида  $ZrN_y$ .

$TiC_y$ : 1 –  $\chi(y, 300)$  [251], 2 –  $\chi(y, 300)$  [252];

$ZrC_y$ : 3 –  $\chi(y, 300)$  [251], 4 –  $\chi(y, 300)$  [243];

$HfC_y$ : 5 –  $\chi(y, 300)$  [251];

$VC_y$ : 6 –  $\chi(y, 300)$  [251], 7 –  $\chi(y, 300)$  [245], 8 –  $\chi(y, 300)$  [234];

$ZrN_y$ : 9 –  $\chi(y, 300)$  [251];

$NbC_y$ : 10 –  $\chi(y, 300)$  [251], 11 –  $\chi(y, 300)$  [253]; 12 –  $\chi(y, 100)$  [246], 13 –  $\chi(y, 300)$  [254];

$TaC_y$ : 14 –  $\chi(y, 300)$  [251], 15 –  $\chi(y, 300)$  [255]; 16 –  $\chi(y, 100)$  [255]; 17 –  $\chi(y, 300)$  [24]

зависимости восприимчивости  $\chi(T)$  карбида тантала обнаружило нелинейное изменение  $\chi$  с температурой, существенно зависящее от состава карбида [246, 255]. Методика измерения  $\chi$  [255] (предварительный отжиг образцов при 1200–1300 К), могла способствовать переходу  $TaC_y$  из неупорядоченного состояния в упорядоченное, поэтому некоторые особенности зависимостей  $\chi(T)$  в работе [255] могли быть связаны с происходившим во время измерения упорядочением или разупорядочением. Некоторые наблюдавшиеся [253] особенности на зависимостях  $\chi(T)$  карбида ниобия  $NbC_y$  тоже могли быть связаны с упорядочением, которое происходило в процессе измерения восприимчивости. На зависимостях  $\chi(y)$  карбида ванадия  $VC_y$  минимум восприимчивости отсутствует, поскольку область гомогенности этого карбида ограничена составом  $VC_{0,88}$ .

Магнитная восприимчивость нитридов  $MN_y$  изучена гораздо меньше, чем восприимчивость карбидов. Согласно работам [251, 257], восприимчивость нитрида циркония  $ZrN_y$  при температуре 300 К линейно уменьшается с ростом содержания

азота (рис. 11.50). Значения восприимчивостей  $\chi$  стехиометрических или близких к стехиометрии нитридов титана, ванадия, ниобия и тантала при 300 К определили также Л. Тот [233] и Г. Горецкий [257].

### 11.5.2. Эффекты упорядочения на восприимчивости нестехиометрических карбидов

Имеющиеся результаты по восприимчивости сильно нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  обычно объясняли без учета возможного упорядочения атомов внедрения и структурных вакансий, т.е. не учитывали возможное перераспределение неметаллических атомов и вакансий по узлам базисной кристаллической структуры  $B1$ . В результате реальное структурное состояние (степень порядка) соединения во внимание не принимали. Однако изменение взаимного положения атомов в кристаллической решетке вследствие упорядочения может приводить к изменениям электронной структуры, которые будут проявляться, в частности, и на магнитной восприимчивости.

Впервые влияние упорядочения на магнитную восприимчивость нестехиометрического соединения было обнаружено и объяснено А. А. Ремпелем и А. И. Гусевым в исследованиях [17, 63–65] карбида ниобия  $\text{NbC}_y$ . Позднее было изучено изменение восприимчивости  $\chi$  при фазовых превращениях беспорядок–порядок в нестехиометрических карбидах титана  $\text{TiC}_y$  [242, 258], гафния  $\text{HfC}_y$  [244, 259–261] и тантала  $\text{TaC}_y$  [247, 262–264]. Наблюдаемые различия восприимчивости неупорядоченных и упорядоченных карбидов  $\text{TiC}_y$ ,  $\text{HfC}_y$ ,  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$  объясняются авторами [242, 244, 247, 258–264] с помощью модели, предложенной при изучении восприимчивости карбида ниобия  $\text{NbC}_y$ , поэтому результаты работ [17, 63–65] обсудим более подробно.

Магнитную восприимчивость  $\chi$  карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  в пределах области гомогенности кубической фазы (от  $\text{NbC}_{0,70}$  до  $\text{NbC}_{1,00}$ ) изучали в работах [246, 251, 253, 254]. Согласно их результатам, с уменьшением содержания углерода восприимчивость карбида  $\text{NbC}_y$  быстро понижается, переходя из парамагнитной в диамагнитную область и достигая минимума вблизи состава  $\text{NbC}_{0,79}$  [251],  $\text{NbC}_{0,80}$  [246, 253] или  $\text{NbC}_{0,82}$  [254], а затем вновь возрастает до парамагнитных значений (см. рис. 11.50). Изучение восприимчивости кубического карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  в широком интервале температур обнаружило, что зависимости  $\chi(T)$  являются нелинейными функциями температуры и заметно меняются при изменении состава карбида  $\text{NbC}_y$  [246, 253]. Отметим, что эти исследования были выполнены на образцах  $\text{NbC}_y$ , полученных в разных условиях без учета возможного упорядочения атомов углерода. Однако сейчас известно, что в нестехиометрическом карбиде ниобия в области составов  $\text{NbC}_{0,81}$ – $\text{NbC}_{0,88}$  в температурном интервале 1260–1355 К происходит равновесное обратимое превращение беспорядок–порядок [17–20, 265] и образуется упорядоченная фаза  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ , которая имеет область гомогенности. Можно предположить, что некоторые особенности на зависимостях  $\chi(T)$  карбида ниобия [253] могли быть связаны с упорядочением, происходившим во время измерения восприимчивости.

Авторы работ [17, 63–65] измеряли магнитную восприимчивость  $\chi$  в широком интервале температур от 300 до 1300 К и использовали для измерений образцы карбида ниобия как в упорядоченном, так и в неупорядоченном состояниях. Структурное состояние образцов контролировали нейтронографическим методом. Образцы карбида  $\text{NbC}_y$  с разной степенью упорядочения получали с использованием трех режимов термообработки (см. рис. 3.2). Неупорядоченные образцы получали закалкой (режим *a*); в результате термообработки по режиму *b* образцы содержали неупорядоченную и упорядоченную фазы одновременно; термообработка по режиму *в* обеспечивала получение упорядоченного карбида. Магнитную восприимчивость

измеряли с выдержкой при каждой температуре измерения до установления постоянного значения  $\chi$ , не меняющегося со временем.

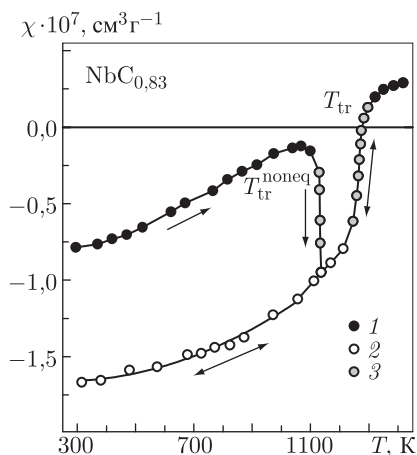


Рис. 11.51. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость  $\chi$  карбида ниобия  $\text{NbC}_{0.83}$  [63, 64]: 1 — неупорядоченное состояние, 2 — упорядоченное состояние, 3 — переходное состояние. Резкое необратимое падение  $\chi$  при  $T_{\text{tr}}^{\text{noneq}} = 1120$  К является следствием необратимого перехода из закаленного неравновесного неупорядоченного состояния в равновесное упорядоченное. Скачкообразное обратимое изменение  $\chi$  при  $T_{\text{tr}} \approx 1300$  К соответствует равновесному обратимому превращению порядок–беспорядок. Направление изменения температуры показано стрелками.

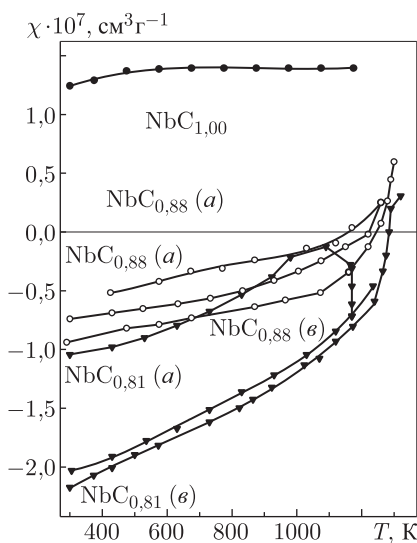


Рис. 11.52. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость карбидов ниобия  $\text{NbC}_y$  [63, 64]: (a), (e) — режимы термообработки по рис. 3.2

Типичная температурная зависимость восприимчивости  $\chi(T)$  упорядочивающегося карбида ниобия показана на рис. 11.51. При измерении восприимчивости неупорядоченного карбида  $\text{NbC}_{0,83}$ , закаленного от температуры заметно больше  $T_{\text{tr}}$ , наблюдается скачкообразное понижение  $\chi$  вплоть до восприимчивости упорядоченного карбида того же состава. На нейтронограммах, снятых с образцов  $\text{NbC}_y$  ( $0,81 \leq y \leq 0,88$ ) после измерения температурной зависимости восприимчивости, присутствовали сверхструктурные рефлексы. Это свидетельствует об упорядочении, которое происходит во время измерения. Заметим, что наблюдаемую температуру необратимого перехода из закаленного неравновесного неупорядоченного состояния в равновесное упорядоченное,  $T_{\text{tr}}^{\text{noneq}}$ , нужно отличать от температуры обратимого равновесного перехода порядок–беспорядок,  $T_{\text{tr}}$  (рис. 11.51).

Температурные зависимости восприимчивости образцов карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  с содержанием углерода  $y$  от 0,81 до 0,88 имеют такой же вид (рис. 11.52), как  $\chi(T)$  карбида  $\text{NbC}_{0,83}$ .

Измерения магнитной восприимчивости при  $T = 300$  К показали, что минимумы зависимостей  $\chi(y)$  карбидов  $\text{NbC}_y$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях соответствуют карбидам  $\text{NbC}_{0,83}$  и  $\text{NbC}_{0,81}$  (рис. 11.53). Это позволяет объяснить различие экспериментальных данных [246, 253, 254] тем, что в этих работах восприимчивость измеряли на образцах карбида ниобия с разной степенью порядка.

Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость карбида тантала  $\text{TaC}_y$  изучили в работах [247, 262–264]. Медленный нагрев образцов закаленного карбида тантала  $\text{TaC}_{0,82}$ ,  $\text{TaC}_{0,83}$  и  $\text{TaC}_{0,85}$  сопровождался ранее не отмеченным необратимым уменьшением восприимчивости  $\chi$  при температуре 960–1000 К (рис. 11.54). Температура скачкообразного уменьшения  $\chi$  является, по-видимому, температурой начала диффузии атомов углерода в карбиде  $\text{TaC}_y$  и соответствует необратимому переходу из закаленного неравновесного неупорядоченного состояния в равновесное упорядоченное состояние. Действительно, отжиг, происходящий при измерении восприимчивости до  $T < 1000$  К, приводит к появлению на нейтронограммах карбидов  $\text{TaC}_{0,82}$ ,  $\text{TaC}_{0,83}$  и  $\text{TaC}_{0,85}$  набора сверхструктурных отражений, свидетельствующих об образовании упорядоченной фазы.

При дальнейшем повышении температуры восприимчивость плавно увеличивается, а затем скачкообразно растет при  $T_{\text{tr}}$ , равной 1090, 1130 и 1150 К для  $\text{TaC}_{0,82}$ ,  $\text{TaC}_{0,83}$  и  $\text{TaC}_{0,85}$ , соответственно. Измерение магнитной восприимчивости этих же образцов при понижении температуры обнаружило гистерезис восприимчивости в интервале температур 1070–1090, 1100–1130 и 1120–1150 К для  $\text{TaC}_{0,82}$ ,  $\text{TaC}_{0,83}$  и  $\text{TaC}_{0,85}$  (рис. 11.54). Обратимый скачок восприимчивости, соответствующий области температурного гистерезиса на зависимостях  $\chi(T)$ , обусловлен равновесным структурным превращением порядок–беспорядок. Наличие гистерезиса и двухфазной области свидетельствует о том, что это превращение является фазовым переходом первого рода. При дальнейшем понижении температуры восприимчивость образцов  $\text{TaC}_y$  снижается, причем во всей области температур  $T < T_{\text{tr}}^{\text{noneq}}$  величина  $\chi$

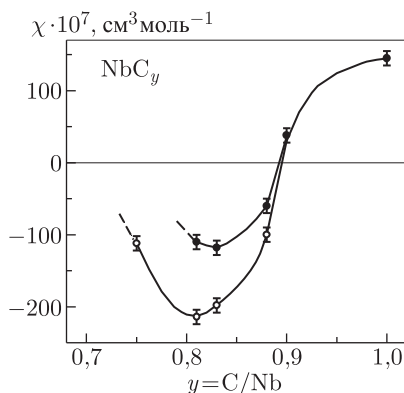


Рис. 11.53. Изменение магнитной восприимчивости  $\chi$  в зависимости от состава неупорядоченного (●) и упорядоченного (○) карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  при температуре 300 К [63]

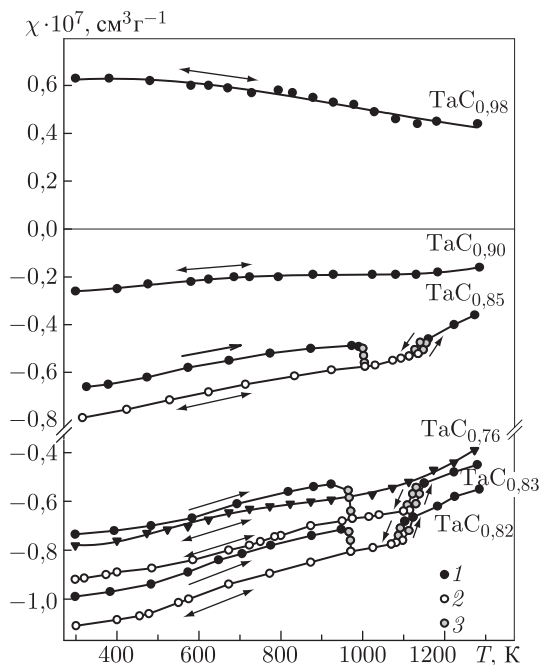


Рис. 11.54. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость  $\chi$  карбида тантала  $\text{TaC}_y$  [247, 262, 264]: 1 — неупорядоченное состояние, 2 — упорядоченное состояние, 3 — переходное состояние. Направление изменения температуры показано стрелками

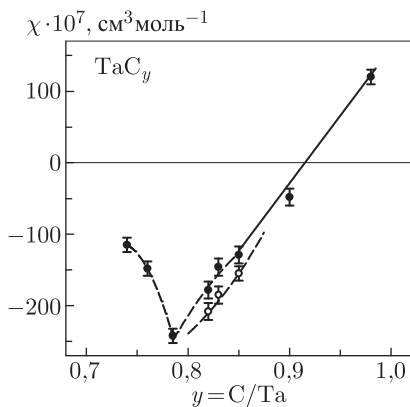


Рис. 11.55. Изменение магнитной восприимчивости  $\chi$  в зависимости от состава неупорядоченного (●) и упорядоченного (○) карбида тантала  $\text{TaC}_y$  при температуре 300 К [264]

отожженного в процессе измерения карбида  $\text{TaC}_y$  ( $0,82 \leq y \leq 0,85$ ) меньше, чем закаленного карбида того же состава (рис. 11.54). Температурные зависимости восприимчивости образцов карбида тантала, отожженных по режиму  $\nu$  (см. рис. 3.2) и отожженных в процессе измерения  $\chi$ , совпадают. На зависимостях  $\chi(T)$  карбидов  $\text{TaC}_y$  с  $y < 0,80$  и  $y > 0,90$  никаких особенностей не наблюдается, так как эти составы карбида тантала лежат за пределами области  $\text{TaC}_{0,79}\text{--TaC}_{0,89}$ , в которой, согласно нейтронографическим измерениям, образуется несоразмерная упорядоченная фаза, близкая к типу  $\text{M}_6\text{C}_5$  [11].

Измерения показали, что упорядочение сопровождается понижением магнитной восприимчивости карбида тантала (рис. 11.55); наибольшее различие восприимчивостей карбидов  $\text{TaC}_y$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях  $\Delta\chi = \chi_{\text{disord}} - \chi_{\text{ord}}$  наблюдается для карбида  $\text{TaC}_{0,83}$ .

Еще одним нестехиометрическим соединением, упорядочение в котором изучали с помощью магнитной восприимчивости, является карбид титана  $\text{TiC}_y$ . Карбид  $\text{TiC}_y$



имеет самую широкую среди всех кубических карбидов область гомогенности  $0,48 \leq y \leq 1,00$  [5, 6], и в нем, по экспериментальным структурным данным [154, 159, 266–269] и по результатам расчетов [47, 269–272], образуются упорядоченные фазы  $Ti_2C$ ,  $Ti_3C_2$  и  $Ti_6C_5$ .

Согласно работе [251], карбид  $TiC_{0,96}$  является парамагнетиком с величиной восприимчивости, близкой к нулю; с ростом отклонения от стехиометрии восприимчивость  $\chi$  карбида титана повышается, причем в области  $TiC_{0,62}$ – $TiC_{0,70}$  восприимчивость почти не меняется (см. рис. 11.50).

Исследования температурных зависимостей  $\chi(T)$  карбида титана с разным содержанием углерода [242, 258] обнаружили, что восприимчивость нелинейно растет с повышением температуры (рис. 11.56). Восприимчивость карбидов  $TiC_{0,83}$ ,  $TiC_{0,90}$ ,

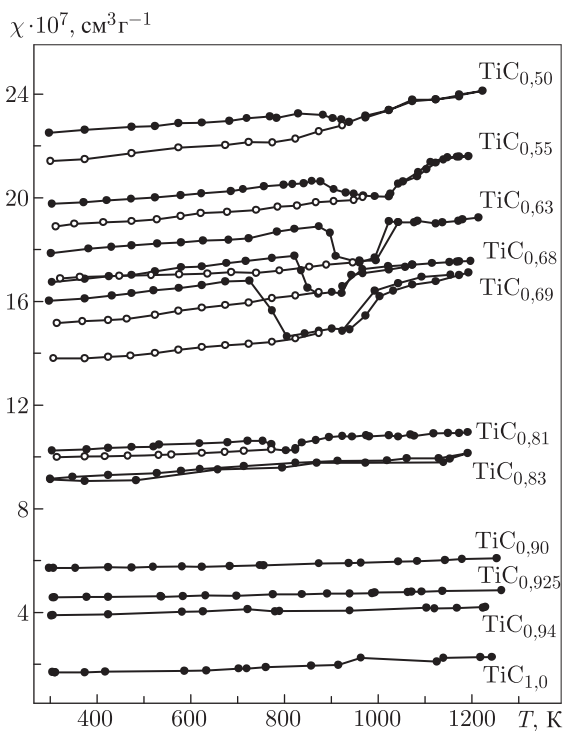


Рис. 11.56. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  нестехиометрического карбида титана  $TiC_y$  в неупорядоченном (●) и упорядоченном (○) состояниях [242, 258]

$TiC_{0,925}$ ,  $TiC_{0,94}$  и  $TiC_{1,00}$  увеличивалась без каких-либо эффектов, свидетельствующих о фазовых превращениях. На зависимостях  $\chi(T)$  карбидов  $TiC_{0,50}$ ,  $TiC_{0,55}$ ,  $TiC_{0,59}$ ,  $TiC_{0,63}$ ,  $TiC_{0,68}$ ,  $TiC_{0,69}$  и  $TiC_{0,81}$  наблюдается аномальное уменьшение  $\chi$  при 750–950 К, а затем вновь рост  $\chi$  при дальнейшем повышении температуры (рис. 11.56). Дифракционные исследования показали, что эти изменения магнитной восприимчивости связаны с упорядочением и последующим разупорядочением карбида титана, которые происходят во время нагрева. Наличие небольшого гистерезиса в области превращения (см. рис. 11.56) позволяет считать, что упорядочение в карбиде титана является фазовым переходом, близким к первому роду.

Упорядочение карбида титана  $\text{TiC}_y$  сопровождается уменьшением магнитной восприимчивости на  $(40 - 120) \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  в зависимости от состава карбида (рис. 11.57). Аналогичный эффект наблюдается при упорядочении карбидов ниобия

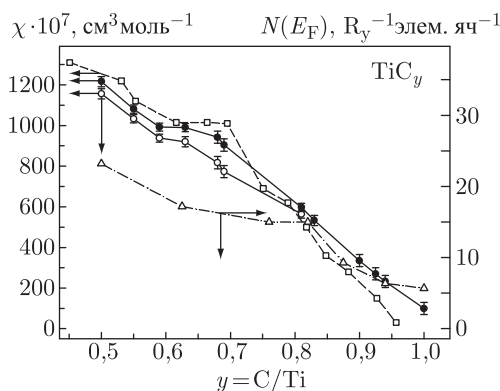


Рис. 11.57. Изменения магнитной восприимчивости  $\chi$  при 300 К и плотности электронных состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , в пределах области гомогенности кубического карбида титана  $\text{TiC}_y$ : восприимчивость неупорядоченного (●) и упорядоченного (○) карбида  $\text{TiC}_y$  по данным [242, 258]; (□) данные [251] по восприимчивости неупорядоченного карбида титана; (△) плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  [137]

и тантала: при 300 К для  $\text{NbC}_{0,83}$  и  $\text{TaC}_{0,83}$  величина  $\Delta\chi = \chi_{\text{disord}} - \chi_{\text{ord}}$  равна  $76 \cdot 10^{-7}$  и  $39 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ , соответственно.

Попытка изучить влияние упорядочения на магнитную восприимчивость нестехиометрического карбида титана была предпринята также в работе [256]. Восприимчивость измеряли при температуре от 300 до 1300 К. Для измерений использовали карбид  $\text{TiC}_{0,59}$ , закаленный от температуры 1270 К (скорость охлаждения неизвестна), и карбиды  $\text{TiC}_{0,59}$ ,  $\text{TiC}_{0,65}$  и  $\text{TiC}_{0,74}$ , отожженные при температуре от 1270 до 970 К со скоростью  $50 \text{ К} \cdot \text{час}^{-1}$  и затем охлажденные до температуры 300 К в течение трех часов. В отожженных образцах предполагалось наличие упорядоченной фазы  $\text{Ti}_8\text{C}_5$  (по современным структурным данным такая упорядоченная фаза не существует). С ростом температуры магнитная восприимчивость указанных образцов  $\text{TiC}_y$  незначительно увеличивалась. Единственная наблюдавшаяся особенность — излом зависимости  $\chi(T)$  закаленного карбида  $\text{TiC}_{0,59}$  и увеличение температурного коэффициента  $d\chi/dT$  при температуре около 1000 К. Зависимость  $\chi(T)$  отожженного карбида  $\text{TiC}_{0,59}$  является линейной. Восприимчивость закаленного карбида  $\text{TiC}_{0,59}$  в интервале 800–1000 К, где происходит упорядочение [242, 267], измерена с шагом 100 К, поэтому авторы работы [256] не могли обнаружить отчетливый эффект упорядочения. Отсутствие на зависимости  $\chi(T)$  карбида  $\text{TiC}_{0,74}$  каких-либо эффектов упорядочения обусловлено тем, что  $\text{TiC}_{0,74}$  по составу находится за пределами областей гомогенности упорядоченных фаз. Действительно, основной упорядоченной фазой карбида титана является фаза  $\text{Ti}_2\text{C}$ , которая существует при  $T < 1000 \text{ К}$  в области  $\text{TiC}_{0,48} - \text{TiC}_{0,58-0,59}$ ; в интервале  $\text{TiC}_{0,63} - \text{TiC}_{0,67}$  может возникать упорядоченная фаза  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  [154]. Изменение восприимчивости можно было, по-видимому, наблюдать на карбиде  $\text{TiC}_{0,65}$  при переходе из закаленного неупорядоченного состояния в равновесное упорядоченное, но авторы работы [256] не измеряли восприимчивость неупорядоченного карбида  $\text{TiC}_{0,65}$ . Таким образом, в результате ошибочной методики

эксперимента авторы работы [256] не смогли выяснить, как упорядочение влияет на магнитную восприимчивость нестехиометрического карбида титана.

Наименее изученное соединение из группы сильно нестехиометрических тугоплавких соединений — это карбид гафния  $\text{HfC}_y$ . Систематически он никогда не исследовался и о его электронном и кристаллическом строении, о зависимостях его физических свойств от состава и температуры либо ничего не известно, либо имеются разрозненные данные 40–50-летней давности.

Долгое время в литературе не было экспериментальных сведений об упорядочении нестехиометрического карбида гафния  $\text{HfC}_y$ . Это обусловлено практической невозможностью прямого изучения структуры упорядоченных фаз карбида  $\text{HfC}_y$  дифракционными методами: в рентгеновском эксперименте относительная интенсивность возможных сверхструктурных отражений очень мала из-за большого различия амплитуд рассеяния атомами Hf и C, а в случае дифракции нейтронов поглощение последних массивными ядрами гафния очень велико, поэтому общая интенсивность дифракционного спектра низка и сверхструктурные рефлексы практически невозможно наблюдать. ЯМР для изучения распределения атомов в кристаллической решетке  $\text{HfC}_y$  не применим, так как наиболее распространенные изотопы гафния  $^{180}\text{Hf}$ ,  $^{176}\text{Hf}$  и  $^{174}\text{Hf}$  и углерода  $^{12}\text{C}$  имеют ядра с нулевым спином, не обладающие магнитным и квадрупольным электрическим моментами.

Между тем теоретические расчеты [2, 47, 271, 273–275] (см. также раздел 10.3.3) показывают, что неупорядоченное состояние карбида  $\text{HfC}_y$  термодинамически равновесно при температуре выше 800 К, а при более низкой температуре в условиях термодинамического равновесия должны существовать упорядоченные фазы карбида гафния  $\text{Hf}_3\text{C}_2$  и  $\text{Hf}_6\text{C}_5$ . Неупорядоченный карбид  $\text{HfC}_y$ , закаленный от температуры выше 1000 К, может неопределенно долго существовать при  $T < 800$  К как метастабильно устойчивая неравновесная фаза, поскольку скорость диффузионных процессов при температуре ниже 800 К очень мала и достижение равновесного упорядоченного состояния с помощью отжига крайне затруднено. Таким образом, теоретически предсказываемое упорядочение нестехиометрического карбида  $\text{HfC}_y$  очень трудно обнаружить экспериментально.

В связи с невозможностью прямого исследования упорядочения нестехиометрического карбида гафния  $\text{HfC}_y$  структурными методами, авторы работ [244, 259–261] применили косвенный метод изучения переходов беспорядок–порядок с помощью измерения магнитной восприимчивости. Они опирались на предшествующие исследования нестехиометрических карбидов ниобия и тантала [17, 63, 64, 247, 262, 264], показавшие, что магнитная восприимчивость  $\chi$  крайне чувствительна к изменениям электронной структуры, которыми сопровождаются переходы из неупорядоченного состояния в упорядоченное и обратно.

Для исследования использовали образцы неупорядоченного карбида  $\text{HfC}_y$  с разным содержанием углерода ( $y = 0,62, 0,71, 0,78, 0,80, 0,83, 0,87, 0,90, 0,96$ ), полученные твердофазным вакуумным синтезом при 2200 К с последующей закалкой от 2200 до 300 К со скоростью  $2000 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$  (температурный режим синтеза показан на рис. 3.1). Все образцы были гомогенны и содержали одну фазу со структурой  $B1$ . Восприимчивость измеряли на высокочувствительных магнитных весах, предназначенных для изучения слабых пара- и диамагнетиков, в полях напряженностью 7,2, 8,05 и 8,8 кЭ в интервале температур 300–1250 К в вакууме не хуже 0,001 Па. Чувствительность магнитных весов составляла  $2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . Восприимчивость исследованного карбида гафния не зависела от напряженности магнитного поля, что указывает на отсутствие ферромагнитных примесей. Относительная ошибка измерений не превышала 3 %. Измерения проводили с выдержкой 1,5–2,0 часа при

каждой температуре до установления постоянного значения  $\chi$ , не меняющегося со временем.

Исследование зависимостей  $\chi(T)$  показало, что с повышением температуры восприимчивость карбидов  $\text{HfC}_{0,62}$ ,  $\text{HfC}_{0,80}$ ,  $\text{HfC}_{0,87}$ ,  $\text{HfC}_{0,90}$ ,  $\text{HfC}_{0,96}$  нелинейно растет без каких-либо эффектов, свидетельствующих о фазовых превращениях. На зависимостях  $\chi(T)$  карбидов  $\text{HfC}_{0,71}$ ,  $\text{HfC}_{0,78}$  и  $\text{HfC}_{0,83}$  наблюдается аномальное понижение  $\chi$  при 835–860 К, а затем вновь рост  $\chi$  при последующем повышении температуры (рис. 11.58). Согласно расчетам [271, 273], в карбиде гафния образуются упорядо-

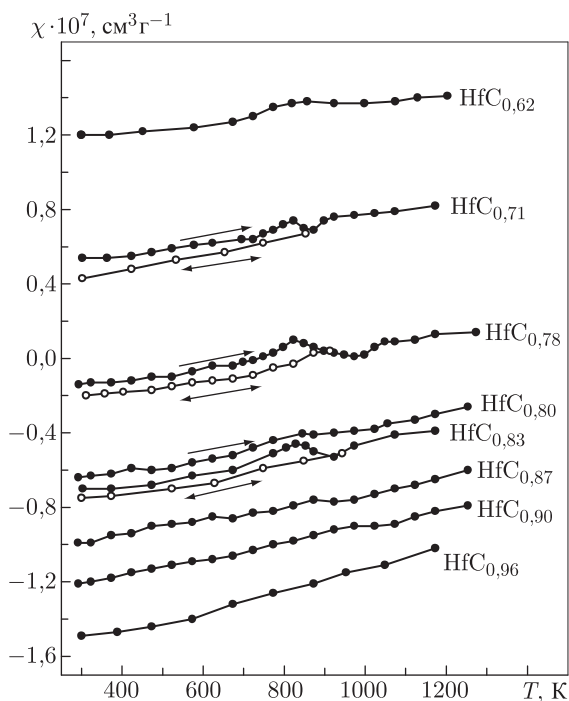


Рис. 11.58. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость  $\chi$  карбидов гафния  $\text{HfC}_y$  [244, 259-261]: ● — неупорядоченное состояние, ○ — упорядоченное состояние. Направление изменения температуры показано стрелками

ченные фазы  $\text{Hf}_3\text{C}_2$  и  $\text{Hf}_6\text{C}_5$ , для которых температуры перехода  $T_{tr}$ , в зависимости от состава неупорядоченного карбида, составляют 600–800 К. Можно предположить, что наблюдаемое аномальное падение восприимчивости карбида гафния, а затем ее рост связаны с происходящим во время измерения упорядочением и последующим разупорядочением.

Наличие слабого гистерезиса в области равновесного перехода порядок–беспорядок позволяет считать, что упорядочение в  $\text{HfC}_y$  является фазовым превращением первого рода. Отметим такой интересный экспериментальный результат как нулевая восприимчивость карбида  $\text{HfC}_{0,78}$ , сохраняющаяся в интервале от 910 до 980 К (рис. 11.58). Отсутствие каких-либо особенностей на зависимости  $\chi(T)$  карбида  $\text{HfC}_{0,80}$  (рис. 11.58) означает, по-видимому, что этот карбид по составу лежит на границе областей существования упорядоченных фаз  $\text{Hf}_3\text{C}_2$  и  $\text{Hf}_6\text{C}_5$  и потому не испытывает упорядочения. Для формирования возможного ближнего

или дальнего порядка порошок карбида  $\text{HfC}_{0,80}$  был дополнительно отожжен при 750 К в течение 20 час и изучен методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-200С [244, 261]. На электронограммах отдельных зерен карбида  $\text{HfC}_{0,80}$  наблюдались только системы точечных отражений от плоскостей обратной решетки кубической фазы  $\text{HfC}_y$ . Таким образом, электронография подтвердила отсутствие ближнего и дальнего порядка в распределении вакансий в карбиде  $\text{HfC}_{0,80}$ .

Зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  от относительного содержания углерода в карбиде гафния  $\text{HfC}_y$  при 300 К представлена на рис. 11.59. Ранее магнитную

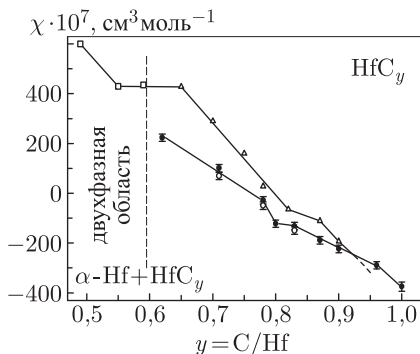


Рис. 11.59. Зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  от состава карбида гафния  $\text{HfC}_y$  при температуре 300 К: однофазный ( $\Delta$ ) неупорядоченный карбид  $\text{HfC}_y$  и двухфазные ( $\square$ ) образцы ( $\text{Hf} + \text{HfC}_y$ ) [251]; неупорядоченный ( $\bullet$ ) и упорядоченный ( $\circ$ ) карбид  $\text{HfC}_y$  [259]; пунктир — нижняя граница области гомогенности карбида гафния  $\text{HfC}_y$

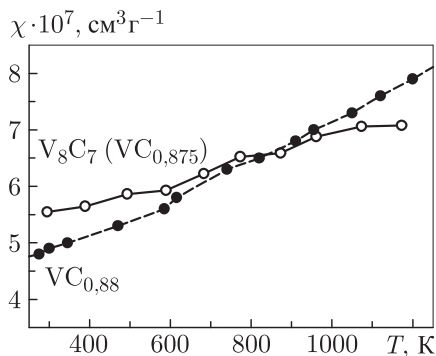


Рис. 11.60. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  нестехиометрического карбида ванадия: неупорядоченный карбид  $\text{VC}_{0,88}$  ( $\bullet$ ) [245], нанокристаллический упорядоченный карбид  $\text{V}_8\text{C}_7$  ( $\text{VC}_{0,875}$ ) ( $\circ$ ) [49, 50, 276]

восприимчивость  $\text{HfC}_y$  в области его гомогенности при комнатной температуре изучали в работе [251]: близкий к стехиометрии карбид гафния является диамагнитным; при отклонении от стехиометрии магнитная восприимчивость повышается, переходя от диамагнитных к парамагнитным значениям в области состава  $\text{HfC}_{0,82}$ . Согласно работам [244, 259, 260], восприимчивость карбида  $\text{HfC}_y$  в области  $0,6 < y < 0,9$  несколько меньше, чем измеренная в работе [251]; при  $y = 0,9$  данные [251] и [244, 259] по восприимчивости почти совпадают (рис. 11.59). Несколько завышенные значения восприимчивости карбида гафния, изученного в работе [251], могут быть связаны с наличием в нем малой ( $\sim 0,01$  ат. %) ферромагнитной примеси.

Упорядочение карбидов  $\text{HfC}_{0,71}$ ,  $\text{HfC}_{0,78}$  и  $\text{HfC}_{0,83}$  приводит к очень слабому уменьшению магнитной восприимчивости (рис. 11.59). Для карбида гафния влияние упорядочения на восприимчивость по величине заметно меньше, чем для карбидов ниобия, тантала и титана: при 300 К для  $\text{HfC}_{0,83}$  величина  $\Delta\chi = \chi_{\text{disord}} - \chi_{\text{ord}}$  равна всего лишь  $9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Магнитную восприимчивость  $\chi$  упорядоченного нестехиометрического карбида ванадия  $\text{V}_8\text{C}_7$  ( $\text{VC}_{0,875}$ ) измеряли в работах [49, 50, 276]. Исследованный карбид ванадия представлял собой нанокристаллический порошок, причем наноструктура

в нем была сформирована благодаря переходу беспорядок–порядок, при котором период базисной кубической кристаллической решетки со структурой  $B1$  скачкообразно увеличивался от 0,41638 до 0,41685 нм, т.е. почти на 0,0005 нм [48, 50, 52, 277]. Измерения восприимчивости проводили в полях напряженностью 7,2, 8,05 и 8,8 кЭ в интервале температур 300–1200 К. Восприимчивость карбида ванадия не зависела от напряженности магнитного поля, что свидетельствовало об отсутствии в нем ферромагнитных примесей.

Температурная зависимость  $\chi(T)$  нанокристаллического упорядоченного карбида ванадия  $V_8C_7$  (рис. 11.60) в пределах точности измерений согласуется с данными [245] для крупнокристаллического неупорядоченного карбида  $VC_{0,88}$ , отличаясь только меньшей величиной температурного коэффициента  $d\chi/dT$ . На зависимости  $\chi(T)$  отсутствуют какие-либо явно выраженные особенности, свидетельствующие о разупорядочении при повышении температуры. Это, по-видимому, связано с тем, что максимальная температура измерения восприимчивости ( $\sim 1200$  К) меньше температуры перехода порядок–беспорядок  $V_8C_7-VC_{0,875}$ , равной 1330–1420 К [12, 21, 23, 163, 164, 278, 279]. Таким образом, влияние упорядочения на магнитную восприимчивость нестехиометрического карбида ванадия по существу не исследовано. Магнитная восприимчивость нестехиометрического карбида циркония с учетом его структурного состояния также до сих пор не изучалась.

Наблюдаемые в работах [17, 63–65, 242, 244, 247, 258–264] изменения магнитной восприимчивости  $\chi$  обусловлены изменением состава нестехиометрических карбидов  $MC_y$ , с одной стороны, и эффектами упорядочения, с другой стороны. Рассмотрим возможные причины этих изменений.

### 11.5.3. Влияние нестехиометрии

Как уже было отмечено, магнитная восприимчивость нестехиометрических соединений переходных металлов в большой степени подобна восприимчивости этих металлов и включает в себя те же, хотя и модифицированные основные вклады. В общем случае магнитную восприимчивость  $\chi$  проводящих веществ, не обладающих спонтанной намагниченностью, т.е. магнитным порядком, можно представить как

$$\chi = \chi_p^- + \chi_{orb} + \chi_{so}, \quad (11.40)$$

где  $\chi_p^-$  — основной положительный вклад в восприимчивость, связанный с парамагнетизмом Паули электронов проводимости;  $\chi_{orb}$  — вклад в восприимчивость, связанный с орбитальным движением электронов;  $\chi_{so}$  — вклад, обусловленный спин-орбитальным связыванием. В релятивистском расчете [280] на примере ванадия показано, что по величине вклад  $\chi_{so}$  много меньше, чем два других вклада в восприимчивость, и потому им можно пренебречь; при расчете восприимчивости Ti, Zr и Hf [227] вклад  $\chi_{so}$  также принят пренебрежимо малым. Орбитальный вклад в восприимчивость,  $\chi_{orb}$ , можно разложить на следующие составляющие:

$$\chi_{orb} = \chi_d^- + \chi_{VVorb} + \chi_p^+ + \chi_d^+, \quad (11.41)$$

где  $\chi_d^- = -(m_0/m^*)^2 \chi_p^-(0)/3$  — вклад, связанный с диамагнетизмом Ландау электронов проводимости, ( $m_0$  — масса свободного электрона;  $m^*$  — эффективная масса);  $\chi_{VVorb}$  — орбитальный парамагнетизм Ван-Флека;  $\chi_p^+$  и  $\chi_d^+$  — пара- и диамагнетизм ионных остовов (заполненных электронных оболочек). С учетом выражения (11.41) магнитную восприимчивость (11.40) переходных металлов можно записать в виде

$$\chi = \chi_p^- + \chi_d^- + \chi_{VVorb} + \chi_p^+ + \chi_d^+. \quad (11.42)$$

Заметим, что три первых слагаемых в выражении (11.42) являются сложными интегральными функциями от распределений Ферми, дающими вероятность нахождения электрона в состоянии с определенной энергией  $E(\mathbf{k})$ , и от операторов спиновых или орбитальных моментов, матричные элементы которых связывают состояния электронов с разными волновыми векторами  $\mathbf{k}$ . Поэтому для теоретического вычисления восприимчивости нужно знать как минимум закон дисперсии  $E(\mathbf{k})$  и волновые функции электронов.

В соответствии с (11.42) измеряемая магнитная восприимчивость нестехиометрических карбидов и нитридов  $\text{MX}_y$  переходных металлов IV и V групп также представляет собой сумму нескольких вкладов [2, 5, 6]:

$$\chi(T) = \chi_p^-(T) + \chi_d^- + \chi_{VV \text{ orb}} + \chi_{pM}^+ + \chi_{dM}^+ + y(\chi_{pX}^+ + \chi_{dX}^+), \quad (11.43)$$

где  $\chi_{pM}^+ \equiv 0$  и  $\chi_{pX}^+ \equiv 0$ ; значения  $\chi_{dM}^+$  для  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  приведены в начале п. 11.5, а для  $\text{C}^{4+}$  и  $\text{N}^{5+}$  величины остоного диамагнетизма  $\chi_{dX}^+$  равны  $-1,5 \cdot 10^{-7}$  и  $-1,0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  [239], соответственно. Разница в выражениях (11.42) и (11.43) для магнитной восприимчивости переходных металлов M и их нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  состоит не только в появлении дополнительного слагаемого, зависящего от концентрации неметаллических атомов X и учитывающего вклад их ионных остовов, но прежде всего в том, что распределение плотности электронных состояний по энергии в нестехиометрических соединениях существенно отлично от такового в металлах.

Из всех слагаемых уравнения (11.43) от температуры зависит только вклад паулиевского парамагнетизма [281]:

$$\chi_p^-(T) = 2N_A \mu_B^2 N(E_F) + \frac{\pi^2 k_B^2}{3} N_A \mu_B^2 \left\{ N''(E_F) - \frac{[N'(E_F)]^2}{N(E_F)} \right\} T^2, \quad (11.44)$$

где  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $N'(E_F)$  и  $N''(E_F)$  — значения первой и второй производных плотности электронных состояний по энергии при  $E = E_F$ . Величина  $\chi_d^-$  пропорциональна парамагнетизму Паули  $\chi_p^-(0)$  при 0 К. Если экстраполировать измеренную восприимчивость на 0 К и ввести поправки на пара- и диамагнетизм ионных остовов, то полученная величина  $\chi^*(0)$  будет суммой двух парамагнитных и одного диамагнитного вкладов:  $\chi^*(0) = \chi_p^-(0) + \chi_d^-(0) + \chi_{VV \text{ orb}}$ . Из формулы (11.44) ясно, что при 0 К парамагнетизм Паули непосредственно зависит только от плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ .

При уменьшении содержания углерода магнитная восприимчивость карбидов ниобия  $\text{NbC}_y$  и тантала  $\text{TaC}_y$  понижается, достигая минимума для  $\text{NbC}_{0,83}$  (рис. 11.53) и  $\text{TaC}_{0,78}$  (рис. 11.55); зависимость величины  $\chi^*(0)$  от состава этих карбидов имеет такой же вид. Орбитальный парамагнетизм Ван-Флека,  $\chi_{VV \text{ orb}}$ , всегда положителен и при отклонении состава неупорядоченных карбидов  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$  от стехиометрии может только увеличиваться из-за искажения симметрии ближайшего окружения атомов металла и существенной несферичности волновых функций электронов. Поэтому наблюдаемое снижение восприимчивости карбидов  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$  и изменение ее знака при уменьшении содержания углерода можно объяснить только изменением величин вкладов  $\chi_p^-$  и  $\chi_d^-$ .

Электронный энергетический спектр карбидов переходных металлов V группы образуют две перекрывающиеся полосы, соответствующие взаимодействиям M–C и M–M. Высокоэнергетическая M–M-полоса даже в стехиометрическом карбиде заполнена менее чем наполовину. При отклонении состава карбида от стехиометрии степень заполнения M–M-полосы меняется и плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  снижается (см. рис. 3.17, 3.19) [138, 282, 83]; следствием



этого является уменьшение величины  $\chi_p^-$ . По мере приближения к нижней границе области гомогенности полоса М–М оказывается почти пустой. Согласно работе [281], эффективная масса коллективизированных электронов быстро уменьшается при уменьшении степени заполнения энергетической полосы, если полоса занята менее чем наполовину. Это приводит к увеличению диамагнетизма. Отклонение состава карбидов  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$  от стехиометрии также сопровождается уменьшением эффективной массы электронов проводимости и, как следствие, быстрым возрастанием диамагнетизма электронного газа. При появлении незаполненных электронных уровней в области перекрывания М–С и М–М полос эффективная масса электронов начинает расти, а диамагнитный вклад уменьшается. Результатом такого изменения плотности электронных состояний  $N(E_F)$  и эффективной массы  $m^*$  является минимум восприимчивости, соответствующий области перекрывания полос М–С и М–М. Для неупорядоченных карбидов  $\text{NbC}_y$  ( $0,79 \leq y \leq 0,87$ ) и  $\text{TaC}_y$  ( $0,76 < y < 0,83$ ) величина  $\chi^*(0) = \chi_p^- + \chi_d^-$  меньше нуля. Это возможно в том и только в том случае, если  $\chi_d^-$  (диамагнетизм Ландау электронов проводимости) по абсолютной величине превосходит  $\chi_p^-$  (паулиевский парамагнетизм). Поскольку  $\chi_d^- = -(m_0/m^*)^2 \chi_p^-(0)/3$ , то  $|\chi_d^-| > \chi_p^-$ , если  $m_0/m^* > \sqrt{3}$ . Таким образом, значительный диамагнетизм неупорядоченных нестехиометрических карбидов ниобия и тантала обусловлен малой эффективной массой электронов проводимости. В целом изменение магнитной восприимчивости неупорядоченных карбидов ниобия и тантала связано с изменением пара- и диамагнетизма электронов проводимости.

Концентрационную зависимость восприимчивости  $\chi(y)$  карбида  $\text{NbC}_y$  можно сопоставить с изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , в зависимости от состава карбида. Такая зависимость была получена авторами [138], которые в приближении когерентного потенциала методом Корринги–Кона–Ростокера (ККР–КП) рассчитали зонную структуру карбида  $\text{NbC}_y$  с разным содержанием углерода. Согласно работе [138], для карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  зависимость  $N(E_F)$  от  $y$  имеет четко выраженный минимум, соответствующий карбиду  $\text{NbC}_{0,83}$  (см. рис. 3.19). По данным зонного расчета [237], выполненного методом ЛКАО–КП, минимум  $N(E_F)$  соответствует карбиду  $\text{NbC}_{0,85}$ . Результаты [138, 237] хорошо согласуются с экспериментальной зависимостью  $\chi(y)$  неупорядоченного карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  (см. рис. 11.53).

Рассмотрим теперь влияние нестехиометрии на магнитную восприимчивость неупорядоченных нестехиометрических карбидов титана  $\text{TiC}_y$  и гафния  $\text{HfC}_y$ .

При уменьшении содержания углерода  $y$  магнитная восприимчивость карбидов  $\text{TiC}_y$  и  $\text{HfC}_y$  увеличивается (рис. 11.57 и 11.59); величины  $\chi^*(0)$  как функции состава карбидов меняются аналогичным образом. Вклад (парамагнетизм Ван–Флека)  $\chi_{\text{VVOFB}}$  положителен и при отклонении состава карбидов от стехиометрии растет из-за искажения симметрии ближайшего окружения металлических атомов. Расчет зонной структуры карбидов  $\text{TiC}_y$  и  $\text{ZrC}_y$  методом ККР–КП [137, 138] показал, что при отклонении состава карбида  $\text{MC}_y$  от стехиометрии вид распределения плотности электронных состояний  $N(E)$  меняется — кривая  $N(E)$  становится менее структурированной и все пики постепенно сглаживаются. В первую очередь уменьшается степень заполнения М–С полосы и снижается интенсивность пиков, в которые основной вклад вносят  $p$ -электроны неметалла. Вблизи минимума плотности состояний между М–С и М–М полосами появляются вакансионные пики, заполняемые в основном электронами, высвобождающимися из связей М–С. Отклонение от стехиометрии и появление вакансий в наименьшей степени влияет на высокоэнергетические пики, расположенные выше уровня Ферми, т. е. на полосу проводимости, имеющую преимущественно металлический характер. Уровень Ферми незначительно смещается

в область меньших энергий, где расположены вакансионные пики, и плотность состояний  $N(E_F)$  на нем для  $TiC_y$  увеличивается (см. рис. 3.13) [137, 138, 250, 284], приводя к росту величины  $\chi_p^-(0)$ . Для карбида гафния расчет зонной структуры отсутствует, но исходя из подобия карбидов титана, циркония и гафния можно предположить, что качественно плотность состояний  $N(E)$  в зависимости от состава  $HfC_y$  меняется так же, как в  $TiC_y$  и  $ZrC_y$ , и отклонение от стехиометрии сопровождается ростом  $N(E_F)$ . Это согласуется с увеличением восприимчивости неупорядоченного карбида  $HfC_y$  при уменьшении содержания углерода. Полоса проводимости  $M-M$  в карбидах переходных металлов IV группы заполнена менее чем наполовину, поэтому ее изменение ее заполнения сопровождается ростом эффективной массы коллективизированных электронов и, следовательно, уменьшением (по абсолютной величине) диамагнетизма Ландау. Таким образом, при отклонении состава карбидов  $TiC_y$  и  $HfC_y$  от стехиометрии к нижней границе области гомогенности положительные вклады  $\chi_{VV\text{ orb}}$  и  $\chi_p^-(0)$  растут, а отрицательный вклад  $\chi_d^-$  уменьшается по абсолютной величине; следствием этого является наблюдаемая общая тенденция к увеличению магнитной восприимчивости неупорядоченных карбидов  $TiC_y$  и  $HfC_y$  при уменьшении  $y$ .

Наличие на зависимости  $\chi(y, 300)$  неупорядоченного карбида  $TiC_y$  участка, где восприимчивость слабо меняется с составом ( $0,59 \leq y \leq 0,63$ , рис. 11.57), указывает, что в этой области плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  мало зависит от состава карбида. Это согласуется с результатами теоретического расчета электронной структуры  $TiC_y$  [137], согласно которым в стехиометрическом карбиде  $TiC_{1,00}$  уровень Ферми расположен в минимуме плотности состояний, т. е. области перекрытия подполос  $Ti-C$  и  $Ti-Ti$ ; с ростом концентрации вакансий  $(1-y)$  от 0 до 0,5 энергия Ферми  $E_F$  понижается от 0,69 до 0,66 Ry (от 9,4 до 9,0 эВ), а плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  в расчете на одну элементарную ячейку увеличивается от 5 до 23 Ry<sup>-1</sup> (от 0,092 до 0,423 эВ<sup>-1</sup>форм. ед.<sup>-1</sup> или от 0,05 до 0,282 эВ<sup>-1</sup>атом<sup>-1</sup>) (рис. 11.57). Рост концентрации вакансий сопровождается сглаживанием всех острых пиков в плотности состояний (особенно ниже  $E_F$ ), уменьшением степени заполнения низкоэнергетической полосы  $Ti-C$  взаимодействий, слабым изменением формы высокоэнергетической полосы  $Ti-Ti$  взаимодействий и появлением вакансионного пика в области минимума плотности состояний. Этот пик с ростом концентрации вакансий увеличивается по интенсивности и при этом размывается. На рассчитанной в работе [137] зависимости плотности состояний  $N(E_F)$  от относительного содержания углерода  $y$  в карбиде  $TiC_y$  имеется практически линейный участок (см. рис. 11.57). Этот участок с  $N(E_F) \approx 15 - 17 \text{ Ry}^{-1}$  (0,152 – 0,192 эВ<sup>-1</sup>атом<sup>-1</sup>) соответствует области составов  $TiC_{0,82}-TiC_{0,625}$ , т. е. почти той же области, где на концентрационной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(y, 300)$  неупорядоченного карбида титана наблюдается участок, близкий к линейному (рис. 11.57).

Для неупорядоченного карбида  $HfC_y$  с  $y \geq 0,76$  величина  $\chi^*(0) = \chi_p^-(0) + \chi_d^- + \chi_{VV\text{ orb}}$  отрицательна (рис. 11.59). Это возможно только в том случае, если диамагнетизм Ландау  $\chi_d^-$  по абсолютной величине превосходит паулиевский парамагнетизм  $\chi_p^-$ , то есть в случае, если  $m_0/m^* > \sqrt{3}$ . Таким образом, диамагнетизм неупорядоченного карбида  $HfC_y$  при  $y \geq 0,76$  обусловлен малой эффективной массой электронов проводимости.

Диамагнетизм нестехиометрических карбидов  $NbC_y$  ( $y < 0,9$ ),  $TaC_y$  ( $y < 0,9$ ) и  $HfC_y$  ( $y > 0,76$ ), обусловленный большим вкладом в восприимчивость диамагнетизма электронов проводимости вследствие малой эффективной массы последних, существенно отличает эти карбиды от переходных металлов, на основе которых они образованы. Действительно, в переходных металлах диамагнетизм электронов

проводимости, которыми являются  $s$ -электроны, невелик [223]. Что касается  $d$ -электронов, то в переходных металлах они сильно локализованы и их роль в проводимости мала; кроме того,  $d$ -электроны имеют большую эффективную массу.

Магнитная восприимчивость карбида циркония  $ZrC_y$  монотонно понижается с ростом содержания углерода в карбиде (см. рис. 11.50). Этот результат согласуется с расчетами зонной структуры  $ZrC_y$  (см. рис. 3.15) [138], согласно которым плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  при переходе от  $ZrC_{0,60}$  к  $ZrC_{1,00}$  уменьшается от 0,33 до 0,09 эВ<sup>-1</sup>форм. ед.<sup>-1</sup> (или от 17,8 до 5,1 Ry<sup>-1</sup> в расчете на элементарную ячейку). В случае нитрида циркония  $ZrN_y$  из расчетов [138] следует наличие максимума  $N(E_F)$ , соответствующего нитриду  $ZrN_{0,65}$  (см. рис. 3.16). На экспериментальной зависимости  $\chi(y, 300)$  нитрида циркония [251] (см. рис. 11.50) какие-либо экстремумы отсутствуют, однако с учетом данных [138] и общих представлений об электронном энергетическом спектре нестехиометрических соединений  $MX_y$  с кубической структурой  $B1$  на зависимости  $\chi(y)$  при  $y < 0,8$  должен наблюдаться экстремум.

#### 11.5.4. Ближний и дальний порядок

Каковы причины наблюдаемого уменьшения магнитной восприимчивости нестехиометрических карбидов  $NbC_y$ ,  $TaC_y$ ,  $HfC_y$  и  $TiC_y$  при упорядочении?

Уменьшение восприимчивости  $\chi$  при упорядочении возможно, если эффективная масса коллективизированного электрона в упорядоченном карбиде меньше, чем в неупорядоченном, т. е. если  $m_{ord}^* < m_{disord}^*$ . Если изменение эффективной массы электронов проводимости при упорядочении мало, то уменьшение восприимчивости может быть связано с изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ . Однако для карбида ниобия величина  $N(E_F)$  при упорядочении меняется очень слабо [59, 285, 286] и нет оснований считать, что в карбидах тантала, титана и гафния ситуация будет другой. Таким образом, уменьшение плотности электронных состояний на уровне Ферми как причину уменьшения  $\chi$  карбидов при переходах беспорядок–порядок можно исключить.

Наиболее вероятной причиной уменьшения восприимчивости при упорядочении может быть изменение вклада орбитального парамагнетизма, связанное с формированием ближнего порядка [63, 264]. Ближний порядок обязательно возникает при образовании дальнего порядка, т. е. при упорядочении. В работах [287, 288] такой ближний порядок назван сверхструктурным.

Магнитная восприимчивость нестехиометрических соединений  $MX_y$  с базисной структурой  $B1$  в основном определяется электронной подсистемой металлических атомов. В неупорядоченном нестехиометрическом карбиде ближний порядок отсутствует, и ближайшее окружение металлического атома может иметь различную симметрию, тогда как в упорядоченном карбиде возможно лишь несколько (часто — всего один) типов ближайшего окружения атомов металла (см. п. 5.4). Поскольку симметрия ближайшего окружения металлических атомов в упорядоченном карбиде выше, чем в неупорядоченном, вклад орбитального парамагнетизма Ван-Флека в восприимчивость упорядоченного карбида по величине меньше, чем аналогичный вклад в  $\chi$  неупорядоченного карбида. Подтверждением влияния симметрии ближайшего окружения на магнитную восприимчивость может служить расчет параметров ближнего порядка из экспериментальных данных; методика такого расчета была предложена А. А. Ремпелем [3, 4, 17, 63].

Экспериментальные зависимости  $\chi(y, T)$  карбидов  $MC_y$  при температуре от 300 К до начала перехода беспорядок–порядок или порядок–беспорядок описываются функцией

$$\chi(y, T) = a(y) + b(y)T^2, \quad (11.45)$$

соответствующей температурной зависимости парамагнетизма Паули (11.44).

В работах [3, 17, 63, 82] кристаллическую решетку нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  с кубической структурой  $B1$  представляли как набор не взаимодействующих кластеров  $P_i$  в виде октаэдров из шести заполненных или вакантных узлов неметаллической подрешетки с атомом металла в центре. В этом случае вероятность  $P_i(y)$  каждого кластера в неупорядоченном карбиде зависит только от его состава и определяется биномиальным распределением. Если магнитную восприимчивость (11.45) неупорядоченного карбида выразить через восприимчивости  $\chi_i = a_i + b_i T^2$  отдельных кластеров как

$$\chi(y, T) = \sum \chi_i(T) \lambda_i P_i(y), \quad (11.46)$$

то зная вероятности  $P_i(y)$  и экспериментальные коэффициенты  $a(y)$  и  $b(y)$  для нескольких неупорядоченных карбидов с разным содержанием неметаллических атомов внедрения, можно рассчитать коэффициенты  $a_i$  и  $b_i$  для каждого кластера ( $\lambda_i$  — число эквивалентных конфигураций кластера, в котором  $n$  узлов из шести являются вакантными и который имеет  $i$ -конфигурацию взаимного расположения атомов и вакансий). Действительно, уравнение (11.46) с учетом (11.45) можно представить в виде

$$\chi(y, T) = \sum (a_i + b_i T^2) \lambda_i P_i(y), \quad (11.47)$$

откуда

$$a(y) = \sum a_i \lambda_i P_i(y), \quad b(y) = \sum b_i \lambda_i P_i(y). \quad (11.48)$$

В неупорядоченном соединении атомы внедрения и вакансии распределены статистически, поэтому вероятности октаэдрических кластеров, содержащих  $n$  вакансий и  $(6 - n)$  атомов внедрения, описываются биномиальным распределением  $P_i(y) = P^{\text{bin}}(y) = y^{(6-n)}(1-y)^n$  вида (9.19). Используя рассчитанные значения  $P_i(y) = P_i^{\text{bin}}(y)$  и подставляя их в выражения (11.48), записанные для неупорядоченного соединения  $\text{MX}_y$ , можно найти коэффициенты  $a_i$  и  $b_i$ . Затем, используя экспериментальные коэффициенты  $a(y)$  и  $b(y)$  для упорядоченного нестехиометрического соединения, найденные значения  $a_i$  и  $b_i$ , а также условия нормировки,  $\sum \lambda_i P_i(y) = 1$  и  $\sum l_i \lambda_i P_i(y) = y$  ( $l_i = (6 - n)/6$  — доля узлов, занятых атомами углерода, в кластере с  $i$ -конфигурацией), можно вычислить вероятности кластеров  $P_i^{\text{ord}}(y)$  в упорядоченном нестехиометрическом соединении.

Параметры ближнего порядка  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  для первой и второй координационных сфер неметаллической подрешетки (в случае карбидов — подрешетки углерода) находят по формуле

$$\alpha_j = 1 - \frac{P_{\text{X}-\square}^{\text{ord}(j)}}{P_{\text{X}-\square}^{\text{bin}}}, \quad (11.49)$$

где  $P_{\text{X}-\square}^{\text{bin}} = \lambda_{\text{X}-\square} y(1-y)$  — соответствующая неупорядоченному состоянию карбида  $\text{MC}_y$  и зависящая только от его состава биномиальная вероятность образования пар «углерод-вакансия»  $\text{X}-\square$  ( $\lambda_{\text{X}-\square} = 2$ ). Вероятности образования пар  $\text{X}-\square$  в любой  $j$ -й координационной сфере неметаллической подрешетки упорядоченного соединения определяются соотношением

$$P_{\text{X}-\square}^{\text{ord}(j)} = \sum_i n_i^{(j)} \lambda_i P_i^{\text{ord}}(y), \quad (11.50)$$

где  $n_i^{(j)}$  — относительная доля пар «атом углерода-вакансия» в  $j$ -й координационной сфере кластера с  $i$ -й конфигурацией. Значения коэффициентов  $\lambda_i$ ,  $l_i$  и  $n_i^{(j)}$  приведены в табл. 6.2.

Согласно работам [1, 3, 4], для корректного описания нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  в области  $0,7 \leq y \leq 1,0$  достаточно учесть четыре конфигурации октаэдрического кластера: комплектный (не содержащий вакансий) кластер с вероятностью  $P_0$ ; кластер с одной вакансией, имеющий вероятность  $P_1$ ; кластеры с двумя несмежными и двумя смежными вакансиями, имеющие вероятности  $P_2$  и  $P_3$ . Карбид титана  $\text{TiC}_y$  имеет более широкую область гомогенности, чем карбиды ниобия, тантала и гафния, поэтому для его корректного описания в области  $0,5 \leq y \leq 1,0$  нужно учесть восемь конфигураций [5, 6] октаэдрического кластера: четыре уже описанные конфигурации с вероятностями  $P_0, P_1, P_2$  и  $P_3$ ; кластеры, имеющие вероятности  $P_4$  и  $P_5$  и содержащие по три вакансии, а также кластеры, содержащие по четыре вакансии и имеющие вероятности  $P_6$  и  $P_7$ . Все указанные конфигурации октаэдрического базисного кластера показаны на рис. 9.4.

Используя экспериментальные зависимости  $\chi(y, T)$ , по уравнению (11.45) были найдены коэффициенты  $a$  и  $b$  для карбидов  $\text{NbC}_y$ ,  $\text{TaC}_y$  и  $\text{HfC}_y$  различного состава в неупорядоченном и упорядоченном состояниях (табл. 11.12) и затем рас-

Таблица 11.12. Коэффициенты температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  карбидов ниобия  $\text{NbC}_y$ , тантала  $\text{TaC}_y$  и гафния  $\text{HfC}_y$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях и температуры неравновесного необратимого перехода беспорядок  $\rightarrow$  порядок  $T_{\text{tr}}^{\text{noneq}}$  и равновесного обратимого перехода порядок  $\leftrightarrow$  беспорядок  $T_{\text{tr}}$

Карбид	Неупорядоченное состояние			Упорядоченное состояние		
	$\chi(T) = a + bT^2$		$T_{\text{tr}}^{\text{noneq}}$ (K)	$T_{\text{tr}}$ (K)	$\chi(T) = a + bT^2$	
	$a \cdot 10^7$ ( $\text{см}^3 \text{ г}^{-1}$ )	$b \cdot 10^{14}$ ( $\text{см}^3 \text{ г}^{-1} \text{ K}^{-2}$ )			$a \cdot 10^7$ ( $\text{см}^3 \text{ г}^{-1}$ )	$b \cdot 10^{14}$ ( $\text{см}^3 \text{ г}^{-1} \text{ K}^{-2}$ )
$\text{NbC}_{0,81}$	-1,13	8,26	1170	—	-2,21	6,68
$\text{NbC}_{0,83}$	-1,20	8,63	1120	—	-1,79	4,47
$\text{NbC}_{0,88}$	-0,60	4,40	1230	—	-0,95	4,09
$\text{NbC}_{1,00}$	1,30	0	—	—	—	—
$\text{TaC}_{0,82}$	-1,01	3,80	980	1080	-1,09	3,39
$\text{TaC}_{0,83}$	-0,76	2,95	970	1110	-0,92	2,51
$\text{TaC}_{0,85}$	-0,65	1,87	1000	1130	-0,79	2,25
$\text{TaC}_{0,90}$	-0,24	0,49	—	—	—	—
$\text{TaC}_{0,98}$	0,68	-1,80	—	—	—	—
$\text{HfC}_{0,62}$	1,06	2,843	—	—	—	—
$\text{HfC}_{0,71}$	0,50	4,058	$\sim 840$	870–890	0,41	3,673
$\text{HfC}_{0,78}$	-0,18	3,248	$\sim 840$	970–1000	-0,23	3,010
$\text{HfC}_{0,80}$	-0,71	2,803	—	—	—	—
$\text{HfC}_{0,83}$	-0,76	3,937	$\sim 840$	960–980	-0,78	2,654
$\text{HfC}_{0,87}$	-0,99	3,069	—	—	—	—
$\text{HfC}_{0,90}$	-1,20	3,313	—	—	—	—
$\text{HfC}_{0,96}$	-1,48	4,599	—	—	—	—

считаны вероятности кластеров  $P_i(y)$  в упорядоченных карбидах. Далее, используя уравнения (11.49) и (11.50), были оценены параметры ближнего порядка  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . Рассчитанные вероятности кластеров  $P_i(y)$  и параметры ближнего порядка  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в упорядоченных карбидах  $\text{NbC}_y$ ,  $\text{TaC}_y$  и  $\text{HfC}_y$  приведены в табл. 11.13.

Таблица 11.13. Вероятности кластеров  $\lambda_i P_i$ , параметры ближнего порядка  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  и параметр дальнего порядка  $\eta$  в упорядоченных карбидах ниобия NbC<sub>y</sub>, тантала TaC<sub>y</sub> и гафния HfC<sub>y</sub>

Карбид	Вероятности кластеров $\lambda_i P_i$				Параметры ближнего порядка		Тип упорядоченной фазы	Пространственная группа	Параметр дальнего порядка $\eta$
	$\lambda_0 P_0$	$\lambda_1 P_1$	$\lambda_2 P_2$	$\lambda_3 P_3$	$\alpha_1 \pm 0,005$	$\alpha_2 \pm 0,005$			
NbC <sub>0,81</sub>	0,06	0,75	0,05	0,15	− 0,153	− 0,137	Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	0,87–0,92
NbC <sub>0,83</sub>	0,14	0,70	0,04	0,12	− 0,132	− 0,126	Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	0,80–0,82
NbC <sub>0,88</sub>	0,40	0,48	0,03	0,09	− 0,064	− 0,040	Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	0,39–0,49
TaC <sub>0,82</sub>	0,23	0,47	0,06	0,24	− 0,080	− 0,086	Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	<i>C</i> 2/ <i>m</i> ?	0,65–0,68
TaC <sub>0,83</sub>	0,26	0,46	0,05	0,23	− 0,063	− 0,080	Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	<i>C</i> 2/ <i>m</i> ?	0,57–0,64
TaC <sub>0,85</sub>	0,33	0,44	0,05	0,18	− 0,059	− 0,043	Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	<i>C</i> 2/ <i>m</i> ?	0,44–0,52
HfC <sub>0,71</sub>	0,01	0,24	0,25	0,50	− 0,207	− 0,001	M <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	<i>P</i> 2, <i>Immm</i>	0,876
HfC <sub>0,78</sub>	0,15	0,38	0,15	0,33	− 0,123	− 0,001	M <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	<i>P</i> 2, <i>Immm</i>	0,616
HfC <sub>0,83</sub>	0,27	0,44	0,08	0,21	− 0,079	− 0,023	M <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	<i>C</i> 2/ <i>m</i> , <i>P</i> 3 <sub>1</sub> , <i>C</i> 2	0,34–0,63

Таблица 11.14. Коэффициенты температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  карбида титана TiC<sub>y</sub> в неупорядоченном и упорядоченном состояниях и температуры неравновесного необратимого перехода беспорядок  $\rightarrow$  порядок  $T_{tr}^{noneq}$  и равновесного обратимого перехода порядок  $\leftrightarrow$  беспорядок  $T_{tr}$

TiC <sub>y</sub>	Неупорядоченное состояние			Упорядоченное состояние		
	$\chi(T) = a + bT^2$		$T_{tr}^{noneq}$ (К)	$T_{tr}$ (К)	$\chi(T) = a + bT^2$	
	$a \cdot 10^7$ (см <sup>3</sup> г <sup>−1</sup> )	$b \cdot 10^{14}$ (см <sup>3</sup> г <sup>−1</sup> К <sup>−2</sup> )			$a \cdot 10^7$ (см <sup>3</sup> г <sup>−1</sup> )	$b \cdot 10^{14}$ (см <sup>3</sup> г <sup>−1</sup> К <sup>−2</sup> )
TiC <sub>0,50</sub>	22,46	11,08	882–903	973–1073	21,30	16,19
TiC <sub>0,55</sub>	19,66	13,03	877–968	1026–1148	18,84	12,69
TiC <sub>0,59</sub>	17,91	13,19	849–885	988–1029	16,90	14,34
TiC <sub>0,63</sub>	17,80	14,08	873–912	946–1043	16,80	7,07
TiC <sub>0,68</sub>	16,65	17,39	821–872	943–1115	14,98	18,71
TiC <sub>0,69</sub>	15,95	15,57	773–843	973–1073	13,63	14,48
TiC <sub>0,81</sub>	10,19	8,15	753–803	837–944	9,91	6,06
TiC <sub>0,83</sub>	9,16	6,62	—	—	—	—
TiC <sub>0,90</sub>	5,68	2,58	—	—	—	—
TiC <sub>0,925</sub>	4,56	1,96	—	—	—	—
TiC <sub>0,94</sub>	3,92	1,93	—	—	—	—
TiC <sub>1,00</sub>	1,62	4,56	—	—	—	—

Для неупорядоченных и упорядоченных карбидов титана TiC<sub>y</sub> коэффициенты  $a$  и  $b$  приведены в табл. 11.14, а вероятности кластеров  $P_i(y)$  и параметры ближнего порядка  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — в табл. 11.15.

Сопоставление рассчитанных значений  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  с теоретически определенными (см. п. 6.2, табл. 6.4–6.6) параметрами ближнего порядка для всех сверхструктур, образование которых возможно в нестехиометрических соединениях внедрения,



Таблица 11.15. Вероятности кластеров  $\lambda_i P_i$ , параметры ближнего порядка  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  и параметр дальнего порядка  $\eta$  в упорядоченных карбидах титана  $\text{TiC}_y$

Карбид	Вероятности кластеров $\lambda_i P_i$							
	$\lambda_0 P_0$	$\lambda_1 P_1$	$\lambda_2 P_2$	$\lambda_3 P_3$	$\lambda_4 P_4$	$\lambda_5 P_5$	$\lambda_6 P_6$	$\lambda_7 P_7$
$\text{TiC}_{0,50}$	0	0	0	0,159	0,688	0	0,153	0
$\text{TiC}_{0,55}$	0	0,118	0	0,064	0,730	0,088	0	0
$\text{TiC}_{0,59}$	0	0,129	0,020	0,262	0,589	0	0	0
$\text{TiC}_{0,63}$	0	0,177	0,127	0,299	0,397	0	0	0
$\text{TiC}_{0,68}$	0	0,299	0,050	0,431	0,220	0	0	0
$\text{TiC}_{0,69}$	0	0,410	0,005	0,315	0,270	0	0	0
$\text{TiC}_{0,81}$	0,186	0,488	0,064	0,262	0	0	0	0

Карбид	Параметры ближнего порядка		Тип упорядоченной фазы	Пространственная группа	Параметр дальнего порядка $\eta$
	$\alpha_1 \pm 0,005$	$\alpha_2 \pm 0,005$			
$\text{TiC}_{0,50}$	0	– 0,793	$\text{Ti}_2\text{C}$	$R\bar{3}m, Fd\bar{3}m$	0,891
$\text{TiC}_{0,55}$	0	– 0,700	$\text{Ti}_2\text{C}$	$R\bar{3}m, Fd\bar{3}m$	0,832
$\text{TiC}_{0,59}$	0,004	– 0,668	$\text{Ti}_2\text{C}$	$R\bar{3}m, Fd\bar{3}m$	0,804
$\text{TiC}_{0,63}$	– 0,055	– 0,406	$\text{Ti}_3\text{C}_2$	$C222_1$	0,68–0,92
$\text{TiC}_{0,68}$	– 0,053	– 0,394	$\text{Ti}_3\text{C}_2$	$C222_1$	0,64–0,88
$\text{TiC}_{0,69}$	– 0,011	– 0,441	$\text{Ti}_3\text{C}_2$	$C222_1$	0,29–0,92
$\text{TiC}_{0,81}$	– 0,093	– 0,096	$\text{Ti}_6\text{C}_5$	$C2/m, P3_1, C2$	0,72–0,73

позволяет высказать предположения о типе и симметрии образующихся упорядоченных фаз карбидов ниобия, тантала, гафния и титана. Идея сопоставления параметров ближнего и дальнего порядка и методика оценки параметра дальнего порядка была предложена А. И. Гусевым и впервые реализована в работах по изучению магнитной восприимчивости карбидов титана и гафния [242, 244, 258–261].

В карбидах ниобия и тантала, а также в карбидах  $\text{TiC}_{0,81}$  и  $\text{HfC}_{0,83}$  оба параметра ближнего порядка  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  отрицательны, близки по абсолютной величине и больше, чем –0,2. Такое сочетание параметров  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  соответствует сверхструктуре типа  $\text{M}_6\text{C}_5$  с моноклинной или тригональной симметрией [287, 288]. В карбидах  $\text{HfC}_{0,71}$  и  $\text{HfC}_{0,78}$  параметры  $\alpha_1 < 0$  и  $\alpha_2 \cong 0$ . Это сочетание параметров  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  возможно только для упорядоченной фазы типа  $\text{M}_3\text{C}_2$  с орторомбической (пр. гр. *Immm*) или моноклинной (пр. гр. *P2*) структурами [287, 288].

В карбидах  $\text{TiC}_{0,50}$ ,  $\text{TiC}_{0,55}$  и  $\text{TiC}_{0,59}$  параметры  $\alpha_1 \cong 0$  и  $-1 < \alpha_2 < -0,65$ . Это сочетание  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  возможно только для упорядоченной фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$  с тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) или кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) симметрией. Действительно, в этих сверхструктурах  $\text{Ti}_2\text{C}$  стехиометрического состава ( $y_{\text{st}} = 1/2$ ) предельные значения параметров ближнего порядка  $\alpha_1(y_{\text{st}}, \eta_{\text{max}})$  и  $\alpha_2(y_{\text{st}}, \eta_{\text{max}})$  равны 0 и –1 [5, 6]. В карбидах  $\text{TiC}_{0,63}$ ,  $\text{TiC}_{0,68}$  и  $\text{TiC}_{0,69}$  оба параметра ближнего порядка отрицательны ( $-0,06 \leq \alpha_1 \leq -0,01$ ,  $\alpha_2 \cong -0,4$ ), что возможно только при образовании ромбической (пр. гр.  $C222_1$ ) сверхструктуры типа  $\text{M}_3\text{C}_2$  [5, 6]. Для этой сверхструктуры  $\text{M}_3\text{C}_2$  всегда выполняется соотношение  $\alpha_2 < \alpha_1 < 0$  и при стехиометрическом составе ( $y_{\text{st}} = 2/3$ ) предельные значения параметров  $\alpha_1(y_{\text{st}}, \eta_{\text{max}})$  и  $\alpha_2(y_{\text{st}}, \eta_{\text{max}})$  равны –1/8 и –1/2.

Соотношение между параметрами сверхструктурного ближнего порядка  $\alpha_j$  и параметром дальнего порядка  $\eta$  в неметаллической подрешетке соединения  $\text{MC}_y$



описывается формулой (6.21):

$$\alpha_j(y, \eta) = -\eta^2(1 - y_{st})(m_{21}^{(j)} - y_{st})/[y(1 - y)],$$

где  $m_{21}^{(j)}$  — коэффициент, равный отношению числа занятых узлов в  $j$ -й координационной сфере, центром которой является вакантный узел. Для обсуждаемых сверхструктур типа  $M_2C$ ,  $M_3C_2$  и  $M_6C_5$  значения коэффициентов  $m_{21}^{(j)}$  для первой и второй координационных сфер приведены в табл. 6.7.

Найденные из измерений магнитной восприимчивости параметры  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  характеризуют общий (сверхструктурный и корреляционный) ближний порядок. Если предположить, что вклад корреляционного ближнего порядка пренебрежимо мал, тогда с помощью формулы (6.21) можно оценить величину параметра дальнего порядка  $\eta$  в образцах карбидов ниобия, тантала, гафния и титана после измерения восприимчивости. При расчете  $\eta$  в карбидах  $NiC_{0,71}$  и  $NiC_{0,78}$  авторы работы [244] использовали значения параметра ближнего порядка  $\alpha_1$  в первой координационной сфере, поскольку в упорядоченной фазе  $M_3C_2$  (пр. гр.  $Im\bar{3}m$  и  $P2$ ) параметр  $\alpha_2 \equiv 0$  и не зависит от величины  $\eta$ . Для расчета параметра дальнего порядка в карбидах  $TiC_{0,50}$ ,  $TiC_{0,55}$  и  $TiC_{0,59}$  [242] использованы значения параметра ближнего порядка  $\alpha_2$  во второй координационной сфере, так как для упорядоченной фазы  $Ti_2C$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$  и  $Fd\bar{3}m$ ) параметр  $\alpha_1$  не зависит от  $\eta$ . При расчете величины  $\eta$  в остальных карбидах использованы параметры ближнего порядка в первой и второй координационных сферах. Рассчитанные значения параметра  $\eta$  (табл. 11.13 и 11.15) меньше максимального значения параметра дальнего порядка  $\eta_{max}$  в полностью упорядоченных карбидах (для карбидов  $NbC_{0,81}$ ,  $NbC_{0,83}$ ,  $NbC_{0,88}$ ,  $TaC_{0,82}$ ,  $TaC_{0,83}$ ,  $TaC_{0,85}$  значения  $\eta_{max}$  равны 0,97, 0,996, 0,72, 0,984, 0,996, 0,90; для карбидов гафния  $NiC_{0,71}$ ,  $NiC_{0,78}$  и  $NiC_{0,83}$  значения  $\eta_{max}$  равны 0,87, 0,66 и 0,996; для карбидов титана  $TiC_{0,50}$ ,  $TiC_{0,55}$ ,  $TiC_{0,59}$ ,  $TiC_{0,63}$ ,  $TiC_{0,68}$ ,  $TiC_{0,69}$  и  $TiC_{0,81}$  значения  $\eta_{max}$  равны 1,00, 0,90, 0,82, 0,945, 0,96, 0,93 и 0,972, соответственно). Таким образом, в процессе измерения восприимчивости достигается довольно большая, но не максимальная степень упорядочения нестехиометрических карбидов.

Полученные в работах [63–65, 242, 244, 56, 258–264] температурные зависимости восприимчивости  $\chi(T)$  нестехиометрических неупорядоченных и упорядоченных карбидов  $NbC_y$ ,  $TaC_y$ ,  $TiC_y$  и  $NiC_y$ , определенные из них температуры превращений беспорядок–порядок и сделанные выводы о типе сверхструктур, образующихся в этих карбидах, неплохо согласуются с фазовыми диаграммами систем Nb–C, Ta–C, Ti–C и Ni–C (см. п. 10.3).

Предложенный авторами [17, 63] метод анализа магнитной восприимчивости и оценки параметров ближнего порядка основан на предположении о том, что в неупорядоченных нестехиометрических соединениях ближний порядок отсутствует. Однако даже при температуре выше температуры перехода порядок–беспорядок  $T_{tr}$ , когда дальний порядок исчезает, ближний порядок сохраняется. Свидетельством этого являются, например, исследования ближнего порядка в неупорядоченных карбидах титана, ванадия и ниобия методом диффузного рассеяния электронов или нейтронов [289–294]. Поэтому для более корректной оценки параметров ближнего порядка из измерений магнитной восприимчивости нужно учитывать имеющийся в неупорядоченной фазе ближний порядок, который можно определить в дополнительном эксперименте по упругому рассеянию нейтронов.

Особенности применения магнитной восприимчивости как метода исследования ближнего порядка в сильно нестехиометрических карбидах рассмотрены С. З. Назаровой и А. И. Гусевым в обзоре [295].

### 11.5.5. Магнитная восприимчивость нестехиометрических монооксидов титана и ванадия

Сведения по магнитным свойствам сильно нестехиометрических кубических монооксидов  $\text{TiO}_y$  и  $\text{VO}_y$  ограничены, хотя эти соединения уникальны по своей структуре. Это единственные из всех известных соединений, содержащие структурные вакансии в двух (металлической и кислородной) подрешетках сразу, причем концентрация вакансий в каждой подрешетке может достигать 20–25 ат.%. Даже монооксиды эквиатомного состава  $\text{TiO}_{1,0}$  и  $\text{VO}_{1,0}$  в действительности являются нестехиометрическими: монооксид титана  $\text{TiO}_{1,0}$  содержит по 16,7 ат.% вакансий в каждой подрешетке [33, 173], а монооксид ванадия  $\text{VO}_{1,0}$  — по 15–18 ат.% вакансий [178, 198, 296]. Реальный состав монооксидов титана и ванадия  $\text{TiO}_y$  и  $\text{VO}_y$  с учетом дефектности их металлической и кислородной подрешеток следует представлять как  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  и  $\text{V}_x\text{O}_z$ , где  $z/x = y$ .

Впервые изменение магнитной восприимчивости в области гомогенности кубического монооксида титана  $\text{TiO}_y$  исследовал П. Эрлих [297]. Затем влияние нестехиометрии на магнитную восприимчивость  $\text{TiO}_y$  изучали в работах [176, 298]. Судя по косвенным данным, измерения восприимчивости [176, 297, 298] проводили на образцах неупорядоченного монооксида титана. С. Денкер [176] в интервале температур 77–300 К измерил магнитную восприимчивость образцов  $\text{TiO}_y$  ( $y = 0,80; 0,91; 1,00; 1,15; 1,25$ ), полученных методом зонной плавки. Согласно работе [176] изученный монооксид титана является слабым парамагнетиком и его магнитная восприимчивость слабо зависит от температуры. Я. В. Васильев с соавторами [298] в интервале температур 79–373 К измерил магнитную восприимчивость восьми образцов  $\text{TiO}_y$  ( $0,85 \leq y \leq 1,19$ ). Из полученных данных следует, что монооксид титана характеризуется практически независимым от температуры парамагнетизмом. Аналогичные выводы сделали авторы работы [299], которые измеряли восприимчивость  $\text{TiO}_y$  ( $0,82 \leq y \leq 1,23$ ) при температуре от 80 до 500 К. Магнитную восприимчивость образцов  $\text{TiO}_y$  ( $y = 0,83; 1,04; 1,13; 1,23; 1,30$ ) в температурном интервале 100–1000 К измерил также М. И. Айвазов с соавторами [300]; о структурном состоянии изученных образцов ничего не сообщается. Последнее по времени исследование магнитных свойств во всей области гомогенности неупорядоченного кубического монооксида титана при температуре от 4,2 до 400 К выполнили авторы работ [166, 167]. Концентрационные зависимости магнитной восприимчивости монооксида титана  $\text{TiO}_y$ , полученные в работах [166, 167, 176, 297–299], хорошо согласуются между собой (рис. 11.61), тогда как восприимчивость, измеренная в работе [300], сильно завышена. По-видимому, образцы  $\text{TiO}_y$ , изученные в работе [300], содержали ферромагнитную примесь.

Магнитная восприимчивость кубических монооксидов ванадия  $\text{VO}_{0,81}$ ,  $\text{VO}_{0,92}$ ,  $\text{VO}_{1,02}$ ,  $\text{VO}_{1,15}$  и  $\text{VO}_{1,20}$  в интервале температур 85–500 К была измерена в работе [198]. Измеренную восприимчивость представили как сумму температурно-независимого вклада и вклада, зависящего от температуры в соответствии с законом Кюри, т. е.  $\chi(T) = \chi_0 + C/T$ . Исследование [178] магнитных свойств  $\text{VO}_y$  ( $0,79 \leq y \leq 1,32$ ) при температуре от 4,2 до 273 К показало, что температурная зависимость восприимчивости описывается законом Кюри–Вейсса с дополнительным не зависящим от температуры слагаемым, т. е.  $\chi(T) = \chi_0 + C/(T + \theta)$ . С ростом содержания кислорода в  $\text{VO}_y$  свободный член  $\chi_0$  и константа Кюри увеличиваются экспоненциально, а постоянная Вейсса  $\theta$  сначала линейно уменьшается от 8 К, достигая минимального значения  $\sim 2$  К при  $y \approx 1$ , а затем линейно увеличивается до  $\sim 9$  К. Влияние нестехиометрии на магнитную восприимчивость монооксида ванадия  $\text{VO}_y$  ( $0,79 \leq y \leq 1,29$ ) в температурном интервале 100–1000 К изучал также М. И. Айвазов с соавторами [296]. Какие-либо сведения о структурном состоянии исследованного вещества

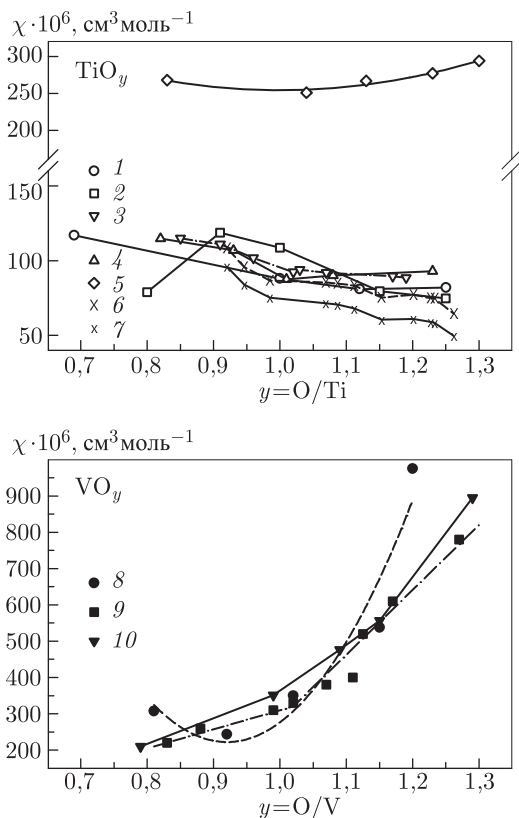


Рис. 11.61. Изменение магнитной восприимчивости  $\chi(y)$  в областях гомогенности кубических монооксидов  $\text{TiO}_y$  и  $\text{VO}_y$  при температуре 300 К: 1 — [297], 2 — [176], 3 — [298], 4 — [299], 5 — [300], 6 — [166, 167], 7 — [166, 167], 8 — [198], 9 — при  $T = 273$  К [178], 10 — [296]. Зависимости 1–6, 8–10 молярной магнитной восприимчивости  $\text{TiO}_y$  и  $\text{VO}_y$  приведены в расчете на моль  $\text{TiO}_y$  и  $\text{VO}_y$ , т.е. без учета дефектности металлической подрешетки, а зависимость 7 построена с учетом дефектности подрешетки титана, т.е. в расчете на моль  $\text{Ti}_x\text{O}_z$ , как дана восприимчивость в работах [166, 167]

отсутствуют. В изученных интервалах состава и температуры монооксид ванадия  $\text{VO}_y$  является парамагнетиком, его восприимчивость  $\chi$  при любой температуре растет с увеличением содержания кислорода. Зависимости восприимчивости  $\chi$  от состава  $\text{VO}_y$ , построенные по данным [178, 198, 296], которые неплохо согласуются между собой, показаны на рис. 11.61. Особенностью монооксида ванадия, отличающей его от других кубических нестехиометрических соединений, является очень большой парамагнетизм. По мнению авторов [301], причиной сильного парамагнетизма  $\text{VO}_y$  является существенное электрон-электронное взаимодействие, вследствие которого носители тока в  $\text{VO}_y$  представляют собой сильно коррелированный электронный газ; кроме того, образование поляронов приводит к заметному увеличению эффективной массы электронов.

Нужно заметить, что молярная магнитная восприимчивость монооксидов титана и ванадия в работах [176, 178, 198, 296–300] получена без учета дефектности металлической подрешетки этих соединений, т.е. в расчете на моль  $\text{TiO}_y$  и  $\text{VO}_y$ ,

а не на моль  $Ti_xO_z$  и  $V_xO_z$ . В работах [166, 167] молярная восприимчивость  $TiO_y$  дана с учетом дефектности подрешетки титана, т.е. на моль  $Ti_xO_z$ . Для удобства сравнения результатов разных исследований на рис. 11.61 зависимость  $\chi(y, 300)$  [166, 167] приведена как в расчете на моль  $Ti_xO_z$ , так и на моль  $TiO_y$ .

Наиболее надежные результаты по магнитной восприимчивости хорошо аттестованного неупорядоченного кубического монооксида титана  $TiO_y$  ( $0,920 \leq y \leq 1,262$ ) получены недавно А.А. Валеевой, А.А. Ремпелем и А.И. Гусевым [166, 167]. Методика подготовки образцов  $TiO_y$  описана в параграфе 11.4.

Измерения электропроводности образцов  $TiO_y$  [166, 167] при температуре 4,2 и 77–300 К показали, что в зависимости от содержания кислорода монооксид титана может иметь электронную проводимость или быть полупроводником. Однако узкий температурный интервал измерения проводимости не позволил надежно оценить ширину запрещенной зоны монооксидов  $TiO_y$  с  $y \geq 1,087$ . Для определения ширины запрещенной зоны и более детального изучения электронного строения  $TiO_y$  авторы работ [166, 167] изучили его магнитную восприимчивость.

Магнитную восприимчивость  $\chi$  неупорядоченного монооксида  $TiO_y$  ( $0,920 \leq y \leq 1,262$ ) измеряли в интервале температур от 4,0 до 400 К в полях напряженностью 8,8, 25, 30 и 50 кЭ на вибромагнитометре MPMS-XL-5 Quantum Design. Восприимчивость  $TiO_{0,946}$ ,  $TiO_{1,087}$  и  $TiO_{1,262}$  дополнительно измерена от 300 К до температуры начала перехода беспорядок  $\leftrightarrow$  порядок (около 1000 К) методом Фарадея на маятниковых магнитных весах типа Доменикали.

Измерения намагниченности  $M$  в полях напряженностью  $H$  до 50 кЭ при температурах 4, 130 и 300 К показали, что изученные образцы монооксидов  $TiO_y$  не имеют остаточной намагниченности, так как зависимости  $M(H)$ , построенные для разных температур, проходят через начало координат (рис. 11.62). Отсутствие остаточной намагниченности означает, что образцы  $TiO_y$  не содержали каких-либо ферромагнитных примесей. При всех изученных температурах монооксид  $TiO_y$  ( $0,920 \leq y \leq 1,262$ ) является слабым парамагнетиком, при 300 К восприимчивость с уменьшением содержания кислорода растет от  $0,95 \cdot 10^{-6}$  для  $TiO_{1,262}$  до  $1,75 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  для  $TiO_{0,920}$ , что хорошо согласуется с результатами [176, 298].

Измерения магнитной восприимчивости  $\chi$  показали, что на температурных зависимостях  $\chi(T)$  всех образцов  $TiO_y$  (рис. 11.63 и 11.64) можно выделить два участка с противоположным изменением  $\chi$  как функции температуры. Убывание восприимчивости на низкотемпературном участке (при  $T < 150\text{--}200$  К) характерно для парамагнитной составляющей, описываемой модифицированным законом Кюри  $\chi(T) = \chi(0) + C/(T + \Delta)$  с температурно-независимым парамагнитным вкладом  $\chi(0)$  и с  $\Delta > 0$ . При температуре выше 150–200 К восприимчивость  $\chi(T)$  включает наряду с вкладом  $\chi(0) + C/(T + \Delta)$  также линейную, квадратичную или более сложную функцию температуры.

Восприимчивость (парамагнетизм Кюри) единицы объема вещества равна  $\chi_V = N n_m \mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B T$ , где  $N$  — число атомов в единице объема,  $n_m$  — относительная концентрация атомов, имеющих магнитный момент,  $\mu_{\text{eff}} = p \mu_B$  — эффективный магнитный момент и  $\mu_B$  — магнетон Бора. Поскольку  $N = N_A d / M$  ( $N_A$  — число Авогадро,  $d$  — плотность,  $M$  — молярная масса), то измеренная магнитная восприимчивость единицы массы равна  $\chi = \chi_V / d = (n_m N_A / M) (p \mu_B)^2 / (3k_B T) \equiv C / T$ . Отсюда  $p^2 = (C M / n_m) (3k_B / N_A \mu_B^2)$  или (с учетом значений  $N_A$ ,  $\mu_B$  и  $k_B$ )  $p \approx \sqrt{8 C M / n_m}$ , где константа Кюри  $C$  имеет размерность  $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{г}^{-1}$ . Если концентрация  $n_m$  атомов, обладающих магнитным моментом, неизвестна, то усредненный по всем атомам магнитный момент определяется как  $p_{\text{cp}} \approx \sqrt{8 C M}$ . Заметим, что для правильной оценки величин  $p$  или  $p_{\text{cp}}$  нужно использовать молярную массу  $M$ , которая

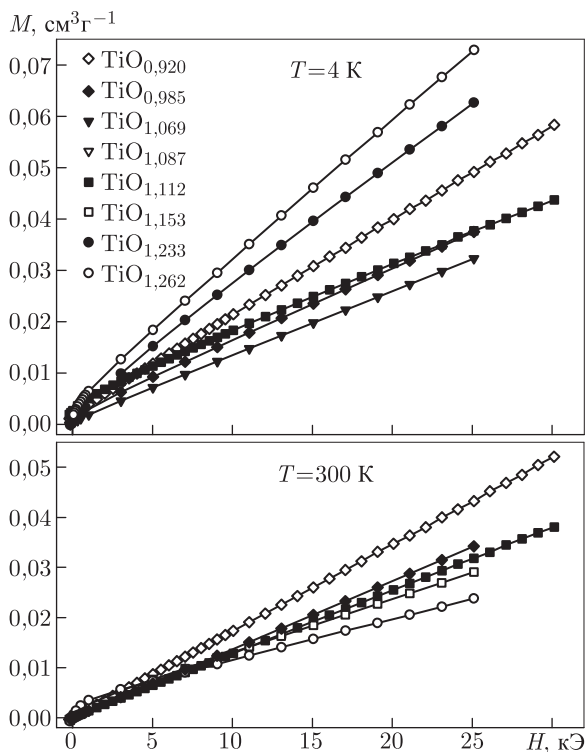


Рис. 11.62. Зависимость намагниченности  $M$  монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  с разным содержанием кислорода от напряженности  $H$  магнитного поля при 4 и 300 К [167]. Отсутствие остаточной намагниченности означает, что изученные образцы  $\text{TiO}_y$  не содержат ферромагнитных примесей

соответствует реальному составу монооксида титана с учетом содержания вакансий в каждой подрешетке, т. е.  $\text{Ti}_x\text{O}_z$ .

Расчет, выполненный [166, 167] с использованием найденных величин константы  $C$ , показал, что усредненный по всем атомам эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{eff}}$  составляет 0,015–0,225 магнетона Бора (табл. 11.16). Малое значение  $\mu_{\text{eff}}$  указывает на то, что вклад Кюри в восприимчивость является, скорее всего, примесным. По-видимому, в монооксиде  $\text{TiO}_y$  большинство ионов  $\text{Ti}^{2+}$  имеет спаренные электроны или существует обменное катион-катионное взаимодействие. Определить методом ЭПР наличие в монооксиде  $\text{TiO}_y$  каких-либо ионов с нескомпенсированным магнитным моментом не удалось из-за высокой концентрации делокализованных электронов. Поскольку ферромагнитные примеси в образцах  $\text{TiO}_y$  отсутствуют, то наличие малого эффективного магнитного момента может быть обусловлено ионами  $\text{Ti}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ , имеющими примесную природу. Содержание таких примесных ионов составляет, судя по величине  $p_{\text{ср}}$ , от 2 до 8 ат.%. Наиболее отчетливо парамагнетизм Кюри наблюдается для монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  с относительно большим содержанием кислорода  $y > 1,2$  (рис. 11.64).

Зависимости  $\chi(T)$  монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  с  $y \leq 1,069$  (рис. 11.63, 11.64) во всем изученном температурном интервале (4,2–400 К или 4,2–1000 К) были с хорошей

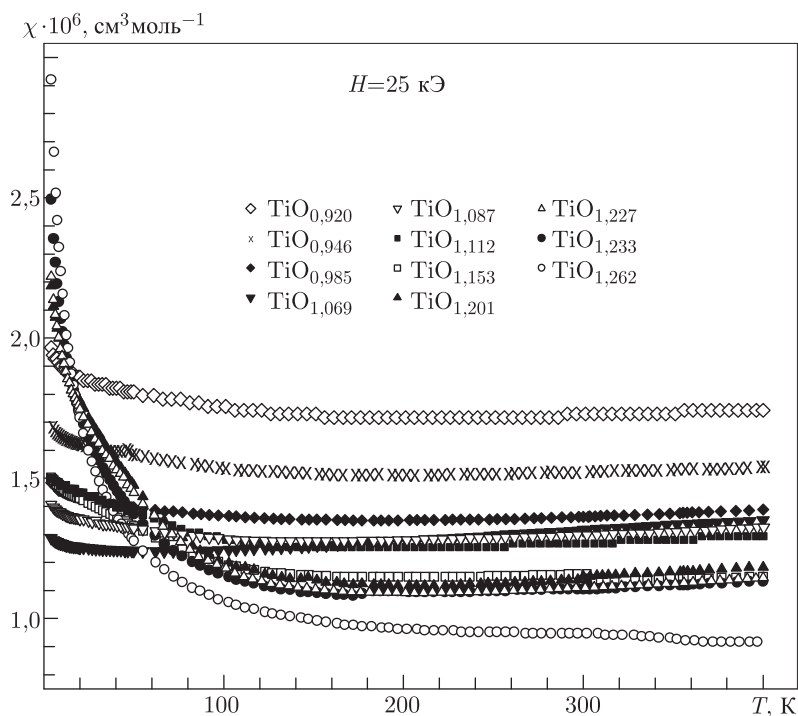


Рис. 11.63. Магнитная восприимчивость  $\chi$  неупорядоченных кубических монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  с разным содержанием кислорода в интервале температур 4,0–400 К [166, 167]

Таблица 11.16. Параметры функций (11.51), (11.53) и (11.54), описывающих магнитную восприимчивость  $\chi$ , и некоторые магнитные характеристики неупорядоченного кубического монооксида титана  $\text{TiO}_y$  [167]

$\text{TiO}_y$	Функция	Интервал температур (К)	Параметры функций						
			$\chi(0) \times 10^6$ ( $\text{cm}^3 \text{ г}^{-1}$ )	$C \cdot 10^6$ ( $\text{cm}^3 \text{ К г}^{-1}$ )	$\Delta$ (К)	$b \cdot 10^{12}$ ( $\text{cm}^3 \text{ К}^{-2} \text{ г}^{-1}$ )	$a \cdot 10^9$ ( $\text{cm}^3 \text{ К г}^{-1}$ )	$\Delta E$ (эВ)	$p_{\text{ср}}$ ( $\mu_B$ )
$\text{TiO}_{0,920}$	11,46	4,0–400	1,629	17,9	55,0	0,501	—	—	0,089
$\text{TiO}_{0,946}$	11,46	4,0–1000	1,410	22,9	88,6	0,493	—	—	0,100
$\text{TiO}_{0,985}$	11,46	4,0–400	1,290	10,7	55,4	0,469	—	—	0,069
$\text{TiO}_{1,069}$	11,46	4,0–1000	1,237	0,54	8,5	0,659	—	—	0,015
$\text{TiO}_{1,087}$	11,48	4,0–1000	1,196	14,9	71,8	—	—	0,061	0,081
$\text{TiO}_{1,112}$	11,49	4,0–400	1,059	44,9	96,0	—	0,889	—	0,225
$\text{TiO}_{1,153}$	11,49	4,0–400	0,909	56,4	89,7	—	0,898	—	0,224
$\text{TiO}_{1,201}$	11,49	4,0–400	0,798	58,3	39,5	—	1,243	—	0,195
$\text{TiO}_{1,227}$	11,49	4,0–400	0,806	51,7	34,6	—	1,025	—	0,178
$\text{TiO}_{1,233}$	11,49	4,0–400	0,917	28,1	14,5	—	0,578	—	0,118
$\text{TiO}_{1,262}$	11,48	4,0–1000	0,847	24,1	7,8	—	—	0,173	0,101

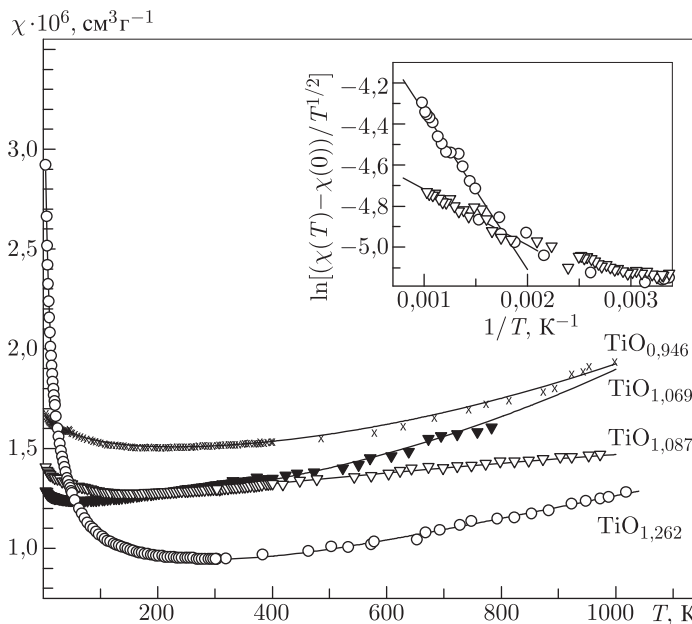


Рис. 11.64. Магнитная восприимчивость монооксидов  $\text{TiO}_{0.946}$ ,  $\text{TiO}_{1.069}$ ,  $\text{TiO}_{1.087}$  и  $\text{TiO}_{1.262}$  в интервале от 4,0 К до температуры начала перехода беспорядок  $\leftrightarrow$  порядок (около 1000 К) [166, 167]. На вставке высокотемпературная восприимчивость монооксидов  $\text{TiO}_{1.087}$  и  $\text{TiO}_{1.262}$  показана в координатах « $\ln\{\chi(T) - \chi(0)\}/T^{1/2}\} - 1/T$ »

точностью описаны функцией

$$\chi(T) = \chi(0) + C/(T + \Delta) + bT^2. \quad (11.51)$$

Наличие квадратичного члена  $bT^2$  характерно для парамагнетизма Паули электронов проводимости. Это согласуется с металлическим типом проводимости этих монооксидов.

Температурные зависимости восприимчивости монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1,087$  более сложные — это особенно заметно в высокотемпературной области (рис. 11.64). Если носители заряда в  $\text{TiO}_y$  подчиняются статистике Больцмана и концентрация носителей заряда в  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1,087$  при  $T > 300$  К описывается формулой (11.34), то в этом случае в соответствии с формулой Кюри,  $\chi_p(T) = n_e(\mu_B)^2/k_B T$ , часть магнитной восприимчивости, зависящая от температуры, будет иметь парамагнитную составляющую:

$$\begin{aligned} \chi_p(T) &= 2(m^*/2\pi\hbar^2)^{3/2}(k_B)^{1/2}(\mu_B)^2 T^{1/2} \exp(-\Delta E/2k_B T) \equiv \\ &\equiv A T^{1/2} \exp(-\Delta E/2k_B T), \end{aligned} \quad (11.52)$$

где  $A = 2(m_0/2\pi\hbar^2)^{3/2}(k_B)^{1/2}(\mu_B)^2(m^*/m_0)^{3/2} = 3,008 \cdot 10^{-9}(m^*/m_0)^{3/2} \times [K^{-1/2}]$ ;  $m_0$  — масса электрона. Заметим, что формула (11.52) описывает безразмерную восприимчивость единицы объема. С учетом отмеченных особенностей зависимостей  $\chi(T)$  и  $A_m = A/d$ , измеренную массовую восприимчивость монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1,087$  в температурном интервале от 4,2 до 1000 К авторы работ [166, 167]



аппроксимировали функцией

$$\chi(T) = \chi(0) + A_m T^{1/2} \exp(-\Delta E / 2k_B T) + C / (T + \Delta), \quad (11.53)$$

учитывающей температурно-независимый вклад  $\chi(0)$ , парамагнитный вклад Паули для электронной системы с энергетической щелью и парамагнитный вклад Кюри. При  $T < 400$  К второе слагаемое в (11.53) можно заменить линейным по температуре членом  $aT$ , поэтому восприимчивость монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1,087$  в интервале 4,0–400 К описывали как

$$\chi(T) = \chi(0) + C / (T + \Delta) + aT. \quad (11.54)$$

Численные значения параметров функций (11.51), (11.53) и (11.54), которыми в работах [166, 167] аппроксимировали зависимости  $\chi(T)$  изученных монооксидов титана  $\text{TiO}_y$ , приведены в табл. 11.16.

Коэффициенты  $A_m$  зависимости (11.53) для монооксидов  $\text{TiO}_{1,087}$  и  $\text{TiO}_{1,262}$  составляют  $0,012 \cdot 10^{-6}$  и  $0,034 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1/2}$ , плотности  $\text{TiO}_{1,087}$  и  $\text{TiO}_{1,262}$  равны 4,97 и 4,82 г·см<sup>-3</sup>. Эффективная масса носителей, выраженная через  $m_0$ , равна  $m^* = 4,799 \cdot 10^5 (A_m d)^{2/3} m_0$ . С учетом этого эффективная масса носителей в  $\text{TiO}_{1,087}$  и  $\text{TiO}_{1,262}$  составляет  $\sim 7m_0$  и  $\sim 14m_0$  [166, 167]. Достаточно большая эффективная масса подтверждает правомерность применения распределения Больцмана для описания концентрации носителей в монооксидах  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1,087$ .

Найденные из зависимостей  $\chi(T)$  (11.53) монооксидов  $\text{TiO}_{1,087}$  и  $\text{TiO}_{1,262}$  значения  $\Delta E$  равны 0,061 и 0,173 эВ. Значения  $\Delta E$ , определенные для этих же монооксидов из температурных зависимостей проводимости, равны 0,028 и 0,032 эВ [166, 167]. Можно полагать, что значения  $\Delta E$ , найденные из низкотемпературных зависимостей проводимости, соответствуют энергии активации примесных уровней, тогда как значения  $\Delta E$ , полученные для более широкого интервала температур из магнитной восприимчивости, определяют ширину запрещенной зоны в случае собственной проводимости. Малое значение ширины запрещенной зоны позволило авторам [166, 167] рассматривать монооксид титана  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1,087$  как узкощелевой полупроводник.

Таким образом, совокупность полученных [166, 167] кинетических и магнитных данных позволяет считать, что с ростом содержания кислорода в электронной структуре неупорядоченного кубического монооксида титана  $\text{TiO}_y$  появляется узкая щель между валентной зоной и зоной проводимости. В соответствии с этим в зависимости от содержания кислорода монооксид  $\text{TiO}_y$  может вести себя как  $d$ -металл или как полупроводник. Это значит, что при увеличении содержания кислорода в неупорядоченном монооксиде  $\text{TiO}_y$ , т. е. при уменьшении концентрации кислородных вакансий и одновременном росте концентрации титановых вакансий, экспериментально наблюдается переход металл-полупроводник. Возникает вопрос: не является ли этот концентрационный переход моттовским переходом? Действительно, согласно [194, 301, 302] сильно легированные полупроводники (с концентрацией примесных атомов до десятых долей процента) являются неупорядоченными структурами и в них при температуре 0 К наблюдается концентрационный переход металл-изолятор, а при  $T > 0$  К происходит обусловленный корреляциями переход металл-полупроводник. Такими полупроводниками являются, например, оксиды переходных металлов типа  $\text{NiO}$  [194]. Изменение электропроводности при переходе металл-изолятор является функцией некоторого внешнего параметра, приводящего к изменению периода (объема) решетки. Такими параметрами могут быть состав, давление, магнитное поле. При меньшем периоде решетки вещество может обладать электронной проводимостью, а при большем периоде становится изолятором [193, 303, 304]. В случае монооксида титана  $\text{TiO}_y$  рост периода решетки  $a_{B1}$ , происходящий при увеличении содержания

кислорода, сопровождается изменением проводимости от металлической к полупроводниковой. Однако для моттовских полупроводников в области низких температур проводимость  $\sigma(T) \sim \exp(T^{-1/4})$  [194], тогда как в данной работе для  $\text{TiO}_y$  при  $y > 1$  численный анализ температурных зависимостей проводимости показал, что  $\sigma(T) \sim T^{1/2} \exp(T^{-1})$ . Кроме того, концентрация структурных вакансий в монооксиде титана на несколько порядков (в тысячи и даже десятки тысяч раз) выше, чем концентрация неупорядоченно распределенных примесных атомов в моттовских полупроводниках. С учетом этого можно полагать, что концентрационный переход металл-полупроводник в неупорядоченном монооксиде титана  $\text{TiO}_y$  не является моттовским переходом.

Высокая концентрация вакансий в подрешетках титана и кислорода монооксида  $\text{TiO}_y$  является предпосылкой к упорядочению. В работах [305, 306] экспериментально и теоретически показано, что в моноклинной сверхструктуре типа  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  в определенных кристаллографических направлениях существуют непрерывные вакансионные каналы (структура  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  подробно описана и проанализирована в п.п. 3.5.4 и 5.5.1). В связи с этим представляет интерес изучение магнитных свойств упорядоченного нестехиометрического монооксида титана.

\*\*\*

Анализ имеющихся экспериментальных данных по магнитной восприимчивости нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  типа кубических карбидов, нитридов и оксидов переходных  $d$ -металлов прежде всего показывает слабую изученность этих соединений. Действительно, даже изменение восприимчивости в зависимости от нестехиометрии этих соединений, обладающих очень широкими областями гомогенности, более или менее систематически исследовано в основном на карбидах и на монооксидах. Однако значительная часть проведенных исследований выполнена без какого-либо учета реального структурного состояния этих соединений, которое может быть неупорядоченным или упорядоченным с разной степенью дальнего порядка. Исследования магнитной восприимчивости в широком интервале температур, захватывающем температурную область, где для нестехиометрических соединений возможны структурные фазовые превращения типа порядок–беспорядок и беспорядок–порядок, до сих пор проведены только на карбидах.

Несмотря на отмеченные пробелы, выполненные в последние 15–20 лет исследования магнитных свойств упорядочивающихся сильно нестехиометрических соединений показали, что измерения магнитной восприимчивости позволяют не только установить величину и знак восприимчивости этих слабомагнитных веществ, но и являются чувствительными к тонким изменениям электронного строения при упорядочении. Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости дают возможность определить как температуру неравновесного необратимого перехода из закаленного неупорядоченного состояния в равновесное упорядоченное, так и температуру равновесного обратимого перехода порядок–беспорядок. По характеру изменения восприимчивости в области равновесного обратимого превращения порядок–беспорядок можно судить о роде фазового превращения.

Изучение температурной и концентрационной зависимостей магнитной восприимчивости нестехиометрических соединений можно применять для анализа ближнего порядка в неметаллической подрешетке этих соединений. В этом случае сопоставление восприимчивостей одного и того же соединения в неупорядоченном и упорядоченном состояниях позволяет оценить характер ближайшего окружения металлических атомов  $M$  неметаллическими атомами и структурными вакансиями и тем самым выяснить, каков ближний порядок в неметаллической подрешетке. Сравнение найденных параметров ближнего порядка с параметрами, соответствующими

возможным упорядоченным фазам нестехиометрических соединений, позволяет с достаточной уверенностью определить тип образующейся сверхструктуры, а в некоторых случаях и ее симметрию. Численный анализ параметров ближнего порядка, найденных из измерений восприимчивости, позволяет также оценить степень дальнего порядка в нестехиометрических соединениях  $\text{MX}_y$ . Таким образом, экспериментальные исследования магнитной восприимчивости дают возможность получить информацию не только об электронном строении, но и о кристаллической структуре нестехиометрических соединений. Магнитная восприимчивость может быть применена для изучения ближнего порядка не только в карбидах, которых в основном обсуждались, но и в других соединениях с протяженными областями гомогенности, а также в твердых растворах.

Вместе с тем следует иметь в виду, что данные по ближнему порядку в упорядоченных нестехиометрических карбидах, полученные на основе измерений магнитной восприимчивости, являются только оценкой параметров ближнего порядка. Действительно, предположение о том, что в закаленных неупорядоченных нестехиометрических соединениях реализуется идеальный беспорядок и потому вероятности кластеров в неупорядоченном соединении можно описать биномиальным распределением, не вполне верно. Например, исследования ближнего порядка в неупорядоченных карбидах методом диффузного рассеяния электронов или нейтронов показывают, что в этих соединениях ближний порядок сохраняется по меньшей мере в трех ближайших координационных сферах даже при температуре, которая на 200 К больше температуры перехода порядок–беспорядок. Для определения того, насколько верно метод магнитной восприимчивости позволяет оценить параметры ближнего порядка, нужно провести параллельный эксперимент по магнитной восприимчивости и упругому диффузному рассеянию нейтронов на одних и тех же образцах нестехиометрического соединения в неупорядоченном и упорядоченном состояниях. Параметры ближнего порядка в неупорядоченном соединении, найденные из диффузного рассеяния, следует использовать для расчета вероятностей кластеров  $P_i$  в неупорядоченном соединении и последующего вычисления восприимчивостей отдельных кластеров  $\chi_i$ . Это позволит увеличить точность определения вероятностей кластеров и параметров ближнего порядка в упорядоченном нестехиометрическом соединении. Сравнение параметров ближнего порядка в упорядоченном карбиде, найденных из данных по магнитной восприимчивости и из эксперимента по диффузному рассеянию, покажет, насколько оправданно применение магнитной восприимчивости для изучения ближнего порядка в распределении атомов внедрения и вакансий.

Пока такого эксперимента не проведено, мы вынуждены ограничиться сравнением данных по ближнему порядку в нестехиометрических карбидах, полученных из магнитной восприимчивости, с одной стороны, и методами ЯМР и диффузного рассеяния нейтронов, с другой стороны. В литературе подобные сведения имеются только для карбидов ниобия и титана. Такое сравнение [307] показывает, что ближний порядок в карбиде  $\text{NbC}_y$ , найденный методом магнитной восприимчивости [17, 63], хорошо согласуется с результатами ЯМР-исследований [62, 308] и нейтронографических измерений [25, 40, 292, 293] карбида ниобия. Данные по ближнему порядку в карбиде  $\text{TiC}_y$ , полученные методом магнитной восприимчивости [242, 258], неплохо согласуются с результатами изучения ближнего порядка в карбиде титана методом диффузного рассеяния нейтронов [25, 40, 293, 309].

Большое число исследований магнитной восприимчивости карбидных  $\text{M}_x^{(1)}\text{M}_{1-x}^{(2)}\text{C}_y$  и карбонитридных  $\text{MC}_x\text{N}_{1-x}$  и  $\text{M}_x^{(1)}\text{M}_{1-x}^{(2)}\text{C}_y\text{N}_{1-y}$  твердых растворов выполнено Г. Горецким, Л. Б. Дубровской, С. З. Назаровой, А. И. Гусевым и другими [225, 257, 310–321]. Результаты этих исследований выходят за рамки основного

содержания этой книги и потому здесь не рассматриваются. Обобщенные данные по магнитной восприимчивости карбидных и карбонитридных твердых растворов, по анализу зависимости восприимчивости от состава твердых растворов можно найти в обзоре Л. Б. Дубровской и С. З. Назаровой [322] и в написанной А. И. Гусевым главе 5 книги [323].

## § 11.6. Сверхпроводимость

Практически все нестехиометрические соединения внедрения со структурой  $B1$  являются сверхпроводниками с температурами перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  до 17 К. Сверхпроводящие свойства этих соединений чувствительны к составу: в неупорядоченном состоянии наибольшей  $T_c$  обладают соединения стехиометрического состава  $MX_{1,0}$ , не содержащие вакансий. С ростом содержания структурных вакансий величина  $T_c$  быстро падает. Влияние нестехиометрии на сверхпроводящие свойства обсуждаемых соединений изучено достаточно подробно и многократно обобщено (см., например, [233, 324]), тогда как взаимосвязь сверхпроводимости с упорядочением нестехиометрических соединений исследована очень мало. Лишь в последние десять-пятнадцать лет появилось несколько работ по изучению  $T_c$  упорядоченных нестехиометрических карбидов, результаты которых мы рассмотрим более подробно.

В литературе имеются противоречивые результаты по сверхпроводимости нестехиометрического карбида титана  $TiC_y$ . Близкий к стехиометрии карбид титана имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c < 0,05$  К [233, 324]. Для нестехиометрических карбидов и нитридов со структурой типа  $B1$  температура  $T_c$  быстро убывает при уменьшении концентрации неметаллических атомов внедрения — углерода или азота. Однако авторы работы [325], изучавшие удельное электросопротивление  $\rho$  нестехиометрических карбидов  $TiC_y$  ( $y = 0,91, 0,83, 0,69, 0,515$  и  $0,46$ ) в области температур 1,5–300 К, обнаружили эффект, свидетельствующий о сверхпроводящем переходе.

Образцы  $TiC_y$  были получены [325] спеканием порошков металлического титана и ацетиленовой сажи, температура синтеза и скорость охлаждения синтезированных образцов неизвестны. В области температур 4,2–300 К зависимость  $\rho(T)$  всех образцов  $TiC_y$  была линейна, величина  $\partial\rho/\partial T \leq 1 \cdot 10^{-2}$  мкОм·см. Резкое падение  $\rho$  наблюдали на образцах  $TiC_{0,515}$  и  $TiC_{0,46}$ , критические температуры перехода составляли 3,42 и 3,32 К, соответственно. Дополнительный отжиг карбида  $TiC_{0,46}$  при 1970 К в течение 4 часов привел к более резкому падению электросопротивления.

Температурные зависимости удельного электросопротивления нестехиометрических карбидов  $TiC_y$  ( $y = 0,45; 0,48; 0,50; 0,55; 0,63$ ) в области температур 1,4–300 К изучали также в работе [326]. Образцы были получены из порошков титана и сажи методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при 2000 К. При понижении температуры от 300 до 4,2 К сопротивление  $\rho$  снижалось на 3–7 %, а в интервале 1,4–3,0 К наблюдалось резкое падение  $\rho$  (на 40% для  $TiC_{0,45}$ ,  $TiC_{0,48}$  и  $TiC_{0,50}$ , на 60% для  $TiC_{0,55}$  и на 10% для  $TiC_{0,63}$ ). После отжига при 1400 К и последующей закалки до 300 К на зависимостях  $\rho(T)$  карбидов  $TiC_{0,45}$ ,  $TiC_{0,48}$ ,  $TiC_{0,50}$  и  $TiC_{0,55}$  наблюдали размытый сверхпроводящий переход. Последующий нагрев этих же образцов до 1300 К и медленное (со скоростью  $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) охлаждение до 300 К привели к потере сверхпроводимости. Согласно работе [326] закалка карбида  $TiC_{0,45-0,55}$  от 1500–2000 К приводит к появлению сверхпроводимости с  $T_c \approx 3$  К. По мнению авторов [326] сверхпроводящей фазой является высокотемпературная неупорядоченная фаза нестехиометрического карбида титана. Это полностью противоречит

всем имеющимся для кубических карбидов экспериментальным данным, согласно которым при отклонении состава неупорядоченного карбида от стехиометрии его  $T_c$  быстро понижается, причем карбиды, соответствующие нижней границе области гомогенности, вообще не обладают сверхпроводящими свойствами [324].

Результаты [325, 326] в дальнейшем подтверждены не были. Возможно, появление сверхпроводимости было обусловлено частичным окислением образцов карбида титана во время термообработок, которые проводили в недостаточно высоком вакууме. Действительно, кубический оксид  $TiO$  имеет  $T_c \approx 2,5$  К [233]. Нужно также иметь в виду, что надежными методами определения  $T_c$  являются индуктивный и калориметрический, тогда как при измерении удельного электросопротивления ошибка довольно велика. Существенным недостатком исследований [325, 326] является плохая структурная аттестация изученных образцов.

С целью проверки результатов [325, 326] авторы работы [159] измерили удельное электросопротивление неупорядоченного и упорядоченного карбида  $TiC_{0,625}$  в области температур 1,6–300 К. Неупорядоченное состояние карбида  $TiC_{0,625}$  было получено отжигом при 1270 К и последующей закалкой до 300 К синтезированного образца. Упорядоченный карбид был получен в результате 4-часового отжига при 1070 К, последующего охлаждения в течение 10 суток до 1020 К и отжига при 1020 К в течение 4 суток. Были проведены тщательные исследования кристаллической структуры неупорядоченного и упорядоченного карбида. Все термообработки и измерения проводили в хорошем вакууме  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па ( $10^{-6}$  мм рт.ст.). Измерения  $\rho$  не обнаружили никаких сверхпроводящих эффектов вплоть до 1,6 К, причем при  $T < 10$  К удельное электросопротивление  $\rho$  практически не зависело от температуры. Измерения теплоемкости неупорядоченного и упорядоченного карбидов  $TiC_{0,625}$  в интервале 0,5–5,0 К также не обнаружили сверхпроводимости до температуры 0,6 К. Таким образом, наиболее надежные данные указывают на отсутствие в нестехиометрическом карбиде титана  $TiC_y$  сверхпроводящего перехода при температуре выше 0,5 К.

Об обнаружении сверхпроводимости в кубическом карбиде циркония  $ZrC_y$ , по составу близкому к  $ZrC_{0,5}$ , сообщали авторы работы [327]. На образцах  $ZrC_y$ , содержащих 33,7, 33,5 и 25,4 ат. % углерода, они наблюдали резкое падение электросопротивления при температуре 1,35, 0,93 и 0,8 К, соответственно. В магнитном поле напряженностью 30 кЭ электросопротивление восстанавливалось. Исходя из этого, авторы работы [327] предположили, что карбидная фаза является сверхпроводящей, а появление в ней сверхпроводимости обусловлено возможным упорядочением углеродных вакансий. Действительно, по литературным данным (см. главы 3 и 10), на нижней границе области гомогенности кубического карбида циркония образуется упорядоченная фаза  $Zr_2C$  с тригональной или кубической симметрией. Однако результаты [327] по ряду причин вызывают сомнение:

1) нижней границей области гомогенности кубического карбида циркония является  $\sim ZrC_{0,60}$ , и даже в двухфазной области вместе с  $\alpha$ - или  $\beta$ -Zr не наблюдается кубический карбид с содержанием углерода менее 35 ат. % (с  $y < 0,56$ );

2) в литературе нет сведений о сверхпроводимости фазы  $Zr_2C$ ;

3) изученные образцы наряду с карбидом содержали металлический цирконий, который является сверхпроводником с  $T_c = 0,7$ –1,1 К, что совпадает с обнаруженной в работе [327] температурой перехода в сверхпроводящее состояние;

4) использованный метод синтеза (спекание Zr и C при температуре 2100–2300 К) с последующим быстрым охлаждением не позволяет получить упорядоченные образцы. Позднее результаты [327] никем не были подтверждены.

Интересные результаты по сверхпроводимости получены на карбиде ниобия  $NbC_y$ . Нестехиометрический карбид  $NbC_y$  со структурой B1 в неупорядоченном состоянии

обладает широкой областью гомогенности от  $\text{NbC}_{0,70}$  до  $\text{NbC}_{1,00}$  (см. п. 3.2). Близкий к стехиометрии карбид  $\text{NbC}_y$  ( $0,98 < y < 1,00$ ) имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние около 11 К [235, 282, 328, 329] (рис. 11.65). Уже в первых

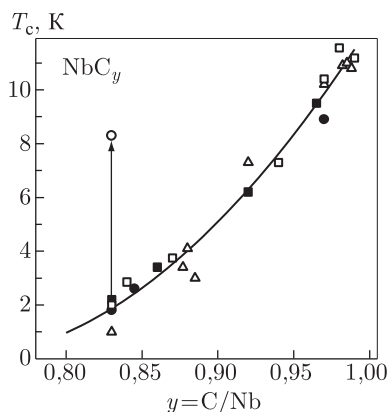


Рис. 11.65. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  от состава неупорядоченного карбида ниобия  $\text{NbC}_y$ . Обозначения: ● — [59, 286], □ — [282], △ — [328], ■ — [235]; ○ — температура сверхпроводящего перехода  $T_c = 8,3$  К упорядоченного карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  ( $\text{Nb}_6\text{C}_5$ ) [59, 285, 286]. Стрелкой показано, как упорядочение карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  приводит к увеличению  $T_c$  от 2,1 до 8,3 К, т. е. почти в четыре раза

исследованиях сверхпроводящих свойств карбида ниобия было показано, что  $T_c$  быстро понижается при увеличении содержания структурных вакансий [235, 282, 328]. Заметим, что в этих работах измерения проводили без учета расположения атомов внедрения в неметаллической подрешетке. Позднее появились исследования [17–20, 289, 330], показавшие, что в зависимости от условий термообработки атомы углерода в нестехиометрическом карбиде ниобия могут располагаться как упорядоченно, так и неупорядоченно. Изменение структуры карбида ниобия при упорядочении атомов углерода и вакансий приводит к перестройке его электронного и фононного спектров. В связи с этим важно установить, как атомное упорядочение карбида ниобия влияет на температуру перехода в сверхпроводящее состояние.

Попытку определить это влияние предприняли Л. Дай и В.С. Вильямс [150], которые измерили электросопротивление (см. рис. 11.40) и температуру перехода в сверхпроводящее состояние неупорядоченного карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  и частично упорядоченного карбида  $\text{Nb}_6\text{C}_5(\text{NbC}_{0,83})$ . Согласно работе [150], неупорядоченный карбид  $\text{NbC}_{0,83}$  имеет  $T_c \approx 1,7$  К, тогда как для частично упорядоченного карбида  $\text{Nb}_6\text{C}_5(\text{NbC}_{0,83})$  того же состава  $T_c = 1,1$  К. Поскольку авторы работы [150] не смогли получить полностью упорядоченный кристалл  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ , то сделанный ими вывод о меньшей величине  $T_c$  упорядоченного карбида ниобия не вполне обоснован.

В отличие от [150] авторы работы [285] обнаружили, что упорядоченный карбид  $\text{Nb}_6\text{C}_5(\text{NbC}_{0,83})$  имеет более высокую  $T_c$ , чем неупорядоченный карбид ниобия этого же состава. Согласно работе [285], это обусловлено наличием трансляционной симметрии в неметаллической подрешетке упорядоченного карбида, которая отсутствует в неупорядоченном карбиде с меньшей величиной  $T_c$ . Таким образом, вопрос о влиянии атомного упорядочения на сверхпроводимость нестехиометрического карбида ниобия в работах [150, 285] не был окончательно решен. Авторы работы [59] предположили, что повышенная величина  $T_c$  упорядоченного карбида  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  может



быть связана с низкой размерностью некоторых элементов кристаллической структуры. Возможность такой взаимосвязи теоретически обсуждал В. Л. Гинзбург [331]. Он полагал, что в трехмерных структурах дополнительными условиями появления сверхпроводимости могут быть упорядочение или образование слоистых структур. Поэтому исследования сверхпроводимости в упорядоченных нестехиометрических соединениях со структурой  $B1$  можно рассматривать как моделирование низкоразмерной сверхпроводимости. Действительно, ранее [17–20] показано, что упорядочение в нестехиометрическом карбиде ниобия приводит к образованию своеобразных слоистых (или квазидвумерных) сверхструктур (см. п. 5.4.4). Результаты детального исследования влияния упорядочения на  $T_c$  карбида ниобия и обсуждение возможных причин ее изменения приведены в работах [59, 286].

На температурных зависимостях низкотемпературной теплоемкости близкого к стехиометрии карбида  $NbC_{0,97}$  и упорядоченного карбида  $NbC_{0,83}$  обнаружены скачки теплоемкости [59, 285, 286] (рис. 11.66), связанные с переходом карбидов

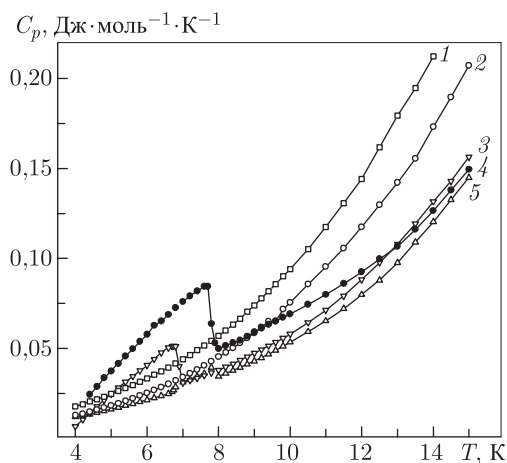


Рис. 11.66. Изменение теплоемкости нестехиометрического карбида ниобия  $NbC_y$  при температуре ниже 20 К [285, 286]: 1 — частично упорядоченный карбид  $NbC_{0,845}$ , 2 — неупорядоченный карбид  $NbC_{0,845}$ , 3 — упорядоченный карбид  $NbC_{0,83}$ , 4 — близкий к стехиометрии карбид  $NbC_{0,97}$ , 5 — неупорядоченный карбид  $NbC_{0,83}$ . Скачки теплоемкости соответствуют обратимым переходам карбидов из нормального в сверхпроводящее состояние

из нормального в сверхпроводящее состояние (значения температур перехода  $T_c$ , найденные калориметрическим и индуктивным методами, приведены в табл. 11.17). Оценка ширины энергетической щели  $\Delta(0)$  по соотношению  $\Delta(0) = 1,76k_B T_c$  дает величины 1,2 и 1,1 мэВ для карбида  $NbC_{0,97}$  и упорядоченного карбида  $NbC_{0,83}$  соответственно. Эти данные хорошо согласуются с результатами туннельного эксперимента, согласно которому для  $NbC_{0,96}$  ширина щели составляет  $\Delta(0) = (1,6 \pm 0,1)$  мэВ [332].

Для остальных образцов карбида ниобия, исследованных в работах [59, 286] (неупорядоченные карбиды  $NbC_{0,83}$  и  $NbC_{0,845}$ , а также частично упорядоченный карбид  $NbC_{0,845}$ ), переход в сверхпроводящее состояние при понижении температуры до 4,0 К не обнаружен.

Особо следует отметить, что  $T_c$  упорядоченного карбида  $NbC_{0,83}$  оказалась почти в четыре раза больше, чем  $T_c$  неупорядоченного карбида того же состава (8,3 и 2,1 К,



Таблица 11.17. Параметры электронного и фононного спектров нестехиометрического карбида ниобия NbC<sub>y</sub> в упорядоченном и неупорядоченном состояниях (I и II — индуктивный и calorиметрический методы измерения T<sub>c</sub>, соответственно) [59]

Состав	Состояние	$\gamma \cdot 10^3$		$\beta \cdot 10^6$ (Дж·г·атом <sup>-1</sup> К <sup>-4</sup> )	$\theta_D$ (K)	$T_c$ (K)			$\lambda$	$^1N(E_F)$	$^2N(E_F)$	$^3N(E_F)$
		(Дж·моль <sup>-1</sup> К <sup>-2</sup> )	(Дж·г·атом <sup>-1</sup> К <sup>-2</sup> )			I	II	[235, 282]		(эВ <sup>-1</sup> форм. ед. <sup>-1</sup> )	(эВ <sup>-1</sup> атом <sup>-1</sup> )	
NbC <sub>0,83</sub>	Упорядо- ченное	2,83 ± 0,02	1,54 ± 0,01	16,2 ± 0,12	391 ± 12	8,3	7,3	—	0,69 ± 0,04	1,20	0,71	0,39 ± 0,03
NbC <sub>0,83</sub>	Неупоря- доченное	2,55 ± 0,02	1,39 ± 0,01	15,3 ± 0,12	399 ± 12	<4,2	<4,0	2,1	0,48 ± 0,03	1,08	0,73	0,40 ± 0,03
NbC <sub>0,845</sub>	Частично упорядо- ченное	3,47 ± 0,03	1,88 ± 0,02	32,1 ± 0,11	311 ± 10	<4,2	<4,0	—	—	1,47	—	—
NbC <sub>0,845</sub>	Неупоря- доченное	2,34 ± 0,02	1,27 ± 0,01	28,2 ± 0,11	325 ± 10	<4,2	<4,0	2,4	0,52 ± 0,03	0,99	0,65	0,36 ± 0,03
NbC <sub>0,97</sub>	Неупоря- доченное	5,02 ± 0,05	2,55 ± 0,02	9,6 ± 0,07	465 ± 14	8,9	8,0	9,8	0,67 ± 0,04	2,13	1,28	0,65 ± 0,05

- <sup>1)</sup> Плотность электронных состояний на уровне Ферми без учета перенормировки константой  $\lambda$  в расчете на формульную единицу NbC<sub>y</sub>.  
<sup>2)</sup> Плотность электронных состояний с учетом перенормировки константой  $\lambda$  в расчете на формульную единицу NbC<sub>y</sub>.  
<sup>3)</sup> Плотность электронных состояний с учетом перенормировки константой  $\lambda$  в расчете на один атом в формульной единице NbC<sub>y</sub>.

соответственно). Наибольшее изменение  $\Delta T_c$  вследствие упорядочения карбида ниобия, равное 6,2 К, по величине сравнимо с изменением  $T_c$  во всей области гомогенности неупорядоченного карбида  $NbC_y$  (от  $T_c < 1$  К для  $NbC_{0,70}$  до  $T_c = 11,1$  К для  $NbC_{1,00}$ ). Кроме того, изменение  $\Delta T_c = 6,2$  К вследствие упорядочения превышает изменение  $T_c$  неупорядоченного карбида в области составов  $NbC_{0,81}$ – $NbC_{0,88}$ , где образуется упорядоченная фаза  $Nb_6C_5$ : для  $NbC_{0,81}$  и  $NbC_{0,88}$  температуры  $T_c$  равны 1,5 и 4,4 К, поэтому  $\Delta T_c \approx 2,9$  К.

При обсуждении сверхпроводящих свойств карбидов со структурой  $B1$  обычно используют приближение сильной связи, которое учитывает взаимодействие электронов с фононами. Фактически этот учет сводится к перенормировке плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  с помощью константы электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$ .

При температуре ниже, чем характеристические температуры Дебая  $\theta_D$  и Эйнштейна  $\theta_E$ , соответствующие максимальным частотам акустических и оптических колебаний атомов, теплоемкость нестехиометрического карбида ниобия (в расчете на молекулу  $NbC_y$ ) в нормальном (несверхпроводящем) состоянии можно представить как сумму электронного и решеточного вкладов:

$$C_V(y, T) = (1 + y) \left\{ \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N_A N(E_F) (1 + \lambda) T + \frac{1}{2} \left[ \frac{12 \pi^4 k_B N_A}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 + 3 k_B N_A \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \exp \left( -\frac{\theta_E}{T} \right) \right] \right\}. \quad (11.55)$$

При температуре ниже 20 К вклад оптических колебаний в теплоемкость пренебрежимо мал, поэтому описание теплоемкости карбида ниобия  $NbC_y$  при  $T_c < T < 20$  К зависимостью (11.55) не позволяет определить температуру Эйнштейна  $\theta_E$ . Обычно выражение (11.55) для низкотемпературной теплоемкости проводящих кристаллов  $MX_y$  записывают в виде

$$C_V(y, T) = (1 + y)(\gamma T + \beta T^3), \quad (11.56)$$

где первый член  $\gamma T$  описывает электронную теплоемкость кристалла, а второй член  $\beta T^3$  — решеточную теплоемкость, причем  $\beta = 6 \pi^4 k_B N_A / (5 \theta_D^3)$ . Если коэффициент  $\beta$  берется в единицах  $[\text{мкДж} \cdot \text{г} \cdot \text{атом}^{-1} \text{К}^{-2}]$ , то из соотношения для  $\beta$  можно определить температуру Дебая,  $\theta_D = (971,83/\beta)^{1/3} [\text{К}]$ . Заметим, что при использовании формулы (11.56) с множителем  $(1 + y)$  коэффициенты  $\gamma$  и  $\beta$  рассчитываются на 1 г·атом, а не на 1 моль вещества. Коэффициент электронной теплоемкости  $\gamma$  определяется как

$$\gamma = (\pi^2 k_B^2 N_A / 3) N^*(E_F) = (\pi^2 k_B^2 N_A / 3) (1 + \lambda) N(E_F). \quad (11.57)$$

В большинстве веществ электроны взаимодействуют с колебаниями решетки, в результате чего плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N^*(E_F)$ , вычисленная из электронной теплоемкости, оказывается больше зонной плотности состояний  $N(E_F)$ , полученной из расчетов зонной структуры. А. Б. Мигдал [333] показал, что эти величины связаны соотношением

$$N(E_F) = [N^*(E_F)] / [1 + V_{ep} N(E_F)] = [N^*(E_F)] / (1 + \lambda), \quad (11.58)$$

где  $V_{ep} = \lambda / N(E_F)$  — параметр электрон-фононного взаимодействия, равный 1–3 эВ.

Аппроксимация экспериментальных данных по теплоемкости зависимостью (11.56) позволила найти коэффициент электронной теплоемкости  $\gamma$  и температуру Дебая  $\theta_D$  для всех исследованных образцов  $NbC_y$  [59] (см. табл. 11.17).

Заметное различие магнитной восприимчивости [17, 63–65] и температуры перехода в сверхпроводящее состояние неупорядоченного и упорядоченного карбида ниобия [59, 285, 286] свидетельствует об изменениях его электронного и фононного спектров вследствие упорядочения. Полученные экспериментальные результаты позволяют найти некоторые параметры электронной структуры карбида ниобия и установить, как они изменяются при упорядочении.

Анализ возможных механизмов сверхпроводимости (например, фононного или экситонного) можно проводить, используя общее выражение [331, 334] для  $T_c$ :

$$T_c = \theta \exp \left[ -\frac{1 + \lambda}{\lambda - \mu^*(1 + \lambda)} \right], \quad (11.59)$$

где параметры  $\theta$ ,  $\lambda$  и  $\mu^*$  выражают через некоторые характеристики исследуемого проводника с помощью формул, которые аналогичны предложенным В. Макмилланом [224].

При обсуждении фононного механизма сверхпроводимости в карбиде ниобия удобно использовать полуэмпирическую формулу Макмиллана [224] как частный случай формулы (11.59):

$$T_c = \frac{\theta}{1,45} \exp \left[ -\frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)} \right]. \quad (11.60)$$

Численные значения коэффициентов в (11.60) получены В. Макмилланом в результате анализа формы фононного спектра металлического ниобия с помощью уравнений Г. М. Элиашберга [335] (см. также [336]). Псевдопотенциал  $\mu^*$ , характеризующий кулоновское отталкивание электронов, можно определить с помощью изотопического эффекта в сверхпроводниках путем измерения  $T_c$  и изотопического сдвига  $\delta T_c$ . Для переходных металлов псевдопотенциал  $\mu^*$  невелик и составляет 0,10–0,15. Макмиллан [224], исходя из слабой зависимости  $\lambda$  от  $\mu^*$ , произвольно выбрал для переходных металлов среднее значение  $\mu^*$ , равное 0,13. Согласно работе [337] псевдопотенциал  $\mu^*$  в переходных металлах можно оценить с помощью эмпирической формулы

$$\mu^* = 0,26/[1 + 1/N(E_F)], \quad (11.61)$$

где  $N(E_F)$  нужно подставлять в единицах [ $\text{эВ}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1}$ ] (число состояний, приходящееся на интервал энергии 1 эВ одного атома).

Использование формулы (11.60), справедливой для сверхпроводников с сильной связью, и данных по  $T_c$  и  $\theta_D$  (см. табл. 11.17) позволило рассчитать константу электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$ . В расчете было принято, что для карбида NbC<sub>y</sub> кулоновский псевдопотенциал  $\mu^* = 0,13$  (такое значение  $\mu^*$  обычно используется при анализе сверхпроводящих свойств не только переходных металлов, но и их карбидов [150, 282]).

Плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  вычисляли с использованием найденных значений коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma$  и константы электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  по формуле

$$N(E_F) = 3\gamma/[\pi^2 k_B^2 N_A (1 + \lambda)]. \quad (11.62)$$

Если коэффициент электронной теплоемкости  $\gamma$  подставлять в формулу (11.62) в единицах [ $\text{мДж} \cdot \text{г} \cdot \text{атом}^{-1} \text{К}^{-2}$ ] или [ $\text{мДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{К}^{-2}$ ], то плотность электронных состояний на уровне Ферми в единицах [ $\text{эВ}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1}$ ] или [ $\text{эВ}^{-1} \text{форм. ед.}^{-1}$ ] равна  $N(E_F) = 0,42425\gamma/(1 + \lambda)$ . Результаты расчета  $\lambda$  и  $N(E_F)$  приведены в табл. 11.17.

Из данных табл. 11.17 видно, что в неупорядоченном карбиде ниобия уменьшение содержания углерода (рост концентрации структурных вакансий) сопровождается

понижением плотности электронных состояний  $N(E_F)$ . Аналогичные результаты получены авторами [235, 282]. Такой характер изменения  $N(E_F)$  в зависимости от состава  $\text{NbC}_y$  хорошо согласуется с данными по магнитной восприимчивости (см. п. 11.5), согласно которым при изменении состава неупорядоченного карбида от  $\text{NbC}_{1,00}$  до  $\text{NbC}_{0,83}$  плотность электронных состояний на уровне Ферми понижается. В свою очередь, измерения коэффициента Холла показали, что в карбиде ниобия при уменьшении содержания углерода наблюдается увеличение концентрации электронов проводимости [338].

В карбидах переходных металлов V группы зона проводимости заполнена менее чем наполовину. Одновременное уменьшение плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  и увеличение количества электронов проводимости при образовании вакансий возможно в том случае, если ниже энергии Ферми в зоне проводимости возникает локальный пик плотности состояний. Действительно, кластерный расчет электронной структуры нестехиометрического карбида ниобия методом SCF- $X_\alpha$  показал [57], что образование углеродной вакансии приводит к появлению в электронном энергетическом спектре узкого пика, расположенного примерно на 2 эВ ниже энергии  $E_F$ . Согласно работе [339], в энергетическом спектре карбида  $\text{NbC}_y$  при достаточно большом содержании структурных вакансий возникает вакансионная полоса, расположенная ниже  $E_F$  и заполненная в основном  $\text{Nb}4d$ -электронами. Сходное изменение электронно-энергетического спектра  $\text{NbC}_y$  следует также из расчетов [138]. Таким образом, уменьшение содержания углерода в карбиде ниобия приводит к уменьшению плотности электронных состояний  $N(E_F)$  и изменению тонкой структуры энергетического спектра ниже энергии Ферми.

Определяющее влияние на  $T_c$  при упорядочении оказывает изменение константы электрон-фононного взаимодействия [59, 286] (см. табл. 11.17). Резкое изменение константы электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  при упорядочении связано, по-видимому, с отсутствием трансляционной симметрии в неупорядоченном карбиде ниобия и ее наличием в упорядоченном карбиде. В этом случае малую величину  $T_c$  частично упорядоченного карбида  $\text{NbC}_{0,845}$  можно объяснить отличием состава данного карбида от стехиометрического состава упорядоченной фазы  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  и, следовательно, отсутствием полного порядка в расположении атомов и вакансий.

Бликий к стехиометрии карбид  $\text{NbC}_{0,97}$  имеет более высокую температуру  $T_c$ , чем упорядоченный карбид  $\text{NbC}_{0,83}$ . Это обусловлено, по-видимому, большей плотностью электронных состояний  $N(E_F)$  в карбиде  $\text{NbC}_{0,97}$ . Электрон-фононное взаимодействие в упорядоченном карбиде  $\text{NbC}_{0,83}$  и в карбиде  $\text{NbC}_{0,97}$  почти одинаково (см. табл. 11.17).

Вместе с тем нужно отметить следующее. Расчеты плотности электронных состояний  $N(E_F)$  и константы электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  выполнены в приближении сильной связи. Известно [340], что в сверхпроводниках с сильной связью при  $T = T_c$  скачок электронного вклада в теплоемкость  $(C_{se} - C_{ne})/C_{ne}$  больше 1,43 ( $C_{se}$ ,  $C_{ne}$  — электронная теплоемкость в сверхпроводящем и нормальном состояниях). Для близкого к стехиометрии карбида  $\text{NbC}_{0,97}$  и упорядоченного карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  при  $T = T_c$  значение скачка теплоемкости заметно меньше и составляет 0,90 и 1,04 соответственно. Естественно, что при измерении получить скачок идеальной формы невозможно, однако даже с учетом поправок на неидеальную форму исследованные карбиды ниобия имеют  $(C_{se} - C_{ne})/C_{ne} < 1,43$ .

В принципе малая величина скачка теплоемкости может быть обусловлена неоднородностью образцов. Действительно, если в сверхпроводящее состояние переходит только часть образца, то отношение  $(C_{se} - C_{ne})/C_{ne}$ , вычисленное без учета фазового состава, оказывается заниженным. Однако поведение теплоемкости карбида  $\text{NbC}_{0,97}$  и упорядоченного карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  при  $T < T_c$  позволяет отбросить это

предположение: при температуре ниже  $T_c$  теплоемкость быстро стремится к нулю и линейный вклад в нее от несверхпроводящей фазы отсутствует. Кроме того, однофазность карбида  $NbC_{0,97}$  и упорядоченного карбида  $NbC_{0,83}$  подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Необходимо отметить, что малая величина скачка теплоемкости при  $T = T_c$  наблюдается также для карбидов других переходных металлов. С чем это может быть связано? По этому поводу можно высказать только качественные соображения о возможном механизме сверхпроводимости в карбиде ниобия.

Для сверхпроводников со структурами  $B1$  и  $A15$  притяжение между электронами и образование куперовских пар обусловлены взаимодействием с решеткой, т. е. взаимодействием электронов осуществляется за счет обмена фононами. Предполагая фононный механизм сверхпроводимости и используя приближение сильной связи, авторы работ [59, 286] определили  $\lambda$  и  $N(E_F)$ . Вместе с тем следует иметь в виду, что эти величины рассчитаны с использованием свойств кристалла, усредненных по объему. В случае неупорядоченного нестехиометрического карбида с изотропной кристаллической структурой такой расчет вполне правомерен. Оцененная таким способом величина  $N(E_F)$  упорядоченного нестехиометрического карбида характеризует плотность электронных состояний, усредненную по всему объему анизотропного кристалла. Однако реальное распределение плотности состояний  $N(E_F)$ , обусловленное особенностями распределения атомов в решетке упорядоченного соединения, может быть неоднородно в объеме кристалла и иметь максимумы и минимумы пространственного распределения.

Упорядоченный карбид ниобия  $Nb_6C_5$  ( $NbC_{0,83}$ ) имеет своеобразную слоистую кристаллическую структуру [17–20]. С учетом этого для объяснения сверхпроводящих свойств упорядоченного и неупорядоченного карбида ниобия А. А. Ремпель предложил квазидвумерную модель сверхпроводимости [59, 286]. Суть ее состоит в следующем.

Рассмотрим более подробно кристаллическую структуру стехиометрического карбида ниобия  $NbC_{1,00}$ . В направлении  $[111]_{B1}$  ее можно представить как последовательно чередующиеся плотноупакованные плоскости  $(111)_{B1}$ , состоящие либо из металлических, либо из неметаллических атомов (рис. 11.67 а).

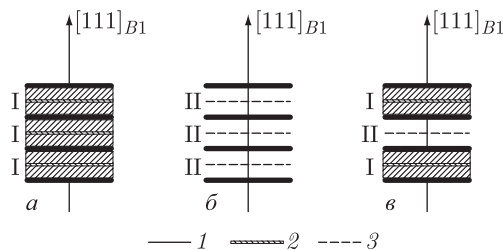


Рис. 11.67. Взаимное расположение атомных плоскостей  $(111)_{B1}$  в стехиометрическом карбиде  $NbC_{1,00}$  (а), нестехиометрическом неупорядоченном карбиде  $NbC_y$  (б) и в полностью упорядоченном карбиде  $Nb_6C_5$  ( $NbC_{0,83}$ ) (в) [59]: 1 — плоскость, образованная атомами ниобия; 2 — комплексная (без вакансий) неметаллическая плоскость; 3 — дефектная (содержащая вакантные узлы) неметаллическая плоскость; I — квазидвумерный комплектный слой; II — квазидвумерный дефектный слой

При отклонении от стехиометрии в неупорядоченном карбиде ниобия часть узлов неметаллической подрешетки оказывается вакантной, вследствие чего происходит

локальное искажение кристаллической структуры и вместо комплектных неметаллических плоскостей, образованных только атомами углерода, появляются дефектные неметаллические плоскости, в которых имеются как атомы углерода, так и вакансии (рис. 11.67 б). В неупорядоченном карбиде  $\text{NbC}_y$  вакансии расположены статистически и, следовательно, направления локальных смещений атомов случайны, поэтому практически все атомные плоскости искажены.

Фазовый переход беспорядок–порядок, происходящий в карбиде ниобия, приводит к принципиально другому взаимному расположению атомов углерода и вакансий. Как отмечено в п. 5.4.4, образование упорядоченной фазы  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  связано с тремя звездами волновых векторов  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_4\}$  и  $\{\mathbf{k}_3\}$  и описывается тремя параметрами дальнего порядка  $\eta_9$ ,  $\eta_4$  и  $\eta_3$  [341, 342]. Если рассматривать только неметаллическую подрешетку, то особенность структуры полностью упорядоченного карбида ниобия состоит в последовательном чередовании в направлении  $[111]_{B1}$  комплектных и упорядоченных дефектных неметаллических плоскостей (см. рис. 11.67 в). За сохранение порядка чередования этих плоскостей и перераспределение между ними атомов углерода и вакансий отвечает параметр  $\eta_9$ . Параметры  $\eta_4$  и  $\eta_3$  отвечают за взаимное расположение атомов углерода и вакансий в неметаллических плоскостях и не влияют на относительное содержание атомов углерода и вакансий в них [342].

Предположим, что сверхпроводимость в карбиде ниобия осуществляется благодаря наличию слоев типа I (см. рис. 11.67), состоящих из двух соседних металлических плоскостей и расположенной между ними комплектной неметаллической плоскости. Предположим также, что появление вакансий в неметаллических плоскостях ухудшает сверхпроводящие свойства квазидвумерных слоев. Рассмотрим, как должны изменяться сверхпроводящие свойства карбида ниобия в такой квазидвумерной модели.

В неупорядоченном состоянии наибольшей плотностью электронных состояний  $N(E_F)$  обладает стехиометрический карбид  $\text{NbC}_{1,00}$ , в котором имеются только квазидвумерные слои типа I (см. рис. 11.67 а). Рост содержания вакансий в неупорядоченном карбиде сопровождается монотонным уменьшением  $N(E_F)$  (см. табл. 11.17) и появлением дефектных квазидвумерных слоев типа II (рис. 11.67 б). Отсюда ясно, что в комплектных квазидвумерных слоях типа I плотность электронных состояний значительно больше, чем  $N(E_F)$  в дефектных квазидвумерных слоях типа II. Поэтому при отклонении состава карбида ниобия от стехиометрического состава величина  $T_c$  должна быстро понижаться, что соответствует результатам работ [59, 235, 282, 285, 286, 328].

Как видно из рис. 11.67 в, в упорядоченном карбиде ниобия образуются комплектные хорошо сверхпроводящие слои типа I, аналогичные таковым в бездефектном стехиометрическом карбиде ниобия. Заметим, что для образования комплектных неметаллических плоскостей в карбиде ниобия  $\text{NbC}_y$  с содержанием углерода  $5/6 \leq y \leq 1$  требуется максимальная степень дальнего порядка  $\eta_9$ , а в карбиде  $\text{NbC}_y$  с  $y < 5/6$  образование комплектных неметаллических плоскостей маловероятно даже при максимальной степени дальнего порядка из-за большой концентрации структурных вакансий. Появление в нестехиометрическом карбиде ниобия сверхпроводящих слоев типа I с наибольшей плотностью электронных состояний  $N(E_F)$  должно приводить к возрастанию  $T_c$  до значений, близких к  $T_c$  стехиометрического карбида, что и наблюдалось экспериментально [59, 286].

Таким образом, по мнению авторов [59, 286] в нестехиометрическом карбиде ниобия при упорядочении возникает квазидвумерная слоистая структура. Для упорядоченного квазидвумерного карбида  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  ( $\text{NbC}_{0,83}$ )  $T_c = 8,3$  К, т. е. почти в четыре раза выше, чем  $T_c = 2,1$  К неупорядоченного карбида  $\text{NbC}_{0,83}$ . Можно полагать, что увеличение  $T_c$  в результате образования квазидвумерной структуры карбида ниобия



связано с наличием периодических локальных максимумов плотности электронных состояний  $N(E_F)$ , соответствующих комплектам хорошо сверхпроводящим слоям типа I [59].

Из модели двумерного распределения электронов проводимости следует, что температуры перехода в сверхпроводящее состояние для карбида ниобия с малым содержанием структурных вакансий  $\text{NbC}_{0,97}$  и упорядоченного карбида  $\text{NbC}_{0,83}$  должны быть близки. Вместе с тем экспериментально обнаружено, что  $T_c$  упорядоченного карбида ниобия несколько ниже. Это возможно по двум причинам. Во-первых, в упорядоченном карбиде  $\text{NbC}_{0,83}$  степень дальнего порядка немного меньше максимальной. В этом случае некоторые комплекты неметаллические плоскости становятся дефектными и количество комплектов сверхпроводящих слоев уменьшается. Во-вторых, даже при максимальной степени дальнего порядка в  $\text{NbC}_{0,83}$  все сверхпроводящие слои типа I расположены по соседству с дефектными неметаллическими плоскостями (см. рис. 11.67 в). Аналогичное соображение высказано в работах [343, 344], в которых экспериментально и теоретически исследована плоскость двойниковогоания в бикристаллах ниобия. Плоскость двойниковогоания представляет собой уникальный пример физической двумерной системы — в кристаллографически выделенном положении находится только один монослой атомов. В работах [343, 344] показано, что окружение плоскости двойниковогоания металлом, находящимся в нормальном (несверхпроводящем) состоянии, существенно ухудшает свойства сверхпроводимости двумерного слоя.

Повышение  $T_c$  нестехиометрического карбида ниобия в результате отжига подтверждается исследованием монокристалла  $\text{NbC}_{0,87}$  [345]. Закаленный от 1600 К карбид  $\text{NbC}_{0,87}$  имел  $T_c \approx 4$  К, а после отжига при 1200–1400 К температура перехода в сверхпроводящее состояние достигла 8,6 К. Результаты [345] полностью объясняются предложенной в работах [59, 286] моделью квазидвумерной сверхпроводимости.

Полученные результаты [59] и их объяснение позволяют высказать некоторые предположения о возможности увеличения  $T_c$  карбидов других переходных металлов. Ранее [1, 20, 157, 342] было показано, что слоистые сверхструктуры типа  $\text{M}_6\text{C}_5$ , аналогичные  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ , образуются также в карбидах ванадия и тантала. Можно полагать, что в упорядоченном состоянии эти соединения, как и карбид ниобия, будут иметь более высокую  $T_c$ , чем в неупорядоченном состоянии.

Влияние упорядочения на  $T_c$  карбида тантала изучено В.Н. Липатниковым, А.А. Ремпелем и А.И. Гусевым [11, 346]. Индуктивным методом при  $T < 20$  К измерена температура перехода в сверхпроводящее состояние стехиометрического карбида  $\text{TaC}_{1,00}$ , неупорядоченных карбидов  $\text{TaC}_{0,96}$ ,  $\text{TaC}_{0,94}$ ,  $\text{TaC}_{0,92}$ ,  $\text{TaC}_{0,90}$ ,  $\text{TaC}_{0,87}$  и  $\text{TaC}_{0,83}$ , а также упорядоченных карбидов  $\text{TaC}_{0,87}$  и  $\text{TaC}_{0,83}$ . Степень дальнего порядка в упорядоченных карбидах  $\text{TaC}_{0,87}$  и  $\text{TaC}_{0,83}$  была меньше максимальной величины.

Измерения обнаружили, что  $T_c$  неупорядоченного карбида  $\text{TaC}_y$  быстро понижается от 10,2 К для  $\text{TaC}_{1,00}$  до 1,5 К для  $\text{TaC}_{0,83}$ . Результаты [11, 346] в пределах ошибок измерений хорошо согласуются с данными [235, 282, 328, 347] (рис. 11.68). Температура  $T_c$  упорядоченных

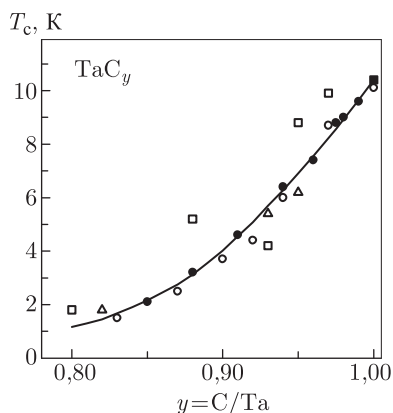


Рис. 11.68. Температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  неупорядоченного карбида тантала  $\text{TaC}_y$ : (○) [11, 346], (□) [282], (●) [328], (△) [235], (■) [347]



карбидов  $\text{TaC}_{0,87}$  и  $\text{TaC}_{0,83}$  оказалась незначительно (на 0,2 и 0,6 К, соответственно) больше  $T_c$  неупорядоченных карбидов того же состава. Наблюдаемый эффект упорядочения очень мал и лишь для  $\text{TaC}_{0,83}$  превышает ошибку эксперимента, равную 0,4 К. С учетом этого можно говорить только о наметившейся тенденции к увеличению  $T_c$  нестехиометрического карбида тантала в результате его упорядочения. Причиной неодинакового влияния упорядочения на  $T_c$  карбидов ниобия и тантала является, по-видимому, различие образующихся в них сверхструктур.

Действительно, при упорядочении карбида ниобия образуется соразмерная сверхструктура типа  $\text{M}_6\text{X}_5$ , в которой в направлении  $[111]_{B1}$  последовательно чередуются квазидвумерные слои типа I и типа II (см. рис. 11.67 в). Наличие квазидвумерных слоев типа I в упорядоченном карбиде обеспечивает более высокую  $T_c$  по сравнению с неупорядоченным карбидом ниобия, в котором такие слои отсутствуют.

В карбиде  $\text{TaC}_y$  образуется несоразмерная сверхструктура [11, 346, 348], в которой даже при максимальной степени дальнего порядка хорошо сверхпроводящие квазидвумерные слои типа I встречаются в 8–9 раз реже, чем в соразмерной сверхструктуре  $\text{M}_6\text{X}_5$ . Однако исследования периода базисной решетки [10] (см. п. 11.1) и теплоемкости [349–351] показали, что в изученном карбиде тантала максимальная степень порядка не была достигнута. Это значит, что относительная доля комплектов квазидвумерных слоев, обеспечивающих сверхпроводимость, в несоразмерном упорядоченном карбиде тантала значительно меньше, чем в идеальной соразмерной сверхструктуре  $\text{M}_6\text{X}_5$ . Вследствие этого, различие температур  $T_c$  упорядоченного карбида  $\text{TaC}_{0,83}$  с несоразмерной сверхструктурой и неупорядоченного карбида того же состава оказалось небольшим.

Если в области гомогенности упорядоченной фазы карбида тантала  $\text{TaC}_{0,79}$ – $\text{TaC}_{0,89}$  удастся получить соразмерную сверхструктуру типа  $\text{M}_6\text{X}_5$  со степенью порядка, близкой к максимальной, то можно ожидать, что в этом случае увеличение  $T_c$  будет сравнимо с тем, которое наблюдается при упорядочении карбида ниобия.

Среди других карбидов достаточно высокую  $T_c$  имеет кубический карбид вольфрама. В равновесном состоянии этот карбид существует в узком высокотемпературном интервале от 2990–3020 до  $\sim 3060$  К и при этом имеет широкую область гомогенности  $\text{WC}_{0,59}$ – $\text{WC}_{1,00}$  (см. разделы 3.2 и 10.3.8). При комнатной температуре кубический карбид со структурой  $B1$  удается сохранить в метастабильно устойчивом состоянии с помощью высокоскоростной закалки из расплава [352]. Температуру перехода в сверхпроводящее состояние кубического карбида вольфрама измеряли в работах [329, 352]. Согласно работе [352], кубический карбид  $\text{WC}_{1,0}$  стехиометрического состава имеет достаточно высокую  $T_c = 10$  К, а для кубического карбида  $\text{WC}_{0,85}$  температура сверхпроводящего перехода равна 9 К. Еще для одного образца карбида вольфрама, содержащего наряду с кубической фазой низший гексагональный карбид  $\text{W}_2\text{C}$  и большое количество свободного углерода, авторы работы [352] определили  $T_c = 8,1$  К. Если в первом приближении предположить, что  $T_c$  кубического карбида  $\text{WC}_{1-x}$  линейно меняется в зависимости от содержания углерода, то  $T_c = 8,1$  К соответствует кубическому карбиду  $\text{WC}_{0,71-0,72}$ . Таким образом, по данным [352] снижение содержания углерода в кубическом карбиде вольфрама приводит к относительно меньшему падению  $T_c$ , чем в карбидах ниобия  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$ . Заметим, что температуры перехода в сверхпроводящее состояние гексагональных карбидов  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  и  $\delta\text{-WC}$  равны 3,6 и 0,3 К, соответственно [352], т.е. значительно ниже, чем  $T_c$  кубического карбида вольфрама  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$ . В литературе нет сведений о том, при какой температуре в случае нагрева закаленный неравновесный кубический карбид стехиометрического состава  $\gamma\text{-WC}_{1,0}$  начинает превращаться в равновесный гексагональный монокарбид  $\delta\text{-WC}_{1,0}$  или нестехиометрический карбид  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  —

в смесь вольфрама и гексагонального карбида. Если эта температура не ниже 1000 К, то можно попытаться упорядочить закаленный нестехиометрический кубический карбид  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  при меньшей температуре и выяснить, как влияет упорядочение на его  $T_c$ .

Среди сверхпроводников со структурой  $B1$  наиболее высокую  $T_c = 17,8$  К имеет твердый раствор карбида и нитрида ниобия  $\text{NbC}_{0,25}\text{N}_{0,75}$  [353]. До сих пор возможность упорядочения атомов углерода и азота в неметаллической подрешетке карбонитрида ниобия не рассматривалась. В гипотетической упорядоченной слоистой квазидвумерной структуре  $\text{NbC}_{0,25}\text{N}_{0,75}$  в направлении  $[111]_{B1}$  могут последовательно чередоваться три азотные и одна углеродная плоскости либо неметаллические плоскости с упорядоченным распределением атомов углерода и азота в них. Такое упорядочение, по-видимому, может повысить температуру перехода в сверхпроводящее состояние этого вещества.

Заканчивая обсуждение сверхпроводимости нестехиометрических соединений с базисной структурой  $B1$ , нужно отметить, что предложенная в работах [59, 286] квазидвумерная модель позволила объяснить более высокую  $T_c$  упорядоченного карбида ниобия по сравнению с неупорядоченным и указать возможный путь повышения  $T_c$  других нестехиометрических соединений. Однако некоторые экспериментальные данные противоречат этой модели.

## § 11.7. Теплоемкость

Длительное время термодинамические свойства нестехиометрических соединений исследовали без учета упорядочения атомов внедрения, рассматривая только их зависимость от состава. Изучение термодинамических свойств в зависимости от распределения атомов внедрения и вакансий в кристаллической решетке нестехиометрических соединений является гораздо более сложной экспериментальной задачей. К настоящему времени влияние упорядочения обнаружены на теплоемкости нестехиометрических карбидов титана, ванадия, ниобия и тантала и нестехиометрического монооксида титана. В разных температурных интервалах влияние упорядочения проявляется на теплоемкости по-разному. Поэтому прежде чем перейти к обсуждению экспериментальных результатов, нужно рассмотреть модель описания теплоемкости нестехиометрических соединений.

### 11.7.1. Суперпозиционная модель теплоемкости

Сильно нестехиометрические карбиды, нитриды и их твердые растворы обладают высокой концентрацией коллективизированных электронов и, как правило, во всей области гомогенности являются проводниками металлического типа. Тип проводимости нестехиометрических кубических монооксидов  $\text{TiO}_y$  и  $\text{VO}_y$  может меняться при изменении состава. Например, монооксид титана  $\text{TiO}_y$  при  $y < 1,07$  обладает электронной проводимостью, а при  $y \geq 1,087$  является узкощелевым полупроводником [166, 167] (см. п. 11.4).

Молярную теплоемкость проводящего кристалла при температуре выше температуры перехода в сверхпроводящее состояние можно представить как сумму фонового (решеточного)  $C_{ph}$  и электронного  $C_{el}$  вкладов

$$C_V = n(C_{ph} + C_{el}), \quad (11.63)$$

где  $n$  — число атомов в молекуле (для нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$   $n = 1 + y$ ).

Электронная теплоемкость (в расчете на один г·атом) пропорциональна плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ . В кристаллах с сильным электрон-фононным взаимодействием, к которым относятся обсуждаемые нестехиометрические соединения, нужно дополнительно учитывать перенормировку плотности электронных состояний с помощью константы электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  [333]:  $N^*(E_F) = (1 + \lambda)N(E_F)$ , где  $N^*(E_F)$  — плотность состояний, определенная из электронной теплоемкости;  $N(E_F)$  — плотность электронных состояний, вычисленная без учета электрон-фононного взаимодействия (зонная плотность состояний). Перенормировка плотности состояний приводит к соответствующей перенормировке электронной теплоемкости, линейно зависящей от температуры. В результате электронная теплоемкость (в расчете на один г·атом) имеет вид

$$C_{el} = \frac{\pi^2 k_B^2 N_A}{3} (1 + \lambda) N(E_F) T. \quad (11.64)$$

Естественно, перенормировка электронной теплоемкости вследствие электрон-фононного взаимодействия возможна только при температуре ниже, чем температура Дебая  $\theta_D$ , т.е. когда  $T \leq \theta_D$ . При  $T \gg \theta_D$  большая часть электронных состояний вблизи поверхности Ферми, дающих вклад в  $C_{el}$ , не чувствительна к электрон-фононному взаимодействию. Сравнивая коэффициент при  $T$  в электронной теплоемкости  $C_{el}$  для низких и высоких температур, можно в принципе найти величину константы  $\lambda$ . К сожалению, такие исследования нестехиометрических соединений отсутствуют.

В работах [1–6, 351, 354–356] показано, что решеточную часть теплоемкости нестехиометрических соединений можно описать суперпозиционной моделью Г. Лейбфрида [357].

Собственные частоты макроскопического кристалла распределены непрерывно, поэтому внутреннюю энергию можно выразить с помощью спектрального распределения  $g(\omega)d\omega$  в виде

$$U = \int \varepsilon(\omega, T) g(\omega) d\omega. \quad (11.65)$$

Отсюда ясно, что решеточные тепловые свойства кристалла полностью определяются спектральным распределением собственных колебаний.

Согласно работе [357] спектр, дающий правильные значения решеточной части теплоемкости при низких и высоких температурах и принципиально верно описывающий теплоемкость в промежуточной области температур, можно построить как суперпозицию дебаевского и эйнштейновского спектров.

В модели Эйнштейна спектр содержит только одну частоту  $\omega_E$ . Каждый атом кристалла ведет себя как изотропный пространственный осциллятор и поэтому эквивалентен трем линейным осцилляторам с той же частотой  $\omega_E$ . В этом случае спектральная плотность для кристалла из  $N$  атомов имеет вид

$$g_E(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E), \quad (11.66)$$

где  $\delta(\omega - \omega_E) = \begin{cases} 0 & \text{при } \omega \neq \omega_E \\ 1 & \text{при } \omega = \omega_E \end{cases}$  — дельта-функция Дирака. Таким образом, модель

Эйнштейна описывает монохроматический спектр собственных колебаний.

Из теории упругости известно, что в непрерывной среде возможны три ветви акустических колебаний. Дебай заменил кристаллическую решетку непрерывным твердым телом и предположил, что оптические ветви собственных колебаний отсутствуют, а акустические ветви совпадают и характеризуются линейным законом дисперсии:  $\omega = ck$ , где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор и  $c$  — скорость распространения упругих колебаний. Второе предположение Дебая состоит в ограничении упругого

спектра некоторой максимальной частотой  $\omega_D$ . Полное число собственных колебаний кристалла из  $N$  атомов равно  $3N$ , поэтому для дискретного кристалла с учетом второго предположения должно выполняться равенство

$$\int_0^{\omega_D} g_D(\omega) d\omega = 3N. \quad (11.67)$$

Упругий спектр пропорционален  $\omega^2$ , т. е.  $g_D(\omega) = A\omega^2$ . Если с учетом этого проинтегрировать выражение (11.67), то можно найти коэффициент  $A = 9N/\omega_D^3$  и дебаевскую функцию распределения частот:

$$g_D(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}. \quad (11.68)$$

Если кристалл образован атомами двух или нескольких сортов, то его колебательный спектр существенно отличается от спектра колебаний непрерывной упругой среды. В частности, частота колебаний в одномерной цепочке чередующихся атомов двух сортов с массами  $M$  и  $m$  описывается функцией

$$\omega^2 = (f/mM) \left[ m + M \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM \cos \varphi} \right], \quad (11.69)$$

где  $f$  — коэффициент упругости;  $\varphi = ka = 2\pi a/\lambda$ ;  $k$  — волновое число;  $a$  — период (расстояние между двумя последовательными одинаковыми частицами);  $\lambda$  — длина волны. Из (11.69) видно, что каждому значению волнового числа соответствуют две частоты. Если разноименные атомы колеблются в фазе ( $\varphi = \pi$ ) и перед корнем в (11.64) стоит знак минус, то

$$\omega_{(-)}^2 = 2f/M, \quad (11.70)$$

т. е. колебания, соответствующие ветви частот  $\omega_{(-)}$ , аналогичны колебаниям цепочки только тяжелых атомов. Эта ветвь колебаний называется акустической. При изменении  $\lambda$  от  $\infty$  до 0 (или  $\varphi$  от 0 до  $\pi$ ) частота  $\omega_{(-)}$  меняется от 0 до максимальной величины  $(2f/M)^{1/2}$ , т. е. аналогично дебаевскому распределению частот. Таким образом, дебаевская модель описывает акустические колебательные ветви.

Вторая ветвь колебаний называется оптической или борновской. Если в выражении (11.69) перед корнем стоит знак плюс, то для очень длинных волн  $\lambda \rightarrow \infty$ ,  $k \rightarrow 0$  и  $\varphi \rightarrow 0$  частота равна

$$\omega_{(+)}^2 = 2f(m + M)/mM. \quad (11.71)$$

При  $M \gg m$

$$\omega_{(+)}^2 = 2f/m. \quad (11.72)$$

При  $k = \pi/a$  и  $\varphi = \pi$  из выражения (11.68) следует такое же значение частоты  $\omega_{(+)}^2 = 2f/m$ . Это означает, что при  $M \gg m$  частота  $\omega_{(+)}$  почти не зависит от волнового числа и в этом случае колебания оптической ветви являются монохроматическими. С учетом волнового числа  $k$  частоты акустических и оптических колебаний равны

$$\omega_{(-)} = (2f/M)^{1/2} |\sin(ka/2)|; \quad \omega_{(+)} = \left\{ (2f/m) [1 + (m/M) \cos^2(ka/2)] \right\}^{1/2} \quad (11.73)$$

Аналогичные результаты получены и для трехмерной кристаллической решетки.

Из сравнения (11.70) и (11.72) следует, что при  $M \gg m$  оптическая и акустическая ветви сильно разделены и оптические частоты находятся в одном месте и дают острый пик в спектральном распределении. Ясно, что оптическую ветвь спектра можно приближенно описать в модели Эйнштейна, тогда как акустические ветви

приближенно описываются моделью Дебая. Таким образом, спектр собственных колебаний кристалла, содержащего атомы двух сортов с различными массами  $M \gg m$ , можно приближенно представить как суперпозицию дебаевского и эйнштейновского спектров. Это приближение вполне применимо к карбидам, нитридам и оксидам переходных металлов, так как в этих соединениях атомная масса металла превышает атомную массу неметалла в 3–20 раз.

Если в минимальной по объему трансляционной ячейке кристалла содержится  $\sigma$  атомов, то общее число собственных колебаний, соответствующих определенной длине волны, равно  $3\sigma$ . Три частоты принадлежат трем акустическим ветвям, а остальные  $(3\sigma - 3)$  частот соответствуют  $(3\sigma - 3)$  оптическим ветвям. С учетом этого вклады дебаевского и эйнштейновского членов в функцию распределения частот пропорциональны относительной доле соответствующих ветвей, т. е.

$$g(\omega) = \frac{3}{3\sigma} g_D(\omega) + \frac{3\sigma - 3}{3\sigma} g_E(\omega) = 3N \left[ \frac{1}{\sigma} \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} + \frac{\sigma - 1}{\sigma} \delta(\omega - \omega_E) \right]. \quad (11.74)$$

Решеточную теплоемкость можно представить через среднюю энергию линейного осциллятора  $\varepsilon(\omega, T) = (\hbar\omega/2) \operatorname{cth}(\hbar\omega/2k_B T)$  и функцию  $g(\omega)$  в виде

$$C_{ph} = \int \frac{\partial \varepsilon(\omega, T)}{\partial T} g(\omega) d\omega, \quad (11.75)$$

или, с учетом (11.74), теплоемкость одного г·атома равна

$$C_{ph} = \frac{1}{\sigma} C_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) + \frac{\sigma - 1}{\sigma} C_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right). \quad (11.76)$$

Для нестехиометрических соединений  $MX_y$  со структурами B1 число узлов в минимальной трансляционной ячейке  $\sigma = 2$ , а число атомов в молекуле  $n = 1 + y$ , поэтому

$$C_{ph} = \frac{1+y}{2} \left[ C_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) + C_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right) \right], \quad (11.77)$$

где

$$C_E = 3Nk_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2} \quad (11.78)$$

и

$$C_D = 9Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 \exp x dx}{(\exp x - 1)^2}, \quad (11.79)$$

или

$$C_D = 3Nk_B \left[ 12 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{\exp x - 1} - \frac{3(\theta_D/T)}{\exp(\theta_D/T) - 1} \right]. \quad (11.80)$$

В формуле (11.78)  $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ , в формулах (11.79) и (11.80)  $x = \hbar\omega_D/k_B T$  и  $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ .

Таким образом, с учетом (11.63), (11.64) и (11.77) теплоемкость одного моля нестехиометрического соединения  $MX_y$  ( $n = 1 + y$  и  $\sigma = 2$ ) можно записать в общем виде

$$C_V(y, T) = (1 + y) \left\{ (\pi^2 k_B^2 N_A / 3) (1 + \lambda) N(E_F) T + [C_D(\theta_D/T) + C_E(\theta_E/T)] / 2 \right\}. \quad (11.81)$$

Выражение (11.81) в принципе пригодно для любых температур, однако в разных температурных интервалах электронный, дебаевский и эйнштейновский вклады

в теплоемкость неравноценны и для каждого интервала температур формулу (11.81) можно преобразовать с учетом этих вкладов. В частности, при  $\theta_D/T \gg 1$  или  $\theta_D/T \rightarrow \infty$ , т.е. при низких температурах, в формулах (11.79) и (11.80)

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 \exp x dx}{(\exp x - 1)^2} = \frac{4\pi^4}{15} \quad \text{и} \quad \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{\exp x - 1} = \frac{\pi^4}{15},$$

поэтому дебаевский вклад в теплоемкость имеет известный вид

$$C_D = \frac{12\pi^4 k_B N_A}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad \text{при } \theta_D/T \gg 1. \quad (11.82)$$

В низкотемпературной области при  $T_c < T < 20$  К ( $\theta_D/T \gg 1$  и  $\theta_E/T \gg 1$ ), когда вклад оптических колебаний пренебрежимо мал, формула (11.81) приобретает вид (11.56).

В интервале температур  $20 \text{ К} \leq T \leq 60 \text{ К}$ , когда все еще  $\theta_E/T \gg 1$ , теплоемкость можно найти по формуле

$$C_V(y, T) = (1 + y) \left\{ (\pi^2 k_B^2 N_A / 3) (1 + \lambda) N(E_F) T + \left[ C_D(\theta_D/T) + 3k_B N_A (\theta_E/T)^2 \exp(-\theta_E/T) \right] / 2 \right\}. \quad (11.83)$$

Заметим, что в этом температурном интервале вклад электронной теплоемкости (первое слагаемое в (11.83)) в общую теплоемкость кристалла заметно меньше решеточного вклада.

При более высоких температурах ( $60 \text{ К} \leq T \leq 300 \text{ К}$ ) электронный вклад в теплоемкость становится пренебрежимо малым, тогда как вклад оптических колебаний быстро растет и становится сравнимым по величине с вкладом акустических колебаний; в этом случае формула (11.81) приобретает вид

$$C_V(y, T) = [(1 + y)/2] [C_D(\theta_D/T) + C_E(\theta_E/T)]. \quad (11.84)$$

Выражение (11.84) пригодно и для более высоких температур от  $300 \text{ К}$  до  $0,6T_{\text{melt}}$  ( $T_{\text{melt}}$  — температура плавления), если дополнительно учесть возникающий вклад ангармонизма колебаний.

При очень высокой температуре,  $T > 0,8T_{\text{melt}}$ , электронный вклад в теплоемкость вновь становится заметным, и в этой области температур для описания теплоемкости используется формула (11.81).

В адиабатической калориметрии твердых веществ экспериментально измеряемой величиной является  $C_p$ , поэтому при аппроксимации измеренной теплоемкости зависимостями (11.81)–(11.84) нужно учитывать поправку ( $C_p - C_V$ ). Для твердых веществ соотношение между  $C_p$  и  $C_V$  можно установить следующим образом.

Рассмотрим энтропию  $S$  как функцию температуры  $T$  и давления  $p$ . Полный дифференциал энтропии имеет вид  $dS = (\partial S / \partial T)_p dT + (\partial S / \partial p)_T dp$ , откуда

$$(\partial S / \partial T)_V = (\partial S / \partial T)_p + (\partial S / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V. \quad (11.85)$$

С учетом того, что  $C_V = T(\partial S / \partial T)_V$  и  $C_p = T(\partial S / \partial T)_p$ , соотношение (11.85) можно преобразовать к виду

$$C_V = C_p + T(\partial S / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V, \quad (11.86)$$



или в соответствии с тождеством  $(\partial T/\partial p)_V(\partial p/\partial V)_T(\partial V/\partial T)_p \equiv -1$  и уравнением Максвелла  $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$

$$C_V = C_p + T(\partial V/\partial T)_p^2(\partial p/\partial V)_T. \quad (11.87)$$

Полученное соотношение между  $C_V$  и  $C_p$  можно записать через температурный коэффициент объемного расширения,  $\beta_T = (\partial V/V\partial T)_p$  ( $\beta \approx 3\alpha$ , где  $\alpha$  — температурный коэффициент линейного расширения), изотермическую сжимаемость,  $\kappa_T = -(\partial V/V\partial p)_T$  ( $\kappa_T = 1/K$ , где  $K$  — модуль всестороннего сжатия), и молярный объем  $V = M/d$  ( $M$  — молярная масса,  $d$  — плотность):

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 VT/\kappa_T \equiv 9\alpha^2 VKT \equiv 9\alpha^2 MKT/d. \quad (11.88)$$

Поскольку при  $T \rightarrow 0$  коэффициент  $\alpha \rightarrow 0$ , то  $C_p \rightarrow C_V$  при  $T \rightarrow 0$ . Напротив, с ростом температуры поправка  $(C_p - C_V)$  увеличивается.

### 11.7.2. Низкотемпературная теплоемкость

Обсудим данные по теплоемкости нестехиометрических соединений при температуре ниже 30 К.

Влияние упорядочения на теплоемкость карбида титана  $\text{TiC}_{0.625}$  при  $T < 5$  К изучено в работе [159]. Измерения показали, что при  $T < 1,5$  К теплоемкость упорядоченного тригонального (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) карбида  $\text{TiC}_{0.625}$  примерно на 3% меньше теплоемкости неупорядоченного карбида  $\text{TiC}_{0.625}$ , а в интервале от 1,5 до 5,0 К теплоемкости упорядоченного и неупорядоченного карбидов совпадают. Разность теплоемкостей  $\Delta C(T) = C(y, \eta, T) - C(y, 0, T)$  была описана зависимостью  $\Delta C(T) = \Delta\gamma T + \Delta\beta T^3$ , где  $\Delta\gamma = (0,18 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  и  $\Delta\beta = (0,6 \pm 1,7) \cdot 10^{-6} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-4}$ . Согласно работе [159], упорядоченный карбид  $\text{TiC}_{0.625}$  имеет меньший коэффициент электронной теплоемкости  $\gamma$  и на  $(0,08 \pm 0,02) \text{ эВ}^{-1} \text{ атом}^{-1}$  меньшую плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ , чем неупорядоченный карбид того же состава.

Теплоемкость карбидов ванадия  $\text{VC}_{0.76}$ ,  $\text{VC}_{0.80}$ ,  $\text{VC}_{0.85}$  и  $\text{VC}_{0.87}$  в интервале температур 1–20 К была измерена авторами [358]. При температуре ниже 5 К теплоемкость этих карбидов была описана зависимостью  $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3 + aT^5$ , а во всем изученном температурном интервале от 0 до 20 К — зависимостью  $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3 + aT^5 + dT^7$ . Величины коэффициентов  $\gamma$  и  $\beta$  приведены в табл. 11.18. Судя по использованному методу синтеза, исследованные карбиды были, скорее всего, неупорядоченными. Тем не менее авторы работы [358], ссылаясь на наблюдавшуюся в отраженном белом свете оптическую анизотропию образца  $\text{VC}_{0.85}$ , предположили, что в нем может присутствовать упорядоченная фаза  $\text{V}_6\text{V}_5$ . На основе найденных коэффициентов  $\gamma$  и  $\beta$  в работе [358] были оценены плотность спиновых состояний на уровне Ферми  $N_{\text{sp}}(E_F)$  и характеристическая температура Дебая  $\theta_D$  (табл. 11.18). Плотность спиновых состояний определяли по формуле  $N_{\text{sp}}(E_F) = 3\gamma/(2\pi^2 k_B^2 N_A)$ , т.е. без учета константы электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  (заметим, что электронная плотность состояний  $N(E_F)$  вдвое больше, чем спиновая плотность, т.е.  $N(E_F) = 2N_{\text{sp}}(E_F)$ ). Температуру Дебая рассчитывали как  $\theta_D^3 = 12\pi^4 k_B N_A / 5\beta$  в соответствии с формулой (11.82). Приведенные в работе [358] величины спиновой плотности  $N_{\text{sp}}(E_F)$  рассчитаны на один атом ванадия в формульной единице  $\text{VC}_y$ , т.е. на одну формульную единицу  $\text{VC}_y$ , хотя непосредственно в статье [358] в качестве единицы измерения ошибочно указана [спин<sup>-1</sup> атом<sup>-1</sup>]; но такая единица измерения соответствует спиновой



Таблица 11.18. Параметры  $\gamma$  и  $\beta$  теплоемкости  $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3 + aT^5$  карбидов  $VC_y$  при  $T < 5$  К и оцененные плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  и температура Дебая  $\theta_D$  [358]

Карбид $VC_y$	$\gamma \cdot 10^3$ (Дж · моль <sup>-1</sup> К <sup>-2</sup> )	$\beta \times 10^6$ (Дж · моль <sup>-1</sup> К <sup>-4</sup> )	$^*N_{sp}(E_F)$ (спин <sup>-1</sup> форм. ед. <sup>-1</sup> )	$^{**}N(E_F)$ (эВ <sup>-1</sup> атом <sup>-1</sup> )	$\theta_D$ (К)
$VC_{0,76}$	3,23	7,61	0,685	0,78	635
$VC_{0,80}$	3,36	7,55	0,712	0,79	636
$VC_{0,85}$	3,41	5,19	0,723	0,78	721
$VC_{0,87}$	3,06	5,78	0,648	0,69	690

\* В работе [358] была вычислена спиновая плотность  $N_{sp}(E_F)$ , приходящаяся на один атом ванадия в формульной единице  $VC_y$ , для которой как единица измерения ошибочно указана [спин<sup>-1</sup> атом<sup>-1</sup>]; правильная единица измерения этой величины — [спин<sup>-1</sup> форм. ед.<sup>-1</sup>].

\*\* Для карбида ванадия  $VC_y$  и других нестехиометрических соединений  $MX_y$  плотность электронных состояний в расчете на один атом в соединении  $MX_y$  связана со спиновой плотностью, рассчитанной на одну формульную единицу соединения, следующим соотношением  $N(E_F)$  [эВ<sup>-1</sup> · атом<sup>-1</sup>] =  $(2N_{sp}(E_F))/(1+y)$  [спин<sup>-1</sup> форм. ед.<sup>-1</sup>]

плотности, приходящейся на один атом из  $(1+y)$  атомов ванадия и углерода в  $VC_y$ . Поэтому в табл. 11.18 для  $N_{sp}(E_F)$  указана правильная единица измерения [спин<sup>-1</sup> форм. ед.<sup>-1</sup>]; дополнительно в табл. 11.18 приведены величины электронной плотности состояний на уровне Ферми, действительно рассчитанные на один атом в формульной единице карбида  $VC_y$  и равные  $N(E_F) = (2N_{sp}(E_F))/(1+y)$ .

Из результатов [358] следует, что при температуре ниже 4 К с увеличением содержания углерода  $y$  от 0,76 до 0,85 молярная теплоемкость растет, а при переходе от карбида  $VC_{0,85}$  к  $VC_{0,87}$  она уменьшается. При температуре от 10 до 17 К молярные теплоемкости карбидов  $VC_{0,76}$  и  $VC_{0,80}$  почти одинаковы, а при  $T > 17$  К теплоемкость карбида  $VC_{0,76}$  немного больше. Молярная теплоемкость карбида  $VC_{0,85}$  в интервале 10–20 К меньше теплоемкости карбидов  $VC_{0,76}$  и  $VC_{0,80}$  и больше, чем теплоемкость карбида  $VC_{0,87}$ . Уменьшение молярной теплоемкости карбида  $VC_y$  при увеличении в нем содержания углерода вызывает сомнение.

Теплоемкость неупорядоченных и упорядоченных карбидов ниобия  $NbC_y$  при температуре ниже 30 К изучена в работах [59, 286]. Теплоемкость измеряли с шагом 0,1 К. Средняя ошибка измерения теплоемкости при данной температуре в интервале от 4 до 10 К была 2%. Температурные зависимости теплоемкости карбидов  $NbC_y$  в разных структурных состояниях при  $T < 20$  К показаны на рис. 11.66. Как видно, в изученном интервале температур упорядоченные карбиды  $NbC_{0,83}$  и  $NbC_{0,845}$  имеют более высокую теплоемкость, чем неупорядоченные карбиды того же состава.

### 11.7.3. Теплоемкость нестехиометрических карбидов в разных структурных состояниях в интервале температур от 78 до 300 К

Впервые влияние структурного состояния на теплоемкость одного из нестехиометрических соединений (карбида ниобия  $NbC_y$ ) в области температур от 78 до 300 К было исследовано в работе [17]. Подробно влияние упорядочения на теплоемкость карбида ниобия описано авторами [354, 355]. Позднее аналогичное исследование было выполнено на карбиде тантала [349–351].

Теплоемкость неупорядоченных и упорядоченных нестехиометрических карбидов ниобия  $\text{NbC}_y$  и тантала  $\text{TaC}_y$  при температуре от 78 до 300 К измеряли адиабатическим методом с шагом от 3 до 5 К. Средняя ошибка измерений теплоемкости при заданной температуре не превышала 0,5%. Политермы теплоемкости  $C_p(T)$  изученных неупорядоченных и упорядоченных карбидов представляют собой гладкие кривые. Во всем изученном температурном интервале теплоемкость упорядоченных карбидов больше, чем теплоемкость неупорядоченных карбидов того же состава. Сглаженные значения теплоемкости, а также рассчитанные значения энтальпии и энтропии неупорядоченных и упорядоченных карбидов  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$  приведены в табл. 11.19–11.29.

Таблица 11.19. Теплоемкость, энтропия и энтальпия неупорядоченных карбидов ниобия  $\text{NbC}_{0,75}$  и  $\text{NbC}_{0,93}$  в интервале температур от 80 до 300 К [351, 354, 355]

$T$ (К)	$\text{NbC}_{0,75}$			$\text{NbC}_{0,93}$		
	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> )
1	2	3	4	5	6	7
80	9,99	0	0	9,89	0	0
90	11,63	1,273	108,2	11,74	1,249	108,2
100	13,12	2,577	232,1	13,49	2,577	234,4
110	14,51	3,893	370,3	15,13	3,940	377,5
120	15,81	5,212	522,0	16,70	5,325	536,8
130	17,07	6,258	686,5	18,22	6,722	711,5
140	18,28	7,838	863,3	19,68	8,126	901,0
150	19,45	9,139	1051,9	21,10	9,533	1105,0
160	20,58	10,43	1252,1	22,46	10,94	1322,9
170	21,68	11,71	1463,5	23,78	12,34	1554,2
180	22,74	12,98	1685,7	25,03	13,74	1798,3
190	23,76	14,24	1918,2	26,23	15,12	2054,7
200	24,74	15,48	2160,8	27,38	16,50	2322,9
210	25,68	16,71	2413,0	28,46	17,86	2602,1
220	26,56	17,93	2674,2	29,48	19,21	2891,9
230	27,41	19,13	2944,2	30,45	20,54	3191,7
240	28,21	20,32	3222,3	31,36	21,86	3500,8
250	28,97	21,48	3508,3	32,22	23,16	3818,8
260	29,68	22,64	3801,6	33,02	24,44	4145,0
270	30,36	23,76	4101,8	33,78	25,70	4479,1
273,16	30,56	24,11	4198,1	34,00	26,09	4586,3
280	30,99	24,88	4408,6	34,49	26,94	4820,5
290	31,59	26,01	4721,6	35,16	28,16	5168,9
298,16	32,05	26,86	4981,0	35,67	29,14	5457,6
300	32,15	27,06	5040,3	35,78	29,36	5523,6

Таблица 11.20. Теплоемкость, энтропия и энтальпия карбида ниобия NbC<sub>0,81</sub> в неупорядоченном и упорядоченном состояниях в интервале температур от 80 до 300 К [351, 354, 355]

T (K)	Неупорядоченное состояние			Упорядоченное состояние		
	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )
1	2	3	4	5	6	7
80	9,26	0	0	9,66	0	0
90	10,99	1,170	101,4	11,41	1,240	105,5
100	12,61	2,413	219,5	13,05	2,529	227,9
110	14,13	3,687	353,3	14,60	3,846	366,2
120	15,59	4,980	502,0	16,07	5,180	519,6
130	16,98	6,283	664,9	17,50	6,523	687,5
140	18,34	7,592	841,6	18,87	7,881	870,8
150	19,64	8,902	1031,5	20,20	9,218	1064,8
160	20,90	10,21	1234,3	21,48	10,56	1273,2
170	22,12	11,52	1449,5	22,70	11,90	1494,2
180	23,28	12,81	1676,5	23,88	13,23	1727,2
190	24,40	14,10	1915,0	25,00	14,56	1971,6
200	25,46	15,38	2164,4	26,06	15,86	2227,0
210	26,47	16,65	2424,2	27,07	17,16	2492,7
220	27,43	17,90	2693,7	28,02	18,44	2768,3
230	28,33	19,14	2972,6	28,92	19,71	3053,1
240	29,19	20,37	3260,3	29,76	20,96	3346,5
250	29,99	21,58	3556,3	30,56	22,19	3648,2
260	30,75	22,77	3860,1	31,30	23,41	3957,6
270	31,46	23,94	4171,2	32,00	24,60	4274,2
273,16	31,67	24,31	4271,1	32,21	24,98	4375,7
280	32,13	25,10	4489,3	32,66	25,78	4597,5
290	32,76	26,23	4813,8	33,27	26,93	4927,2
298,16	33,24	27,15	5083,0	33,70	27,89	5200,5
300	33,35	27,36	5144,5	33,85	28,10	5262,9

Таблица 11.21. Теплоемкость, энтропия и энтальпия карбида ниобия NbC<sub>0,83</sub> в неупорядоченном и упорядоченном состояниях в интервале температур от 4 до 300 К [59, 351, 354, 355]

T (K)	Неупорядоченное состояние			Упорядоченное состояние		
	$C_p$	$S_T^0 - S_0^0$	$H_T^0 - H_0^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_0^0$	$H_T^0 - H_0^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )
1	2	3	4	5	6	7
4,0	0,012	0,009	0,020	0,007	0,004	0,009
5,0	0,016	0,012	0,035	0,025	0,007	0,025
6,0	0,021	0,016	0,053	0,041	0,013	0,057
6,2	0,023	0,017	0,058	0,044	0,015	0,066

Таблица 11.21 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
6,4	0,024	0,017	0,062	0,048	0,016	0,075
6,6	0,025	0,018	0,067	0,050	0,017	0,085
6,7	0,027	0,019	0,070	0,051	0,018	0,090
6,74	—	—	—	0,051	0,019	0,092
6,8	0,029	0,019	0,072	0,051	0,019	0,095
6,9	0,030	0,020	0,075	0,040	0,020	0,100
7,0	0,031	0,020	0,078	0,031	0,020	0,103
7,2	0,033	0,021	0,085	0,032	0,021	0,109
7,4	0,035	0,022	0,092	0,034	0,022	0,116
7,6	0,036	0,023	0,099	0,035	0,023	0,123
7,8	0,040	0,024	0,106	0,036	0,024	0,130
8,0	0,035	0,024	0,114	0,038	0,025	0,137
8,2	0,036	0,025	0,121	0,039	0,026	0,145
8,4	0,038	0,026	0,128	0,041	0,027	0,153
8,6	0,040	0,027	0,136	0,043	0,028	0,162
8,8	0,041	0,028	0,144	0,045	0,029	0,171
9,0	0,043	0,029	0,152	0,047	0,030	0,180
10	0,054	0,034	0,200	0,058	0,035	0,233
11	0,065	0,040	0,260	0,071	0,041	0,297
12	0,080	0,046	0,332	0,088	0,048	0,377
13	0,098	0,053	0,420	0,108	0,056	0,474
14	0,120	0,061	0,529	0,132	0,065	0,594
15	0,145	0,070	0,662	0,156	0,075	0,737
16	0,175	0,081	0,822	0,186	0,086	0,908
17	0,206	0,092	1,011	0,219	0,098	1,111
18	0,241	0,105	1,235	0,254	0,112	1,348
19	0,282	0,119	1,495	0,295	0,126	1,622
20	0,326	0,134	1,799	0,345	0,143	1,942
22	0,430	0,170	2,553	0,453	0,181	2,736
24	0,557	0,213	3,537	0,586	0,226	3,768
26	0,709	0,263	4,796	0,743	0,279	5,094
28	0,892	0,322	6,388	0,933	0,340	6,765
30	1,097	0,391	8,360	1,160	0,412	6,853
35	1,683	0,603	15,29	1,805	0,639	16,26
40	2,371	0,872	25,42	2,495	0,925	27,01
45	3,124	1,195	39,13	3,239	1,260	41,30
50	3,897	1,562	56,62	4,068	1,645	59,58
60	5,780	2,433	104,7	5,824	2,537	108,8
70	8,047	3,493	173,8	7,968	3,583	177,6
80	10,02	4,703	264,3	10,02	4,786	267,8
90	11,76	5,985	373,3	11,80	6,070	377,0
100	13,37	7,309	499,0	13,47	7,401	503,5

Таблица 11.21 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
110	14,88	8,655	640,4	15,04	8,759	646,1
120	16,31	10,01	796,4	16,55	10,13	804,1
130	17,69	11,37	966,5	17,99	11,52	976,8
140	19,02	12,75	1152,1	19,39	12,91	1165,8
150	20,31	14,09	1346,8	20,74	14,29	1364,6
160	21,55	15,44	1556,2	22,04	15,67	1578,6
170	22,75	16,78	1777,7	23,29	17,04	1805,3
180	23,90	18,12	2011,1	24,48	18,41	2044,2
190	25,01	19,44	2255,7	25,61	19,76	2294,7
200	26,06	20,75	2511,1	26,68	21,10	2556,2
210	27,06	22,04	2776,7	27,70	22,43	2828,2
220	28,01	23,33	3052,1	28,66	23,74	3110,1
230	28,91	24,59	3336,8	29,56	25,03	3401,2
240	29,75	25,84	3630,1	30,41	26,31	3701,1
250	30,55	27,07	3931,7	31,20	27,57	4009,2
260	31,31	28,29	4241,1	31,95	28,81	4325,0
270	32,01	29,49	4557,8	32,64	30,03	4648,1
273,16	32,22	29,86	4659,4	32,85	30,41	4751,6
280	32,68	30,65	4881,3	33,30	31,22	4977,8
290	33,31	31,81	5211,3	33,91	32,40	5314,0
298,18	33,78	32,77	5484,9	34,38	33,38	5592,4
300	33,89	32,99	5547,4	34,49	33,60	5656,0

Таблица 11.22. Теплоемкость, энтропия и энтальпия карбида ниобия  $\text{NbC}_{0,845}$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях в интервале температур от 4 до 30 К [59]

$T$ (К)	Неупорядоченное состояние			Упорядоченное состояние		
	$C_p$	$S_T^0 - S_0^0$	$H_T^0 - H_0^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_0^0$	$H_T^0 - H_0^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> )
1	2	3	4	5	6	7
4	0,013	0,010	0,021	0,018	0,015	0,032
5	0,018	0,013	0,036	0,025	0,020	0,053
6	0,025	0,017	0,058	0,033	0,025	0,082
7	0,034	0,022	0,087	0,044	0,031	0,121
8	0,045	0,027	0,127	0,057	0,038	0,171
9	0,059	0,033	0,178	0,074	0,046	0,236
10	0,076	0,040	0,245	0,094	0,054	0,320
11	0,095	0,048	0,333	0,117	0,064	0,425
12	0,117	0,057	0,439	0,144	0,076	0,556
13	0,142	0,068	0,569	0,179	0,089	0,718
14	0,173	0,079	0,726	0,212	0,103	0,913
15	0,207	0,093	0,916	0,249	0,119	1,144

Таблица 11.22 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
16	0,249	0,107	1,144	0,290	0,136	1,413
17	0,291	0,124	1,414	0,336	0,155	1,725
18	0,335	0,141	1,727	0,390	0,176	2,088
19	0,389	0,161	2,088	0,445	0,198	2,505
20	0,440	0,182	2,501	0,508	0,223	2,981
22	0,571	0,230	3,509	0,641	0,277	4,124
24	0,720	0,286	4,797	0,792	0,339	5,559
26	0,879	0,350	6,393	0,960	0,409	7,309
28	1,061	0,422	8,332	1,144	0,487	9,409
30	1,247	0,501	10,646	1,340	0,572	11,885

Таблица 11.23. Теплоемкость, энтропия и энтальпия карбида ниобия NbC<sub>0,88</sub> в неупорядоченном и упорядоченном состояниях в интервале температур от 80 до 300 К [351, 354, 355]

T (K)	Неупорядоченное состояние			Упорядоченное состояние		
	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )
1	2	3	4	5	6	7
80	10,39	0	0	10,54	0	0
90	12,17	1,328	112,9	12,32	1,346	114,5
100	13,82	2,698	243,0	13,97	2,731	246,0
110	15,37	4,088	389,1	15,50	4,135	393,4
120	16,83	5,489	550,1	16,95	5,546	555,8
130	18,23	6,892	725,5	18,35	6,959	732,3
140	19,60	8,293	914,7	19,70	8,369	922,6
150	20,91	9,690	1117,3	21,00	9,772	1126,2
160	22,18	11,08	1332,7	22,26	11,17	1342,5
170	23,40	12,46	1560,7	23,48	12,56	1571,3
180	24,58	13,83	1800,6	24,65	13,93	1812,0
190	25,71	15,19	2052,1	25,77	15,29	2064,2
200	26,78	16,54	2314,7	26,85	16,64	2327,4
210	27,81	17,87	2587,7	27,86	17,98	2601,0
220	28,78	19,19	2870,7	28,83	19,30	2884,6
230	29,70	20,47	3163,2	29,75	20,60	3177,6
240	30,57	21,77	3464,2	30,61	21,89	3479,4
250	31,39	23,04	3774,4	31,43	23,16	3789,7
260	32,16	24,29	4092,3	32,20	24,41	4107,9
270	32,89	25,52	4417,6	32,92	25,64	4433,6
273,16	33,10	25,90	4521,9	33,13	26,02	4538,1
280	33,57	26,72	4749,9	33,60	26,84	4766,3
290	34,21	27,91	5088,9	34,24	28,06	5105,6
298,16	34,70	28,90	5369,9	34,73	28,99	5386,8
300	34,81	29,12	5434,1	34,84	29,20	5451,1

Таблица 11.24. Теплоемкость, энтропия и энтальпия неупорядоченных карбидов ниобия  $\text{NbC}_{0,97}$  и  $\text{NbC}_{0,98}$  в интервале температур от 4 до 300 К [59, 354, 355]

T (K)	$\text{NbC}_{0,97}$			$\text{NbC}_{0,98}$		
	$C_p$	$S_T^0 - S_0^0$	$H_T^0 - H_0^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_0^0$	$H_T^0 - H_0^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )
1	2	3	4	5	6	7
4,0	0,016	0,009	0,022	0,017	0,013	0,028
5,0	0,037	0,016	0,048	0,032	0,018	0,053
6,0	0,058	0,024	0,096	0,058	0,026	0,097
7,0	0,076	0,035	0,163	0,085	0,037	0,169
7,2	0,079	0,037	0,179	0,090	0,039	0,187
7,4	0,082	0,039	0,195	0,095	0,041	0,206
7,6	0,084	0,041	0,212	0,100	0,043	0,226
7,7	0,084	0,042	0,220	0,103	0,045	0,236
7,8	0,064	0,043	0,227	0,105	0,046	0,246
7,9	0,053	0,044	0,233	0,108	0,048	0,256
8,0	0,050	0,045	0,238	0,110	0,050	0,266
8,2	0,051	0,046	0,248	0,115	0,052	0,288
8,4	0,053	0,047	0,259	0,119	0,055	0,311
8,6	0,055	0,048	0,270	0,123	0,058	0,335
8,8	0,057	0,050	0,281	0,127	0,061	0,360
9,0	0,059	0,051	0,292	0,131	0,064	0,387
10,0	0,069	0,058	0,357	0,150	0,079	0,527
11,0	0,080	0,065	0,431	0,167	0,094	0,686
11,1	0,081	0,066	0,439	0,168	0,096	0,702
11,2	0,082	0,066	0,447	0,169	0,097	0,719
11,3	0,083	0,067	0,455	0,162	0,099	0,736
11,4	0,084	0,068	0,463	0,152	0,100	0,752
11,6	0,087	0,069	0,481	0,135	0,102	0,780
11,8	0,090	0,071	0,498	0,116	0,104	0,805
12	0,093	0,072	0,517	0,097	0,106	0,827
13	0,107	0,080	0,617	0,112	0,115	0,931
14	0,127	0,089	0,733	0,127	0,124	1,051
15	0,150	0,098	0,872	0,145	0,133	1,187
16	0,177	0,109	1,035	0,165	0,143	1,342
17	0,211	0,121	1,228	0,186	0,154	1,517
18	0,252	0,134	1,460	0,210	0,165	1,715
19	0,297	0,149	1,734	0,236	0,177	1,938
20	0,351	0,165	2,057	0,350	0,192	2,231
22	0,476	0,204	2,878	0,562	0,235	3,143
24	0,637	0,247	3,983	0,753	0,292	4,458
26	0,839	0,306	5,451	0,924	0,359	6,135
28	1,077	0,377	7,372	1,074	0,433	8,133



Таблица 11.24 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
30	1,359	0,459	9,753	1,204	0,511	10,41
35	1,986	0,712	17,99	1,496	0,717	17,10
40	2,676	1,021	29,62	2,080	0,951	25,93
45	3,420	1,378	44,84	3,000	1,246	38,51
50	4,200	1,778	63,84	4,063	1,617	56,16
60	6,103	2,705	115,0	6,238	2,554	107,9
70	8,452	3,824	187,7	8,307	3,672	180,7
80	10,44	5,092	282,9	10,17	4,904	273,2
90	12,32	6,432	396,9	12,08	6,213	384,5
100	14,08	7,822	529,0	13,87	7,579	514,3
110	15,73	9,243	678,1	15,55	8,980	661,5
120	17,30	10,68	843,4	17,15	10,41	825,0
130	18,81	12,13	1024,0	18,70	11,84	1004,4
140	20,27	13,57	1219,5	20,19	13,28	1198,9
150	21,69	15,02	1429,4	21,64	14,73	1408,1
160	23,05	16,46	1653,1	23,03	16,17	1631,5
170	24,36	17,90	1890,3	24,37	17,60	1868,5
180	25,62	19,33	2140,2	25,66	19,03	2118,8
190	26,83	20,75	2402,5	26,90	20,45	2381,6
200	27,97	22,15	2676,6	28,07	21,86	2656,5
210	29,06	23,54	2961,9	29,19	23,26	2942,9
220	30,10	24,92	3257,8	30,25	24,64	3240,1
230	31,07	26,28	3563,7	31,25	26,01	3547,7
240	31,99	27,62	3879,1	32,19	27,36	3865,0
250	32,86	28,95	4203,5	33,09	28,70	4191,5
260	33,68	30,26	4536,3	33,92	30,01	4526,6
270	34,45	31,54	4877,0	34,71	31,31	4869,8
273,16	34,68	31,94	4986,3	34,94	31,71	4980,0
280	35,17	32,81	5225,1	35,45	32,59	5220,8
290	35,84	34,05	5580,2	36,15	33,84	5578,8
298,18	36,36	35,07	5874,6	36,69	34,77	5872,8
300	36,48	35,31	5941,9	36,81	35,07	5943,7

Таблица 11.25. Теплоемкость, энтропия и энтальпия карбида тантала  $TaC_{0,81}$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях в интервале температур от 80 до 300 К [351]

$T$ (К)	Неупорядоченное состояние			Упорядоченное состояние		
	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )
1	2	3	4	5	6	7
80	14,29	0	0	14,45	0	0
90	15,72	1,765	150,2	15,86	1,774	151,7

Таблица 11.25 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
100	16,96	3,493	313,8	17,10	3,511	316,8
110	18,09	5,159	489,1	18,22	5,195	493,4
120	19,14	6,778	675,3	19,28	6,824	681,0
130	20,15	8,353	871,8	20,31	8,407	878,8
140	21,16	9,883	1078,4	21,31	9,955	1087,2
150	22,15	11,38	1295,0	22,31	11,46	1305,3
160	23,13	12,83	1521,4	23,29	12,92	1533,3
170	24,09	14,26	1757,6	24,25	14,37	1771,1
180	25,04	14,76	2003,3	25,20	15,78	2018,5
190	25,96	17,05	2258,3	26,13	17,17	2274,8
200	26,85	18,41	2522,3	27,02	18,54	2541,1
210	27,71	19,73	2795,2	27,88	19,87	2815,1
220	28,53	21,04	3076,5	28,70	21,20	3098,6
230	29,33	22,34	3365,7	29,49	22,48	3389,4
240	30,07	23,59	3662,8	30,25	23,77	3688,2
250	30,79	24,83	3967,2	30,96	25,01	3994,3
260	31,48	26,05	4278,5	31,63	26,24	4307,5
270	32,12	27,25	4596,4	32,27	27,45	4626,9
273,16	32,31	27,63	4698,2	32,46	27,82	4729,5
280	32,72	28,44	4920,7	32,88	28,63	4952,6
290	33,29	29,14	5250,8	33,45	29,79	5284,3
298,16	33,75	30,52	5524,3	33,89	30,72	5559,7
300	33,84	30,73	5586,4	33,98	30,93	5622,0

Таблица 11.26. Теплоемкость, энтропия и энтальпия карбида тантала  $\text{TaC}_{0,84}$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях в интервале температур от 80 до 300 К [351]

$T$ (К)	Неупорядоченное состояние			Упорядоченное состояние		
	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )
1	2	3	4	5	6	7
80	14,44	0	0	15,20	0	0
90	15,93	1,794	152,1	16,64	1,877	159,4
100	17,24	3,533	318,1	17,93	3,698	332,4
110	18,44	5,235	496,6	19,12	5,465	517,6
120	19,58	6,891	686,8	20,26	7,185	714,6
130	20,69	8,510	888,2	21,37	8,841	922,7
140	21,77	10,08	1100,4	22,47	10,47	1141,8
150	22,83	11,61	1323,5	23,55	12,05	1371,9
160	23,88	13,13	1557,1	24,61	13,61	1612,8
170	24,91	14,60	1801,0	25,64	15,13	1864,0
180	25,90	16,05	2055,1	26,65	16,62	2125,5

Таблица 11.26 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
190	26,87	17,48	2319,0	27,62	18,10	2396,8
200	27,80	18,88	2592,4	28,54	19,54	2677,7
210	28,69	20,26	2874,9	29,43	20,95	2967,6
220	29,54	21,62	3166,1	30,27	22,34	3266,1
230	30,35	22,94	3465,5	31,07	23,70	3572,9
240	31,12	24,25	3772,9	31,83	25,04	3887,4
250	31,85	25,55	4087,8	32,54	26,35	4209,3
260	32,53	26,80	4409,7	33,21	27,64	4538,0
270	33,18	28,04	4738,4	33,84	28,92	4873,3
273,16	33,38	28,42	4843,5	34,03	29,30	4980,5
280	33,79	29,26	5073,2	34,43	30,15	5214,7
290	34,37	30,45	5414,0	34,99	31,37	5561,2
298,16	34,81	31,41	5696,4	35,42	32,35	5849,1
300	34,91	31,55	5760,5	35,51	32,56	59,14,4

Таблица 11.27. Теплоемкость, энтропия и энтальпия карбида тантала  $TaC_{0,88}$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях в интервале температур от 80 до 300 К [351]

$T$ (К)	Неупорядоченное состояние			Упорядоченное состояние		
	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> )
1	2	3	4	5	6	7
80	14,62	0	0	14,71	0	0
90	16,17	1,814	154,2	16,26	1,814	155,0
100	17,54	3,591	322,8	17,63	3,600	324,6
110	18,79	5,320	504,5	18,88	5,349	507,2
120	19,98	7,012	698,4	20,08	7,041	702,1
130	21,24	8,657	904,1	21,24	8,695	908,7
140	22,27	10,27	1121,1	22,38	10,31	1126,9
150	23,38	11,84	1349,5	23,50	11,89	1356,3
160	24,47	13,39	1588,8	24,60	13,45	1596,8
170	25,54	14,89	1838,8	25,67	14,97	1848,1
180	26,57	16,39	2099,4	26,70	16,47	2110,0
190	27,57	17,85	2370,1	27,70	17,94	2382,1
200	28,53	19,29	2650,7	28,67	19,38	2664,0
210	29,45	20,43	2940,6	29,58	20,80	2955,3
220	30,32	22,10	3239,5	30,46	22,20	3255,5
230	31,15	23,46	3546,9	31,29	23,56	3564,3
240	31,94	24,81	3862,4	32,07	24,92	3881,2
250	32,68	26,13	4185,5	32,81	26,24	4205,6
260	33,38	27,42	4515,9	33,51	27,54	4537,3
270	34,05	28,69	4853,0	34,17	28,83	4875,7

Таблица 11.27 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
273,16	34,25	29,09	4960,9	34,37	29,22	4984,0
280	34,67	29,95	5196,7	34,79	30,08	5220,6
290	35,25	31,17	5546,3	35,37	31,31	5571,5
298,16	35,71	32,16	5835,8	35,82	32,31	5861,9
300	35,81	32,37	5901,6	35,92	32,52	5927,9

Таблица 11.28. Теплоемкость, энтропия и энтальпия неупорядоченных карбидов тантала  $TaC_{0,93}$  и  $TaC_{0,96}$  в интервале температур от 80 до 300 К [351]

$T$ (К)	$TaC_{0,93}$			$TaC_{0,96}$		
	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )
1	2	3	4	5	6	7
80	15,26	0	0	15,64	0	0
90	16,81	1,891	160,5	17,17	1,921	164,2
100	18,16	3,735	335,4	18,50	3,802	342,7
110	19,40	5,520	523,3	19,70	5,625	533,8
120	20,57	7,266	723,2	20,83	7,389	736,5
130	21,71	8,946	934,6	21,92	9,104	950,3
140	22,82	10,61	1157,3	23,00	10,76	1174,8
150	23,92	12,22	1391,0	24,06	12,39	1410,2
160	25,01	13,79	1635,8	25,11	13,97	1656,1
170	26,07	15,34	1891,1	26,15	15,52	1912,4
180	27,11	16,86	2157,1	27,17	17,05	2179,0
190	28,11	18,35	2433,2	28,16	18,55	2455,7
200	29,08	19,82	2719,2	29,12	20,02	2742,0
210	30,01	21,26	3014,6	30,05	21,46	3037,9
220	30,90	22,68	3318,8	30,94	22,87	3342,8
230	31,74	24,07	3632,4	31,79	24,27	3656,6
240	32,55	25,44	3963,9	32,60	25,65	3978,5
250	33,31	26,78	4283,2	33,37	26,99	4308,4
260	34,03	28,10	4619,8	34,11	28,31	4645,9
270	34,71	29,39	4963,6	34,80	29,62	4990,4
273,16	34,91	29,80	5073,5	35,01	30,64	5100,7
280	35,33	30,67	5313,9	35,46	30,90	5341,7
290	35,95	31,91	5670,4	36,08	32,15	5699,4
298,16	36,42	32,92	5965,7	36,56	33,15	5995,8
300	36,52	33,16	6032,9	36,66	33,38	6063,2

Таблица 11.29. Теплоемкость, энтропия и энтальпия карбида тантала  $TaC_{1,00}$  в интервале температур от 80 до 300 К [351]

$T$ (К)	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$	$T$ (К)	$C_p$	$S_T^0 - S_{80}^0$	$H_T^0 - H_{80}^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )
1	2	3	4	5	6	7	8
80	15,41	0	0	210	30,03	21,38	3028,2
90	17,01	1,91	162,3	220	30,94	22,80	3333,0
100	18,38	3,77	334,4	230	31,81	24,20	3646,8
110	19,61	5,58	529,4	240	32,64	25,57	3969,0
120	20,76	7,34	731,4	250	33,44	26,92	4299,5
130	21,86	9,04	944,5	260	34,19	28,25	4637,6
140	22,94	10,70	1168,5	270	34,91	29,54	4983,2
150	24,00	12,32	1403,3	273,16	35,13	29,95	5093,8
160	25,06	13,90	1648,6	280	35,59	30,83	5335,7
170	26,09	15,46	1904,3	290	36,24	32,08	5694,9
180	27,12	16,98	2170,4	298,16	36,74	33,10	5992,7
190	28,11	18,47	2446,6	300	36,85	33,33	6060,4
200	29,09	19,93	2732,6	—	—	—	—

С учетом данных [59, 286] теплоемкость и термодинамические функции карбидов  $NbC_{0,83}$  (табл. 11.21),  $NbC_{0,97}$  и  $NbC_{0,98}$  (табл. 11.24) приведены для интервала температур от 4 до 300 К, а теплоемкость карбида  $NbC_{0,845}$  (табл. 11.22) — только для низкотемпературного интервала от 4 до 30 К. В изученной области температур измеренные зависимости  $C_p(T)$  неупорядоченных карбидов ниобия  $NbC_y$  ( $y = 0,75, 0,81, 0,83, 0,845, 0,88, 0,93, 0,97, 0,98$ ) и карбида тантала  $TaC_{1,00}$  находятся в хорошем согласии с результатами [359, 360].

Политермы теплоемкости при  $60\text{ К} \leq T \leq 300\text{ К}$  описывали с помощью суперпозиционной модели, описанной в п. 11.7.1. Для корректного описания температурных зависимостей теплоемкости карбидов ниобия и тантала функцией (11.84) с учетом поправки (11.88) использовали пакет прикладных программ, включающий случайный поиск по методу Монте-Карло [361], симплекс-метод Нелдера и Мида [31] и градиентный метод Давидона [363]. Это позволило достичь высокой точности аппроксимации: среднеквадратичное отклонение  $\sigma_C$  измеренных значений теплоемкости от рассчитанных значений составило для образцов  $NbC_y$  и  $TaC_y$  разного состава от 0,05 до 0,07 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Расчет позволил найти также численные значения температур Дебая  $\theta_D$  и Эйнштейна  $\theta_E$ . На рис. 11.69 в качестве примера показаны экспериментальные данные по теплоемкости карбида тантала  $TaC_{0,93}$  и их аппроксимация функцией (11.84) с учетом поправки (11.88). Как видно из этого рисунка, экспериментальная теплоемкость с высокой точностью описывается суперпозицией дебаевского и эйнштейновского вкладов  $C_D$  и  $C_E$ .

Наиболее часто температуру Дебая  $\theta_D$  определяют из низкотемпературных данных ( $T < 30\text{ К}$ ), используя закон « $T^3$ », который является предельным случаем зависимости (11.84) при низкой температуре. Однако в этом интервале эйнштейновский вклад в теплоемкость (т.е. вклад оптических колебаний) пренебрежимо мал и температуру  $\theta_E$  определить нельзя. Использование данных по теплоемкости при температуре от 60 до 300 К позволило определить температуры  $\theta_D$  и  $\theta_E$ , не прибегая к упрощенным зависимостям типа « $T^3$ ».

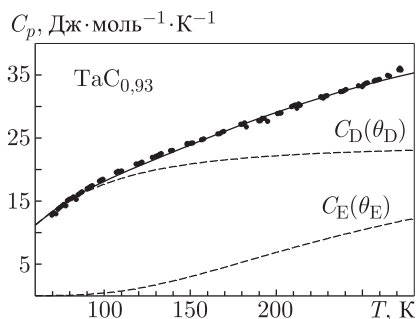


Рис. 11.69. Аппроксимация экспериментальной зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  карбида тантала  $\text{TaC}_{0,93}$  функцией (11.84) с учетом поправки (11.88) [351]: (•) экспериментальные значения теплоемкости; рассчитанная зависимость  $C_p(T)$  показана непрерывной линией, дебаевский  $C_D$  и эйнштейновский  $C_E$  вклады в теплоемкость показаны пунктиром

Таблица 11.30. Температуры Дебая и Эйнштейна  $\theta_D$  и  $\theta_E$  и теплоемкость  $C_p$  карбидов ниобия и тантала  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$  в неупорядоченном (1) и упорядоченном (2) состояниях при температуре 300 К

Состав	Состояние	$\theta_D$ (К)	$\theta_E$ (К)	$C_p(300)$ (Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	$\Delta C_p(300)$ (Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )			
					Эксперимент	Расчет		
						$\eta(300)=\eta_{\text{тр}}$	$\eta(300)=\eta_{\text{max}}$	
$\text{NbC}_{0,75}$	1	347	844	32,15				
$\text{NbC}_{0,81}$	1	375	825	33,35	}	0,50	0,55	1,31
$\text{NbC}_{0,81}$	2	365	801	33,85				
$\text{NbC}_{0,83}$	1	358	823	33,89	}	0,60	0,56	1,39
$\text{NbC}_{0,83}$	2	359	789	34,49				
$\text{NbC}_{0,88}$	1	355	825	34,81	}	0,03	0,40	0,72
$\text{NbC}_{0,88}$	2	352	825	34,84				
$\text{NbC}_{0,93}$	1	375	813	35,78				
$\text{NbC}_{0,97}$	1	366	820	36,48				
$\text{NbC}_{0,98}$	1	377	827	36,81				
$\text{TaC}_{0,81}$	1	256	848	33,84	}	0,14	0,38	0,90
$\text{TaC}_{0,81}$	2	252	840	33,98				
$\text{TaC}_{0,84}$	1	258	818	34,91	}	0,60	0,38	0,88
$\text{TaC}_{0,84}$	2	243	788	35,51				
$\text{TaC}_{0,88}$	1	261	809	35,81	}	0,11	0,28	0,50
$\text{TaC}_{0,88}$	2	259	803	35,92				
$\text{TaC}_{0,93}$	1	256	824	36,52				
$\text{TaC}_{0,96}$	1	252	848	36,66				
$\text{TaC}_{1,00}$	1	263	875	36,85				

Из полученных данных видно, что для всех образцов карбидов  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$  температура  $\theta_E$  значительно больше  $\theta_D$  (табл. 11.30). Это хорошо согласуется с взаимным положением оптических и акустических колебательных ветвей, разделенных широкой запрещенной зоной вследствие большого различия масс атомов Nb и C

(в 8 раз) или Та и С (в 15 раз). Упорядочение приводит к некоторому уменьшению  $\theta_E$  и  $\theta_D$  (табл. 11.30).

Влияние упорядочения на температурную зависимость теплоемкости сильно нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  со структурой B1 объяснили авторы работ [349, 350]. Они применили некоторые положения метода функционала параметров порядка [1, 2, 46], подробно описанного в главе 9. Для описания упорядочения использовали базисную кластерную фигуру в виде октаэдра из шести узлов неметаллической ГЦК подрешетки, которые образуют ближайшее окружение атома металла, расположенного в центре октаэдра.

Согласно работе [1] в общем случае температурно-концентрационная зависимость энтальпии нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  является функцией состава  $y$ , температуры  $T$  и параметра дальнего порядка  $\eta$ . Если энтальпию  $(H_T^0 - H_{298}^0)$  неупорядоченного ( $\eta = 0$ ) соединения  $\text{MX}_y$  представить как степенной ряд,

$$(H_T^0 - H_{298}^0)_{\text{MX}_y}^{\text{disord}} = H_0^*(T) + yH_1^*(T) + \sum_{n=2}^{R^{(s)}} y^n H_n^*(T), \quad (11.89)$$

то в соответствии с [2, 364, 365] энтальпия нестехиометрического соединения с любой степенью дальнего порядка  $\eta$  имеет вид

$$(H_T^0 - H_{298}^0)_{\text{MX}_y}^{\text{ord}} = H_0^*(T) + yH_1^*(T) + \sum_{n=2}^{R^{(s)}} P_0^{(n)}(y, \eta) H_n^*(T), \quad (11.90)$$

где  $H_n^*(T)$  — коэффициенты разложения энтальпии в степенной ряд по  $y$ ;  $P_0^{(n)}(y, \eta)$  — вероятность образования комплектной  $n$ -подфигуры базисного кластера. В разделе 9.5 отмечено, что разложение энтальпии  $(H_T^0 - H_{298}^0)$  неупорядоченного нестехиометрического соединения в ряд является квадратичной функцией от  $y$ :

$$(H_T^0 - H_{298}^0)_{\text{MX}_y}^{\text{disord}} = H_0^*(T) + yH_1^*(T) + y^2 H_2^*(T). \quad (11.91)$$

В этом случае формула (11.90) приобретает вид

$$(H_T^0 - H_{298}^0)_{\text{MX}_y}^{\text{ord}} = H_0^*(T) + yH_1^*(T) + P_0^{(2)}(y, \eta) H_2^*(T). \quad (11.92)$$

Если в нестехиометрическом соединении  $\text{MX}_y$  возникает упорядоченная фаза типа  $\text{M}_{2t}\text{X}_{2t-1}$ , то вероятность  $P_0^{(2)}$  рассчитывается по формуле (9.95).

Дифференцируя уравнения (11.91) и (11.92) по температуре  $T$ , найдем теплоемкость нестехиометрического соединения  $\text{MX}_y$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях:

$$C_p(y, 0, T) = \partial H_0^*(T)/\partial T + y\partial H_1^*(T)/\partial T + y^2\partial H_2^*(T)/\partial T, \quad (11.93)$$

$$C_p(y, \eta, T) = \partial H_0^*(T)/\partial T + y\partial H_1^*(T)/\partial T + P_0^{(2)}\partial H_2^*(T)/\partial T + H_2^*(T)\partial P_0^{(2)}/\partial T. \quad (11.94)$$

Заметим, что неупорядоченное состояние нестехиометрических соединений при температуре ниже температуры перехода беспорядок—порядок  $T_{tr}$  термодинамически метастабильно, но легко достигается закалкой (см. рис. 3.2).

В карбидах  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$ , изученных в работах [349–351, 354, 355], образуется упорядоченная фаза типа  $\text{M}_6\text{C}_5$ . Для фазы  $\text{M}_6\text{C}_5$  вероятность  $P_0^{(2)} = y^2 - \eta^2/36$ .



С учетом этого и формул (11.93) и (11.94) разность теплоемкостей  $\Delta C_p(y, \eta, T) = C_p(y, \eta, T) - C_p(y, 0, T)$  упорядоченного и неупорядоченного соединения равна

$$\Delta C_p(y, \eta, T) = -\frac{\eta^2}{36} \frac{\partial H_2^*(T)}{\partial T} - H_2^*(T) \frac{\eta}{18} \frac{\partial \eta}{\partial T}. \quad (11.95)$$

Обсудим уравнение (11.95) подробнее. В параграфе 9.5 (см. также [1, 2, 46, 47, 353, 354]) показано, что свободная энергия неупорядоченных сильно нестехиометрических соединений описывается формулой (9.72), параметрами которой являются энергетические коэффициенты  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$  и  $F_2(T)$ . Необходимым условием упорядочения нестехиометрических соединений является положительное значение коэффициента  $F_2(T)$ , т.е.  $F_2(T) > 0$ . В частности, упорядочение возможно, если коэффициент  $F_2$  не зависит от температуры и является положительным, т.е.  $F_2 = \text{const} > 0$ . Такой случай реализуется, когда в уравнении (11.91) коэффициент  $H_2^*(T) \equiv 0$  и, следовательно,  $\partial H_2^*(T)/\partial T \equiv 0$ . Это соответствует линейной зависимости теплоемкости от состава нестехиометрического соединения. Таким образом, из формулы (11.95) следует, что теплоемкости соединения  $\text{MX}_y$  в упорядоченном и закаленном неупорядоченном состояниях могут совпадать ( $\Delta C_p \equiv 0$ , когда  $F_2 = \text{const} > 0$ ).

В самом общем случае коэффициент  $H_2^*(T) \neq 0$  (за исключением  $T = 298$  К, когда в соответствии с (11.91) и (11.92) все коэффициенты  $H_0^*$ ,  $H_1^*$  и  $H_2^*$  равны нулю) и  $\partial H_2^*(T)/\partial T \neq 0$ . При температуре ниже температуры перехода беспорядок-порядок,  $T_{\text{тр}}$ , производная  $\partial \eta / \partial T$  отрицательна, поскольку при понижении температуры степень порядка увеличивается. С учетом этого из формулы (11.95) следует, что знак  $\Delta C_p$  определяется величинами  $H_2^*(T)$  и  $\partial H_2^*(T)/\partial T$ . Производная  $\partial H_2^*(T)/\partial T$  является коэффициентом квадратичного члена разложения теплоемкости неупорядоченного соединения  $\text{MX}_y$  в ряд (11.93).

Пусть  $C_p(y, 0, T)$  — выпуклая функция от  $y$ , тогда  $\partial H_2^*(T)/\partial T < 0$  и  $H_2^*(T) < 0$ . В этом случае в уравнении (11.95) первое слагаемое положительно, а второе отрицательно. С повышением температуры первое слагаемое убывает, а второе увеличивается по абсолютной величине, поэтому разность  $\Delta C_p$  зависит от температуры. При 300 К разность  $\Delta C_p > 0$  и теплоемкость нестехиометрического соединения в упорядоченном состоянии больше, чем в неупорядоченном состоянии. При увеличении температуры величина  $\Delta C_p$  уменьшается и может стать отрицательной.

Если  $C_p(y, 0, T)$  — вогнутая функция от  $y$ , то  $\partial H_2^*(T)/\partial T > 0$  и  $H_2^*(T) > 0$ . Аналогичные рассуждения показывают, что при  $T = 300$  К разность  $\Delta C_p < 0$ , но с ростом температуры увеличивается и вблизи  $T_{\text{тр}}$  может стать положительной.

С учетом выполненного анализа можно более детально обсудить результаты изучения теплоемкости нестехиометрических карбидов  $\text{NbC}_y$  (рис. 11.70) и  $\text{TaC}_y$  (рис. 11.71). Как видно из этих рисунков, зависимости  $C_p(y)$  неупорядоченных карбидов являются выпуклыми функциями от  $y$ , поэтому при  $T = 300$  К теплоемкость упорядоченных карбидов будет больше, чем теплоемкость закаленных неупорядоченных карбидов того же состава, т.е.  $\Delta C_p(300) > 0$ . Результаты эксперимента подтверждают этот вывод (см. табл. 11.30).

Сопоставление экспериментальных и теоретически рассчитанных величин  $\Delta C_p(300)$  позволяет оценить степень дальнего порядка в изученных упорядоченных карбидах ниобия и тантала. Расчет величины  $\Delta C_p(300)$  проводили в двух вариантах.

В первом варианте предполагали, что при 300 К в изученных образцах карбидов достигнута максимальная степень дальнего порядка, т.е.  $\eta(300) = \eta_{\text{max}}$ . В этом случае производная  $\partial \eta / \partial T = 0$ , поскольку параметр дальнего порядка  $\eta(300)$  является постоянной величиной. В пределах области гомогенности упорядоченной фазы типа

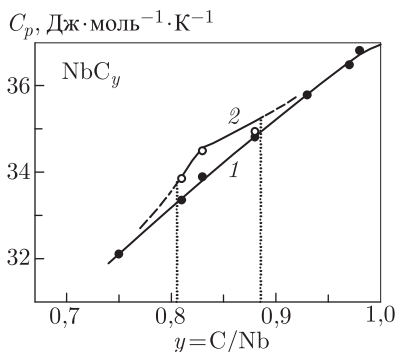


Рис. 11.70. Теплоемкость карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  при 300 К в неупорядоченном (1) и упорядоченном (2) состояниях [351, 354, 355]: ●, ○ — экспериментальные значения  $C_p$  неупорядоченного и упорядоченного карбида  $\text{NbC}_y$ ; непрерывная линия (2) соответствует теплоемкости упорядоченного карбида  $C_p(y, \eta, T) = C_p(y, 0, T) + \Delta C_p(y, \eta, T)$ , рассчитанной в приближении  $\eta(300) = \eta_{\text{tr}}$ ; вертикальные пунктирные линии показывают границы области гомогенности упорядоченной фазы  $\text{Nb}_6\text{C}_5$

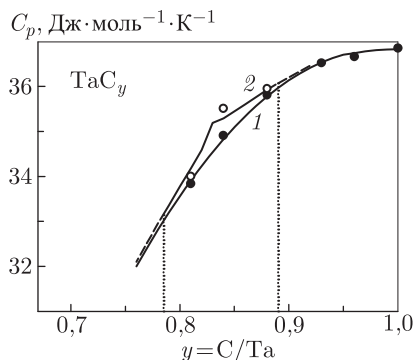


Рис. 11.71. Теплоемкость карбида тантала  $\text{TaC}_y$  при 300 К в неупорядоченном (1) и упорядоченном (2) состояниях [351]: ●, ○ — экспериментальные значения  $C_p$  неупорядоченного и упорядоченного карбида  $\text{TaC}_y$ ; непрерывная линия (2) соответствует теплоемкости упорядоченного карбида  $C_p(y, \eta, T) = C_p(y, 0, T) + \Delta C_p(y, \eta, T)$ , рассчитанной в приближении  $\eta(300) = \eta_{\text{tr}}$ ; вертикальные пунктирные линии показывают границы области гомогенности упорядоченной фазы  $\text{Ta}_6\text{C}_5$

$\text{M}_6\text{C}_5$ , образующейся в карбидах  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$ , значение  $\eta_{\text{max}}(y)$  определяется по формуле (11.5), где  $t = 3$ .

Во втором варианте расчета предполагали, что вследствие малой диффузионной подвижности атомов параметр дальнего порядка при 300 К остался таким же, как при температуре перехода беспорядок–порядок, т. е.  $\eta(300) = \eta_{\text{tr}}$  (значения  $\eta_{\text{tr}}$  рассчитаны по уравнению (9.105)). Ясно, что и в этом приближении  $\partial\eta/\partial T = 0$ .

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по формуле (11.95) значений  $\Delta C_p(300)$  (см. табл. 11.30) показывает, что наиболее близки к эксперименту значения разности  $\Delta C_p(300)$ , полученные в приближении  $\eta(300) = \eta_{\text{tr}}$ .

Используя литературные данные [2, 349, 354, 355, 359, 366–369] по энтальпии образования, энтропии, температурным зависимостям энтальпии и теплоемкости неупорядоченных карбидов ниобия и тантала можно рассчитать основные термодинамические характеристики упорядоченных фаз этих соединений и рассмотреть изменение термодинамических параметров при переходе беспорядок–порядок. На рис. 11.72 как пример показаны свободная энергия  $F$ , энтропия  $S$ , теплоемкость  $C_p$  и энтальпия  $H = \Delta H_{f298}^0 + (H_T^0 - H_{298}^0)$  (где  $\Delta H_{f298}^0$  — энтальпия образования) карбида тантала  $\text{TaC}_{0.83}$  в термодинамически равновесном упорядоченном (при  $T < T_{\text{tr}} = 1284$  К) и равновесном неупорядоченном (при  $T > T_{\text{tr}}$ ) состояниях. При температуре перехода свободная энергия  $F$  испытывает излом, а на температурных зависимостях энтропии и энтальпии наблюдаются скачки, что характерно для фазового перехода первого рода. Теплоемкость в точке перехода испытывает разрыв.

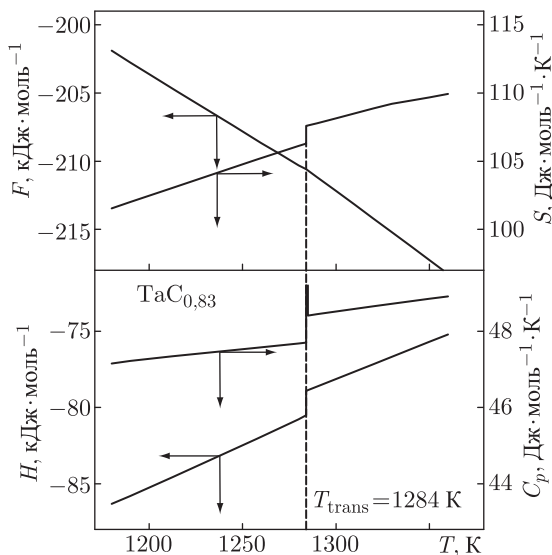


Рис. 11.72. Изменение свободной энергии  $F$ , энтропии  $S$ , энтальпии  $H$  и теплоемкости  $C_p$  нестехиометрического карбида тантала  $\text{TaC}_{0,83}$  при переходе порядок–беспорядок при  $T_{\text{tr}} = 1284 \text{ K}$  [2, 351]

Неупорядоченное состояние сильно нестехиометрических соединений легко сохраняется как метастабильное при температуре ниже  $T_{\text{tr}}$ . Выполненный анализ разности  $\Delta C_p(y, \eta, T)$  теплоемкостей нестехиометрического соединения в равновесном упорядоченном и закаленном неравновесном неупорядоченном состояниях показал, что величина  $\Delta C_p(y, \eta, T)$  при изменении температуры может менять знак. На рис. 11.73 показаны рассчитанные зависимости  $C_p(T)$  карбида ниобия  $\text{NbC}_{0,85}$ . При

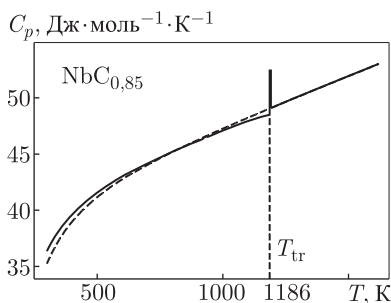


Рис. 11.73. Теплоемкость нестехиометрического карбида ниобия  $\text{NbC}_{0,85}$  в равновесном упорядоченном и закаленном неравновесном неупорядоченном состояниях при  $T < T_{\text{tr}} = 1186 \text{ K}$  и в равновесном неупорядоченном состоянии при  $T > T_{\text{tr}}$  [2, 351]. Теплоемкость равновесных состояний показана сплошной линией, теплоемкость закаленного неравновесного состояния — пунктиром

температуре  $T < T_{\text{tr}} = 1186 \text{ K}$  показаны теплоемкости карбида  $\text{NbC}_{0,85}$  в равновесном упорядоченном и неравновесном неупорядоченном состояниях, при  $T > T_{\text{tr}}$  показана теплоемкость этого же карбида в равновесном неупорядоченном состоянии. Видно,

что при 300 К разность  $\Delta C_p > 0$  (теплоемкость упорядоченного карбида больше, чем теплоемкость закаленного неупорядоченного карбида), однако с ростом температуры разность уменьшается и при 900 К является уже отрицательной (теплоемкость упорядоченного карбида становится меньше, чем теплоемкость неупорядоченного карбида). При достижении температуры перехода  $T_{tr}$  теплоемкость терпит разрыв, что свидетельствует о первом роде фазового перехода порядок–беспорядок.

Таким образом, из проведенных расчетов следует, что при 300 К теплоемкости упорядоченных карбидов ниобия и тантала должны быть больше, чем теплоемкости тех же карбидов в неупорядоченном состоянии. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемым увеличением теплоемкости нестехиометрических карбидов ниобия и тантала вследствие упорядочения.

#### 11.7.4. Теплоемкость нестехиометрических карбидов при температуре выше 300 К и вблизи точки перехода порядок–беспорядок

Первые прямые измерения теплоемкости сильно нестехиометрических карбидов в окрестностях температуры перехода беспорядок–порядок удалось выполнить только в 1997 году. К настоящему времени изменения теплоемкости при переходах беспорядок–порядок и порядок–беспорядок экспериментально зафиксированы для нестехиометрических карбидов титана [156, 370] и ванадия [12, 22, 23, 164].

В.Н. Липатников и А.И. Гусев [156, 370] измерили теплоемкость трех образцов нестехиометрического карбида титана:  $TiC_{0,54}$ ,  $TiC_{0,58}$  и  $TiC_{0,62}$ . Образцы были синтезированы горячим прессованием порошковых смесей  $TiC_{0,98}$  и металлического титана в атмосфере высокочистого аргона при температуре 1800–2000 К и давлении прессования 23–25 МПа. Все синтезированные образцы были гомогенны и содержали только неупорядоченную фазу  $TiC_y$  со структурой  $B1$ . Для достижения упорядоченного состояния синтезированные образцы были отожжены в течение 340 часов с постепенным понижением температуры от 1070 до 770 К; охлаждение от 770 до 300 К проводилось со скоростью  $1\text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Отжиг привел к появлению сверхструктурных отражений на рентгенограммах карбидов  $TiC_{0,54}$ ,  $TiC_{0,58}$  и  $TiC_{0,62}$ . Согласно дифракционным данным [156] в результате отжига в карбиде  $TiC_{0,54}$  образовалась упорядоченная кубическая (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) фаза  $Ti_2C$ ; отожженный карбид  $TiC_{0,58}$  содержит кубическую и тригональную (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) упорядоченные фазы типа  $Ti_2C$  и некоторое количество упорядоченной ромбической (пр. гр.  $C222_1$ ) фазы  $Ti_3C_2$ ; основной фазой отожженного карбида  $TiC_{0,62}$  является упорядоченная ромбическая фаза  $Ti_3C_2$ .

Теплоемкость измеряли в дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC404 в интервале температур 300–1300 К в атмосфере особо чистого аргона. Измерения проводили со скоростью нагрева и охлаждения  $20\text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$  и шагом 5 К. Для точного определения теплот переходов в  $TiC_y$  предварительно в тех же условиях проводили калибровочные измерения. Для калибровки использовали высокочистые алюминий Al и золото Au. Как эталон сравнения в калориметрических экспериментах применяли сапфир.

При измерении теплоемкости в режиме нагрева на зависимостях  $C_p(T)$  отожженных карбидов  $TiC_{0,54}$ ,  $TiC_{0,58}$  и  $TiC_{0,62}$  наблюдались эффекты, связанные с равновесным переходом порядок–беспорядок, а при охлаждении — эффекты равновесного перехода из высокотемпературного неупорядоченного состояния в низкотемпературное упорядоченное состояние.

При нагреве от 300 до 1000 К теплоемкость  $C_p$  отожженного карбида  $TiC_{0,54}$  плавно возрастает вследствие возбуждения фононной подсистемы. Далее при

температуре перехода  $T_{tr} \approx 1000$  К наблюдается резкий скачок теплоемкости (рис. 11.74), связанный с равновесным превращением порядок–беспорядок  $Ti_2C$

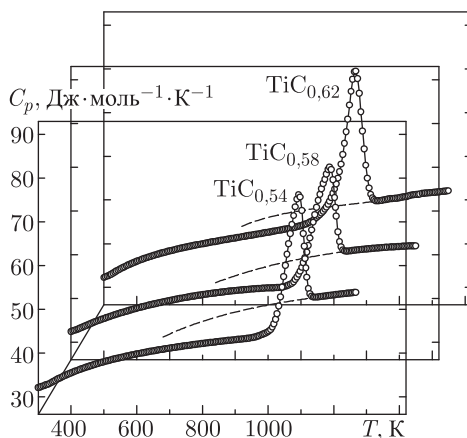


Рис. 11.74. Изменение теплоемкости  $C_p(T)$  отожженных (упорядоченных) нестехиометрических карбидов титана  $TiC_{0.54}$ ,  $TiC_{0.58}$  и  $TiC_{0.62}$  при нагреве [156]: теплоемкость карбидов  $TiC_y$  в закаленном неравновесном неупорядоченном состоянии при  $T < T_{tr}$  показана пунктиром

(пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ )  $\rightarrow TiC_{0.54}$ . Пик теплоемкости в окрестности  $T_{tr}$  имеет скорее симметричную (рис. 11.75), а не  $\lambda$ -форму. Симметричная форма наблюдаемых пиков более характерна для фазовых переходов первого, а не второго рода. Кроме того, при охлаждении наблюдается слабый гистерезис теплоемкости, что также подтверждает близость перехода к первому роду. Ранее температурный гистерезис в области перехода порядок–беспорядок наблюдали на электросопротивлении нестехиометрического карбида титана [144, 154] (см. рис. 11.32, 11.33). В результате упорядочения карбида  $TiC_y$  происходит также небольшое увеличение периода решетки  $a_{B1}$  базисной фазы со структурой  $B1$  (см. рис. 11.5). Все это в совокупности позволяет рассматривать обратимое превращение порядок–беспорядок  $Ti_2C$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ )  $\leftrightarrow TiC_{0.54}$  как слабый фазовый переход первого рода с малой скрытой теплотой превращения.

Зависимости  $C_p(T)$  отожженных карбидов  $TiC_{0.58}$  и  $TiC_{0.62}$  (см. рис. 11.74) имеют такой же вид, как для карбида  $TiC_{0.54}$ . Однако пик теплоемкости для карбида  $TiC_{0.58}$  можно представить как суперпозицию двух вкладов (рис. 11.75), один из которых соответствует превращению  $Ti_2C \rightarrow TiC_y$ , а второй — превращению  $Ti_3C_2 \rightarrow TiC_y$ . Пики, соответствующие этим вкладам, уширены в сравнении с пиками теплоемкости карбидов  $TiC_{0.54}$  и  $TiC_{0.62}$ . По-видимому, отожженный карбид  $TiC_{0.58}$  содержит упорядоченные фазы  $Ti_2C$  и  $Ti_3C_2$ , степень дальнего порядка в которых меньше, чем в однофазных упорядоченных карбидах.

Наиболее симметричный пик теплоемкости в области перехода порядок–беспорядок наблюдается для карбида  $TiC_{0.62}$  (рис. 11.75), в котором образуется фаза  $Ti_3C_2$ . Согласно выполненному симметричному анализу (см. п. 5.7), превращение  $Ti_3C_2 \leftrightarrow TiC_y$  может быть переходом только первого рода. На рис. 11.76 показано изменение энтальпии ( $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ ) и теплоемкости  $C_p(T)$  нестехиометрического карбида  $TiC_{0.62}$  в области фазового перехода: видно, что при температуре перехода  $T_{tr}$  на энтальпии ( $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ ) наблюдается скачок.

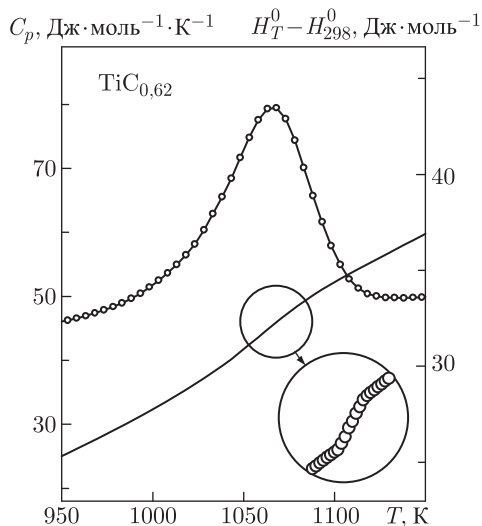
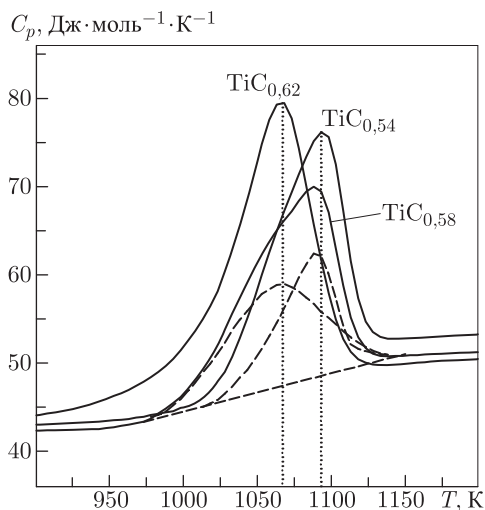


Рис. 11.75. Теплоемкость карбидов  $\text{TiC}_{0.54}$ ,  $\text{TiC}_{0.58}$  и  $\text{TiC}_{0.62}$  в окрестности пиков, соответствующих переходу из упорядоченного в неупорядоченное состояние [156]: пунктирные кривые — суперпозиционные вклады в теплоемкость карбида  $\text{TiC}_{0.58}$ , соответствующие превращениям  $\text{Ti}_2\text{C} \rightarrow \text{TiC}_y$  и  $\text{Ti}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{TiC}_y$

Рис. 11.76. Изменение теплоемкости  $C_p(T)$  и энтальпии ( $H_T^0 - H_{298}^0$ ) нестехиометрического карбида  $\text{TiC}_{0.62}$  в области обратимого фазового превращения порядок — беспорядок  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  (пр. гр.  $C222_1$ )  $\leftrightarrow$   $\text{TiC}_{0.62}$  [156, 370]:  $T_{\text{tr}} = (970 \pm 10)$  К и  $\Delta H_{\text{tr}} = (1,8 \pm 0,2)$  кДж·моль $^{-1}$

Измеренные температуры  $T_{\text{tr}}$  и теплоты  $\Delta H_{\text{tr}}$  изученных фазовых превращений  $\text{Ti}_2\text{C}$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ )  $\leftrightarrow$   $\text{TiC}_{0.54}$ ,  $\text{Ti}_2\text{C}$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ )  $\leftrightarrow$   $\text{TiC}_{0.58}$  и  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  (пр. гр.  $C222_1$ )  $\leftrightarrow$   $\text{TiC}_{0.62}$  равны 1000, 980 и 970 К и  $(1,5 \pm 0,2)$ ,  $(1,5 \pm 0,2)$  и  $(1,8 \pm 0,2)$  кДж·моль $^{-1}$ , соответственно.

Экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости упорядоченных карбидов титана с разным содержанием углерода в температурном интервале от 300 до 1000 К были аппроксимированы уравнениями [156, 370]:

$$\text{TiC}_{0.54} : C_p(T) = 46,5538 + 1,1566 \cdot 10^{-3}T + 7,6604 \cdot 10^{-7}T^2 - 4631,8871T^{-1} (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{К}^{-1});$$

$$\text{TiC}_{0.58} : C_p(T) = 31,1767 + 2,7000 \cdot 10^{-2}T - 1,3772 \cdot 10^{-5}T^2 - 1775,7430T^{-1} (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{К}^{-1});$$

$$\text{TiC}_{0.62} : C_p(T) = 60,8874 - 2,7600 \cdot 10^{-2}T + 1,9196 \cdot 10^{-5}T^2 - 6793,1821T^{-1} (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{К}^{-1}).$$

Неупорядоченное состояние нестехиометрических карбидов легко сохраняется как метастабильное при  $T < T_{\text{tr}}$ . Как видно из рис. 11.74, вблизи  $T_{\text{tr}}$  теплоемкость закаленных неупорядоченных карбидов  $\text{TiC}_y$  больше, чем теплоемкость тех же карбидов в равновесном упорядоченном состоянии. Такое поведение  $C_p$  сильно

нестехиометрических карбидов  $MC_y$  в области перехода порядок–беспорядок (более высокая теплоемкость неупорядоченного карбида и ее скачок при температуре перехода) полностью согласуется с теоретическими выводами раздела 11.7.3 об изменении величины  $\Delta C_p(y, \eta, T)$  в зависимости от температуры и было предсказано ранее [2, 350, 351].

В целом результаты [156] по изучению кристаллической структуры и теплоемкости карбида титана  $TiC_y$  ( $0,54 \leq y \leq 0,62$ ) показали, что упорядочение  $TiC_y$  с образованием кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) и тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) сверхструктур типа  $Ti_2C$  и ромбической (пр. гр.  $C222_1$ ) сверхструктуры  $Ti_3C_2$  происходит при температуре 970–1000 К как превращение, близкое к фазовым переходам первого рода. Результаты [156] согласуются с теоретической фазовой диаграммой системы Ti–C [47, 271] (см. рис. 10.8) и экспериментальной фазовой диаграммой системы Ti–C (см. рис. 10.10), предложенной в работе [154] и учитывающей упорядочение нестехиометрического карбида титана  $TiC_y$ .

Теплоемкость нестехиометрических карбидов ванадия  $VC_{0,79}$ ,  $VC_{0,83}$  и  $VC_{0,87}$ , полученных методом горячего прессования, измеряли в интервале температур от 300 до 1600 К [12, 22, 23, 164]. Измерения теплоемкости проводили по той же методике, что измерения  $C_p$  нестехиометрического карбида титана. Для получения карбидов ванадия в упорядоченном состоянии синтезированные образцы отжигали при медленном понижении температуры от 1200 до 300 К. В отожженном карбиде  $VC_{0,79}$  была обнаружена упорядоченная фаза  $V_6C_5$ , в отожженном карбиде  $VC_{0,83}$  наряду с упорядоченной фазой  $V_6C_5$  содержалось 15–20% упорядоченной фазы  $V_8C_7$ , и в отожженном карбиде  $VC_{0,87}$  содержалась только упорядоченная кубическая (пр. гр.  $P4_332$ ) фаза  $V_8C_7$ .

Теплоемкость отожженных образцов  $VC_y$  измеряли при нагреве от 300 до 1500–1600 К и последующем охлаждении от максимальной температуры нагрева до 300 К.

Измерение теплоемкости  $C_p$  отожженного карбида  $VC_{0,87}$  обнаружило, что при увеличении температуры от 300 до 1350 К величина  $C_p$  плавно возрастает, затем при температуре  $\sim 1380$  К наблюдается резкий скачок (разрыв) теплоемкости (рис. 11.77), связанный с равновесным превращением порядок–беспорядок  $V_8C_7 \rightarrow VC_y$  и характерный для фазовых переходов первого рода. При охлаждении от 1500 К наблюдается аналогичная картина с той лишь разницей, что пик теплоемкости, связанный с равновесным фазовым переходом беспорядок–порядок, сдвинут в область более низких температур (рис. 11.77). Температурный интервал между пиками теплоемкости прямого и обратного хода представляет собой область метастабильности, наличие которой также свидетельствует о первом роде обратимого фазового перехода беспорядок–порядок, связанного с образованием упорядоченной фазы  $V_8C_7$ . Заметим, что в окрестности температуры перехода  $T_{tr}$  теплоемкость неупорядоченного карбида заметно больше, чем теплоемкость упорядоченного карбида. Такой же эффект наблюдается на теплоемкости нестехиометрического карбида титана (см. рис. 11.74). Необходимо отметить, что на температурных зависимостях теплоемкости карбида  $VC_{0,87}$  (при нагреве и при охлаждении) имеется только один пик; это свидетельствует о том,

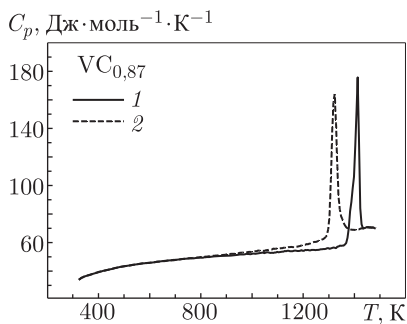


Рис. 11.77. Изменение теплоемкости  $C_p$  отожженного карбида ванадия  $VC_{0,87}$  при нагреве (1) и охлаждении (2) [12, 164]



что в данном температурном интервале в карбиде  $VC_{0,87}$  образуется только одна упорядоченная фаза  $V_8C_7$ . Это совпадает с результатами рентгеновских и микроскопических исследований, согласно которым в отожженном карбиде  $VC_{0,87}$  имеется только кубическая упорядоченная фаза  $V_8C_7$ .

Наблюдаемый пик теплоемкости имеет достаточно симметричную форму, характерную для фазовых переходов первого рода. Первый род фазового перехода  $VC_{0,87} \leftrightarrow V_8C_7$  подтверждается также непосредственными измерениями теплоты фазового перехода  $\Delta H_{tr}$ , равной  $2,06 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  по данным [278, 371] или  $(1,54 \pm \pm 0,62) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  по более поздним результатам [163]. Вместе с тем ширина пика очень велика и составляет около 60 К при нагреве и охлаждении (см. рис. 11.77). Для типичных переходов первого рода пик теплоемкости очень узкий, обычно его ширина менее 10 К. В принципе большая ширина пика может быть обусловлена заторможенной кинетикой перехода, так как измерения теплоемкости [12, 22, 23, 164] проводили через каждые 5 К с большой скоростью нагрева  $20 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Можно также предположить, что размытость пика отражает изменение ближнего порядка, которое постепенно происходит вблизи температуры  $T_{tr}$  наряду со скачкообразным изменением дальнего порядка. Эти же замечания относятся к данным по теплоемкости карбидов  $TiC_y$ , для которых ширина пиков теплоемкости вблизи  $T_{tr}$  достигает 90–100 К; условия измерения теплоемкости карбидов титана и ванадия были одинаковы. Для выяснения того, влияют ли условия эксперимента на ширину пика, нужно провести измерения теплоемкости в окрестностях температуры  $T_{tr}$  со скоростью нагрева не более  $0,2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$  и с шагом не более 0,5 К. Такие измерения позволят точно определить все особенности формы пика теплоемкости, связанные именно с превращением порядок–беспорядок и сопутствующими ему явлениями.

Температурные зависимости теплоемкости карбидов ванадия  $VC_{0,83}$ ,  $VC_{0,79}$  и  $VC_{0,87}$ , измеренные при охлаждении от 1500 К, представлены на рис. 11.78. Как видно, в отличие от карбида  $VC_{0,87}$ , на зависимостях  $C_p(T)$  карбидов  $VC_{0,79}$  и  $VC_{0,83}$  имеется по два пика.

Обсудим сначала температурную зависимость теплоемкости карбида  $VC_{0,83}$ . При охлаждении неупорядоченного карбида  $VC_{0,83}$  от 1500 К в области 1440–1400 К наблюдается первый скачок теплоемкости, а при дальнейшем снижении температуры в интервале 1330–1300 К на зависимости  $C_p(T)$  наблюдается второй пик (рис. 11.78). По содержанию углерода карбид  $VC_{0,83}$  соответствует стехиометрическому составу упорядоченной фазы  $V_6C_5$ , поэтому можно предположить, что первый скачок теплоемкости при 1400–1440 К связан с переходом  $VC_{0,83} \rightarrow V_6C_5$ . Следующее превращение, происходящее при температуре 1330 К, может быть переходом порядок–порядок  $V_6C_5 \rightarrow V_8C_7$ . Подтверждением этого является наличие на рентгенограмме отожженного карбида  $VC_{0,83}$  сверхструктурных линий не только от фазы  $V_6C_5$ , но и от кубической упорядоченной фазы  $V_8C_7$ .

При нагреве отожженного карбида  $VC_{0,79}$  на температурной зависимости теплоемкости также наблюдаются два пика при  $\sim 1440 \text{ К}$  и  $\sim 1475 \text{ К}$ . При охлаждении от 1500 К оба пика на зависимости  $C_p(T)$  сохраняются, но интенсивность высокотемпературного пика несколько возрастает (рис. 11.78). Низкотемпературный пик на зависимости  $C_p(T)$  карбида  $VC_{0,79}$  по положению почти совпадает с высокотемпературным пиком на зависимости  $C_p(T)$  карбида  $VC_{0,83}$ , поэтому можно считать, что он связан с обратимым переходом порядок–беспорядок  $V_6C_5 \leftrightarrow VC_y$ . Это согласуется и со структурными данными — на рентгенограмме отожженного карбида  $VC_{0,79}$  присутствуют сверхструктурные отражения только от упорядоченной фазы  $V_6C_5$ .

Высокотемпературный пик на кривой  $C_p(T)$  карбида  $VC_{0,79}$ , по-видимому, связан с ромбоэдрической фазой  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$  карбида ванадия. Карбид  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$  не является упорядоченной фазой карбида  $VC_y$  и наблюдается только в присутствии других фаз

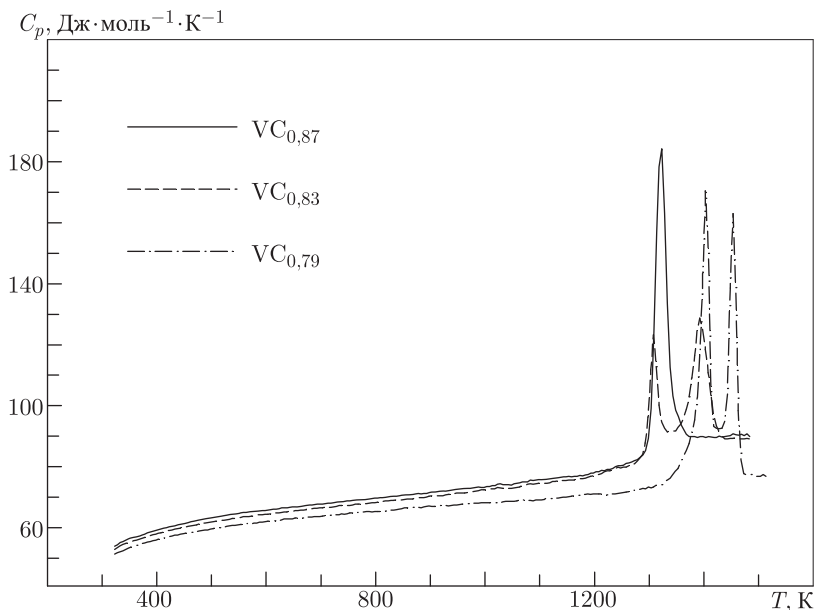


Рис. 11.78. Сопоставление эффектов фазовых превращений, наблюдаемых на температурных зависимостях теплоемкости  $C_p(T)$  карбидов  $VC_{0,87}$ ,  $VC_{0,83}$  и  $VC_{0,79}$  при охлаждении от 1500 К [12, 164]

в количестве не более 15–20%. Согласно данным [372],  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$  образуется при температуре ниже 2150 К, а минимальная температура, при которой его удалось зафиксировать, составляет 1540 К. Карбид  $VC_{0,79}$  по содержанию углерода находится за границами области гомогенности фазы  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$ , поэтому в нем может быть лишь небольшое (менее 3–5%) количество  $\zeta$ -фазы.

С учетом отмеченного, В. Н. Липатников с соавторами [12, 164] предложил следующую последовательность фазовых превращений в карбиде  $VC_{0,79}$ . При измерении теплоемкости в результате медленного нагрева карбида  $VC_{0,79}$  до  $\sim 1400$  К в нем образовалась упорядоченная фаза  $V_6C_5$  и незначительное (менее 5%) количество фазы  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$ , не обнаруживаемое рентгенофазовым анализом. При дальнейшем нагреве карбида  $VC_{0,79}$  при температуре около 1440 К происходит переход порядок-беспорядок  $V_6C_5 \rightarrow VC_y$ , а при  $\sim 1480$  К — разрушение карбида  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$ , т. е. превращение  $\zeta$ - $V_4C_{3-x} \rightarrow VC_y$ . При охлаждении от 1500 К сначала образуется некоторое количество фазы  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$ , а дальнейшее снижение температуры приводит к упорядочению карбида  $VC_{0,79}$  с образованием сверхструктуры  $V_6C_5$ , чему соответствует низкотемпературный пик теплоемкости (рис. 11.78).

В целом калориметрические исследования [12, 22, 23, 164] показали, что образование в нестехиометрическом карбиде ванадия упорядоченных фаз  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$  происходит как фазовый переход первого рода.

Разрывы температурных зависимостей теплоемкости  $C_p(T)$  нестехиометрических карбида  $TiC_{0,82}$ , нитрида  $TiN_{0,82}$  и карбонитридов титана  $Ti(C_xN_{1-x})_{0,82}$  (с  $x = 0,4$  и  $0,6$ ) при температуре от 940 до 1070 К наблюдали В. Ленгауэр и соавторы [373]. Теплоемкость была измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 300–1300 К как при нагреве, так и при охлаждении. Скорость изменения температуры составляла  $20\text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ . На температурных

зависимостях теплоемкости вблизи точки разрыва наблюдали только скачкообразный рост  $C_p$  при увеличении температуры или скачкообразное понижение  $C_p$  при уменьшении температуры. Пик теплоемкости отсутствовал. Отсутствие пика  $C_p$  связано, скорее всего, с тем, что теплоемкость измеряли только через каждые 50 К, т.е. с очень большим шагом по температуре.

Для карбида титана  $\text{TiC}_{0,82}$  температуры разрыва теплоемкости составляют 1065 К при нагреве и 1034 К при охлаждении. Это примерно на 70 К больше, чем температуры перехода  $T_{tr}$ , найденные для карбидов  $\text{TiC}_{0,54}$ ,  $\text{TiC}_{0,58}$  и  $\text{TiC}_{0,62}$  [156, 370]. Для нитрида титана  $\text{TiN}_{0,82}$  температуры разрыва  $C_p$  равны 973 К при нагреве и 939 К при охлаждении. На теплоемкости карбонитрида  $\text{Ti}(\text{C}_{0,4}\text{N}_{0,6})_{0,82}$  разрывы наблюдаются при 1051 К при нагреве и при 1000 К при охлаждении. Для карбонитрида  $\text{Ti}(\text{C}_{0,6}\text{N}_{0,4})_{0,82}$  разрыв теплоемкости при нагреве происходит при 1075 К; температура разрыва теплоемкости этого карбонитрида при охлаждении в работе [373] не указана.

Стандартное рентгеновское исследование образцов  $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})_{0,82}$ , закаленных или охлажденных от температур выше и ниже точки разрыва  $C_p$ , не обнаружило каких-либо различий дифракционных картин [373]. Если наблюдаемые разрывы теплоемкости связаны с упорядочением, то, по мнению авторов [373], упорядоченная фаза имеет структуру, которая отличается от структуры упорядоченной кубической карбонитридной фазы, описанной в работе [374], и от структуры упорядоченной фазы  $\text{Ti}_2\text{N}$  ( $\delta'$ - $\text{TiN}_{0,50}$ ) [375–377]. Заметим, что результаты работы [374] весьма неопределенны и сомнительны.

Согласно результатам работ [47, 271] и теоретическим расчетам, описанным в главе 10, в карбиде и нитриде титана  $\text{TiC}_y$  и  $\text{TiN}_y$  образуются упорядоченные фазы  $\text{Ti}_6\text{C}_5$  и  $\text{Ti}_6\text{N}_5$ . Относительное содержание атомов внедрения в идеальных упорядоченных фазах типа  $\text{M}_6\text{X}_5$  равно  $y = 0,833$ . С учетом этого можно полагать, что эффекты, обнаруженные [373] на теплоемкости карбида  $\text{TiC}_{0,82}$ , нитрида  $\text{TiN}_{0,82}$  и карбонитридов  $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})_{0,82}$ , связаны с упорядочением неметаллических атомов внедрения и вакансий в этих соединениях по типу  $\text{M}_6\text{X}_5$ . В карбонитридах титана  $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})_{0,82}$  при таком упорядочении атомы углерода и азота размещаются на узлах общей подрешетки, а вакансии — на узлах вакансионной подрешетки. Заметим, что при упорядочении карбонитридов титана  $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})_{0,63}$  [378, 379] с образованием кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) или тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) сверхструктур также предполагается, что атомы углерода и азота размещаются на узлах единой подрешетки атомов внедрения.

Таким образом, эффекты, обнаруженные авторами [373] на зависимостях  $C_p(T)$  карбида  $\text{TiC}_{0,82}$ , нитрида  $\text{TiN}_{0,82}$  и карбонитридов  $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})_{0,82}$  при температуре около 1000 К, косвенно подтверждают образование упорядоченных фаз  $\text{Ti}_6\text{C}_5$ ,  $\text{Ti}_6\text{N}_5$  и  $\text{Ti}_6(\text{C}_x\text{N}_{1-x})_5$ .

### 11.7.5. Теплоемкость нестехиометрического монооксида титана

Первые публикации по влиянию упорядочения на теплоемкость нестехиометрического монооксида титана  $\text{TiO}_y$  появились только в 2001–2003 годах. До этого специальные исследования эффектов упорядочения на термодинамических свойствах монооксида титана не проводились. Более того, сведения о таких свойствах как энтальпия и теплоемкость монооксида вообще крайне ограничены. Известны лишь шесть работ [232, 380–384], в которых измерены энтальпия или теплоемкость.

Первое измерение теплоемкости  $\text{TiO}_y$  выполнено в интервале температур от 52 до 298 К [380]. Состав монооксида неизвестен, но для расчета молярной теплоемкости молярная масса была принята равной 63,9, что соответствует стехиометрическому

монооксиду TiO; содержание примесей в образце составляло 0,8 масс. %. В изученном температурном интервале теплоемкость была описана суперпозицией дебаевского и эйнштейновского вкладов с характеристическими температурами  $\theta_D = 437$  К и  $\theta_E = 653$  К. Эти же значения  $\theta_D$  и  $\theta_E$  были использованы для экстраполяции теплоемкости на 0 К.

Энтальпию ( $H_T^0 - H_{298}^0$ ) того же образца монооксида титана, что и в работе [380], в интервале температур 357–1770 К измерил Б. Нейлор [381]. На температурной зависимости энтальпии вблизи  $(1264 \pm 10)$  К он обнаружил скачок, указывающий на фазовый переход первого рода с теплотой перехода  $\sim 3,43$  кДж · моль<sup>-1</sup>. Энтальпия (Дж · моль<sup>-1</sup>) изученного монооксида описана [381] функциями

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 44,22T + 7,53 \cdot 10^{-3}T^2 + 778,09T^{-1} - 16,46 \quad (298 - 1264 \text{ К}), \quad (11.96)$$

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 49,57T + 6,27 \cdot 10^{-3}T^2 - 17,15 \quad (1264 - 1800 \text{ К}). \quad (11.97)$$

Энтальпию ( $H_T^0 - H_{298}^0$ ) монооксидов TiO<sub>0,96</sub>, TiO<sub>0,99</sub>, TiO<sub>1,01</sub> в интервале температур 650–2225 К измерили Р.И. Ефремова и Э.В. Матизен [382]. Структурное состояние образцов они не изучали, однако монооксиды TiO<sub>0,96</sub> и TiO<sub>1,01</sub> были предварительно отожжены в вакууме при 1225 К в течение 50 часов для образования упорядоченной моноклинной фазы. Для всех образцов монооксида титана значения энтальпии в пределах ошибок измерения совпали между собой и с данными [381]. На температурной зависимости энтальпии при 1275 и 1700–1810 К были обнаружены особенности, связанные (по мнению авторов [382]) с переходами между тремя фазами монооксида титана — низкотемпературной упорядоченной, переходной и высокотемпературной неупорядоченной. Превращение, происходящее при 1700–1800 К, является переходом первого рода с теплотой перехода 2,47 кДж · моль<sup>-1</sup>. Эффект, обнаруженный в работе [382] при 1275 К, совпадает со скачком, зафиксированным в работе [381], и является, скорее всего, фазовым переходом второго рода, близким к первому роду. Температурную зависимость энтальпии (Дж · моль<sup>-1</sup>) авторы работы [382] описали полиномами

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 47,866T + 5,351 \cdot 10^{-3}T^2 + 986700T^{-1} - 18060 \quad (300 - 1200 \text{ К}), \quad (11.98)$$

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 70,28T - 33240. \quad (11.99)$$

На рис. 11.79 показаны температурные зависимости теплоемкости монооксида титана, полученные дифференцированием функций (11.96)–(11.99), описывающих данные [381, 382] по энтальпии. Заметим, что исследования структуры в работе [382] отсутствовали, поэтому можно только предполагать, каким превращениям в действительности соответствовали наблюдавшиеся на энтальпии эффекты.

Низкотемпературную теплоемкость семи образцов монооксида титана TiO<sub>y</sub> ( $0,91 \leq y \leq 1,17$ ) в интервале 0,2–2,0 К измерили авторы работы [232]. Теплоемкость измеряли на трех плавленных образцах TiO<sub>0,96</sub>, TiO<sub>1,00</sub> и TiO<sub>1,06</sub> в форме таблеток со скругленным верхним краем и четырех цилиндрических образцах TiO<sub>0,91</sub>, TiO<sub>0,95</sub>, TiO<sub>1,00</sub> и TiO<sub>1,17</sub> диаметром 4 мм и длиной 40 мм; плавленные образцы в форме таблеток были отожжены при температуре 1870 К. На рентгенограммах всех образцов TiO<sub>y</sub> наряду с отражениями базисной

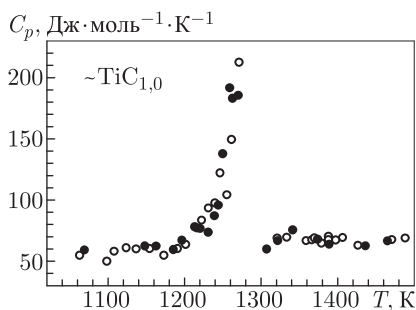


Рис. 11.79. Температурная зависимость теплоемкости монооксида титана  $\sim \text{TiO}_{1.0}$ : (●) — [381], (○) — [382]

наряду с отражениями базисной

кубической фазы со структурой  $B1$  присутствовали дополнительные слабые отражения, которые в работе [232] не были идентифицированы. Переход в сверхпроводящее состояние наблюдали при температуре ниже 1 К, выше  $T_c$  теплоемкость подчиняется зависимости  $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3$ . Для всех изученных образцов  $\text{TiO}_y$  в нормальном (несверхпроводящем) состоянии среднее значение константы  $\lambda$  равно 0,37; коэффициенты  $\gamma$ ,  $\beta$  и температура Дебая  $\theta_D$ , определенные из низкотемпературных измерений, а также плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ , рассчитанная по величине коэффициента  $\gamma$ , приведены в табл. 11.31. Коэффициент

Таблица 11.31. Параметры низкотемпературной теплоемкости и электронной структуры монооксида титана  $\text{TiO}_y$  [232]

Параметр	Образцы в виде таблеток			Цилиндрические образцы			
	$\text{TiO}_{0,96}$	$\text{TiO}_{1,00}$	$\text{TiO}_{1,06}$	$\text{TiO}_{0,91}$	$\text{TiO}_{0,95}$	$\text{TiO}_{1,00}$	$\text{TiO}_{1,17}$
$\gamma$ (мДж форм.ед. $^{-1}\text{K}^{-2}$ )	2,92	2,46	3,06	3,54	3,33	3,16	4,50
$\beta$ (мкДж форм.ед. $^{-1}\text{K}^{-4}$ )	14,7	12,6	13,7	10,5	8,4	22,1	6,3
$\theta_D$ (К)	640	675	655	715	770	560	850
$N(E_F)$ (эВ $^{-1}$ форм.ед. $^{-1}$ )	0,90	0,76	0,95	1,10	1,03	0,98	1,39

$\gamma$  равен 3,54, 3,33, 3,16 и 4,50 мДж·моль $^{-1}\text{K}^{-2}$ , соответственно; плотность электронных состояний  $N(E_F)$  составляет 1,10, 1,03, 0,98 и 1,39 эВ $^{-1}$ форм.ед. $^{-1}$ .

Теплоемкость монооксида  $\text{TiO}_{0,99}$  в интервале температур 8,5–305 К измерена адиабатическим методом в работе [383]. Для изученного образца с неизвестным структурным состоянием получены следующие результаты:  $C_p(298, 15 \text{ К}) = (39,96 \pm \pm 0,08) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ,  $S(298, 15 \text{ К}) = (34,83 \pm 0,07) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  и  $H_{298}^0 - H_0^0 = (6195 \pm 12) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , хорошо согласующиеся с данными работы [380]. Температурную зависимость теплоемкости при  $T$  ниже 18 К в работе [383] описывали функцией  $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3$ .

Низкотемпературные измерения [380, 381, 383] неплохо согласуются между собой. Заметно отличаются от них результаты работы [384], где была измерена теплоемкость монооксида  $\text{TiO}_{1,01}$  при температур от 55 до 300 К. Во всем интервале температур измеренная зависимость  $C_p(T)$  лежит на 3–5 % выше, чем кривые  $C_p(T)$ , полученные в работах [380, 383].

Общий недостаток работ [232, 380–384] — не известен реальный (с учетом концентрации вакансий в каждой подрешетке) состав изученных монооксидов  $\text{TiO}_y$ . Измерения проводили только в узкой области составов монооксида вблизи  $\text{TiO}_{1,0}$ . Отсутствует полная структурная аттестация, доказывающая неупорядоченное или упорядоченное состояние образцов монооксида титана. Такая аттестация должна проводиться как до начала исследования, так и после обнаружения каких-либо эффектов в результате термической обработки.

Впервые результаты по влиянию упорядочения на теплоемкость нестехиометрического монооксида титана  $\text{TiO}_y$  ( $0,810 \leq y \leq 1,262$ ) во всей области гомогенности кубической фазы получены А. А. Валеевой, А. А. Ремпелем и А. И. Гусевым [385, 386].

Образцы нестехиометрического кубического монооксида титана  $\text{TiO}_y$  ( $0,8 < y < < 1,27$ ) с разным содержанием кислорода были синтезированы твердофазным вакуумным спеканием порошков титана  $\text{Ti}$  и диоксида титана  $\text{TiO}_2$ . Содержание примесей (в масс. %) в  $\text{TiO}_2$  составляло: Fe — 0,1 %, Р — 0,05 %, S — 0,05 %, Si — 0,03 %. Синтез проводили в вакууме 0,001 Па при температуре 1770 К в течение 70 часов с промежуточным перетиранием продуктов спекания через каждые 20 часов. Синтезированные образцы были подвергнуты отжигу и последующей закалке

в вакуумированных кварцевых ампулах. Ампулы предварительно промывали водой, спиртом и ацетоном, просушивали и отжигали при 900–1100 К в течение 5 минут. Затем ампулу с образцами вакуумировали до остаточного давления  $10^{-4}$  Па и запаивали. Для достижения неупорядоченного состояния образцы отжигали в течение 3 часов при температуре 1330 К, после чего ампулу с образцами сбрасывали в воду; скорость закалки составляла  $\sim 200\text{ К с}^{-1}$ . С закаленных образцов шлифованием удаляли поверхностный слой толщиной около 10 мкм, так как его химический и фазовый состав (по дифракционным данным) отличался от состава основной части образца. Образцы после шлифования имели золотистый цвет, на рентгенограммах закаленных образцов  $\text{TiO}_y$  присутствовали только отражения кубической неупорядоченной фазы со структурой  $B1$ . Содержание титана и кислорода в образцах определяли по величине привеса после окисления образцов до  $\text{TiO}_2$ . Окисление проводили на воздухе при подъеме температуры до 1200 К в течение 5–8 часов до достижения постоянной массы. Исследования проводили на дериватографе Q-1500D методом термогравиметрии в квазиизотермическом режиме.

Для определения концентрации вакансий в металлической и неметаллической подрешетках  $\text{TiO}_y$  методом пикнометрии была измерена истинная плотность  $d$  закаленных образцов. Измерения проводили на тщательно растертых порошках со средним размером частиц 3–5 мкм при стабилизированной температуре 298 К, в качестве рабочей жидкости применяли воду и высокочистый керосин с плотностью 0,7886 г·см<sup>-3</sup>. Относительная ошибка измерений плотности не превышала 1,0 %. Степень заполнения  $x$  атомами титана узлов металлической подрешетки определяли согласно [2] по формуле (3.34) как  $x = d_{\text{exp}} V_{\text{cTi}} / N A_{\text{Ti}} g$ . Относительное содержание вакансий в подрешетке титана равно  $c_{\blacksquare} = (1 - x)$ . Степень заполнения узлов неметаллической подрешетки атомами кислорода равна  $z = xy$ , а относительное содержание структурных вакансий в подрешетке кислорода составляет  $c_{\square} = (1 - z)$ .

Для достижения упорядоченного состояния закаленные образцы неупорядоченного монооксида титана отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 3 часов при температуре 1330 К и затем медленно охлаждали от 1330 до 300 К со скоростью 10 К·час<sup>-1</sup>.

Первичную структурную аттестацию образцов  $\text{TiO}_y$  и дифракционные исследования отожженного упорядоченного монооксида титана выполняли методом рентгеновской дифракции в  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении в режиме пошагового сканирования с  $\Delta(2\theta) = 0,025^\circ$  в интервале углов  $2\theta$  от 10 до  $160^\circ$ ; время экспозиции в каждой точке составляло 13 с. Количественную оценку гомогенности синтезированных образцов проводили по методике [5, 6, 387, 388] (см. п. 3.1), исследуя расщепление дублетов  $\text{CuK}\alpha_1$  и  $\text{CuK}\alpha_2$  и форму дифракционных отражений с учетом функции разрешения  $\theta_R$  дифрактометра. Период  $a_{B1}$  базисной кристаллической решетки определяли по расщеплению линий  $(331)_{B1}$ ,  $(420)_{B1}$  и  $(422)_{B1}$ . Микроструктуру и кристаллическую структуру монооксида титана изучали также методами электронной микроскопии и дифракции.

Рентгеновское исследование отожженных монооксидов  $\text{TiO}_y$  ( $0,8 < y < 1,1$ ) обнаружило наряду с отражениями базисной кубической фазы  $B1$  набор дополнительных рефлексов, соответствующих упорядоченной моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) фазе  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  ( $\text{Ti}_5\blacksquare_1\text{O}_5\square_1$ ). На дифрактограмме отожженного монооксида  $\text{TiO}_{1,262}$  также присутствовали дополнительные отражения, но идентифицировать их не удалось; в работе [385] предположительно их отнесли к тетрагональной (пр. гр.  $I4/m$ ) упорядоченной фазе  $\text{Ti}_4\text{O}_5$  ( $\text{Ti}_4\blacksquare_1\text{O}_5$ ).

Теплоемкость неупорядоченного и упорядоченного монооксида титана  $\text{TiO}_y$  в области составов  $\text{TiO}_{0,810}$ – $\text{TiO}_{1,262}$  измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре Perkin Elmer DSC 7 в интервале температур 340–600 К



в токе высокочистого  $\text{Ag}(99,99999\%)$ . Измерения проводили с шагом 1 К, скорость изменения температуры была  $0,33\text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ . Для калибровки по температуре и мощности нагрева использовали эталоны индия  $\text{In}$  и цинка  $\text{Zn}$ . Измеренные температуры плавления индия и цинка составили 429,60 и 692,47 К, а энтальпии плавления индия и цинка 28,45 и 108,37 Дж  $\cdot \text{г}^{-1}$ , соответственно. В качестве емкости для образцов использовали алюминиевые стаканчики с крышками общей массой 25,835 мг. Средний вес образцов для измерения теплоемкости составлял 50–60 мг. Относительная ошибка измерений теплоемкости не превышала 1 %.

Измерения [385, 386] показали, что увеличение относительного содержания кислорода  $y$  в монооксиде  $\text{TiO}_y$  приводит к росту удельной теплоемкости, причем теплоемкость закаленных неупорядоченных образцов растет быстрее, чем теплоемкость отожженных упорядоченных образцов. Наблюдается также зависимость удельной теплоемкости от структурного состояния образцов. Удельная теплоемкость закаленных неупорядоченных монооксидов  $\text{TiO}_{1,262}$ ,  $\text{TiO}_{1,087}$  и  $\text{TiO}_{0,985}$  больше удельной теплоемкости этих же монооксидов в отожженном упорядоченном состоянии во всем изученном температурном интервале 340–600 К. Удельная теплоемкость закаленных неупорядоченных монооксидов  $\text{TiO}_{0,810}$  и  $\text{TiO}_{0,920}$  больше теплоемкости этих же отожженных монооксидов при  $T > 485$  и  $T > 355$  К, соответственно. Разность между теплоемкостями закаленного и отожженного монооксидов одного и того же состава увеличивается с ростом температуры. Естественно, что тот же характер изменения теплоемкости в зависимости от состава монооксида  $\text{TiO}_y$  и его структурного состояния сохраняется при переходе от удельной к молярной теплоемкости.

Монооксид титана содержит структурные вакансии в каждой подрешетке и с учетом дефектности обеих подрешеток его реальный состав  $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z \equiv \text{Ti}_x \blacksquare_{1-x}\text{O}_z \square_{1-z}$ , где  $y \equiv x/z$ . Поэтому при переходе от удельной (в Дж  $\cdot \text{г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ) к молярной (в Дж  $\cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ) теплоемкости молярную массу  $M$  монооксида титана нужно определять с учетом дефектности его подрешеток, т.е.  $M = xA_{\text{Ti}} + zA_{\text{O}}$ , а не  $M = A_{\text{Ti}} + yA_{\text{O}}$ , как обычно полагают. Правильный учет молекулярного веса очень важен при определении любых молярных характеристик, в особенности теплоемкости. Действительно, теплоемкость отражает колебания реальных атомов, а не пустых узлов решетки. В  $\text{TiO}_y$  с базисной решеткой  $B1$  примитивная элементарная ячейка включает по одному узлу металлической и неметаллической подрешеток, но среднее по всему кристаллу число атомов, размещенных на этих узлах, равно  $n = x + z$ . Для перехода от значений  $C_p$ , определенных с учетом дефектности монооксида титана, т.е. на моль  $\text{Ti}_x\text{O}_z$ , к значениям теплоемкости, определенным на моль  $\text{TiO}_y$ , достаточно величину теплоемкости разделить на  $x$  (степень заполнения узлов металлической подрешетки атомами титана). Аналогично можно пересчитать величины энтальпии и энтропии. Состав исследованных монооксидов титана и их молярная масса, с учетом дефектности, использованная для определения молярной теплоемкости, приведены в табл. 11.32.

Зависимости молярной теплоемкости  $C_p$  от состава закаленных и отожженных монооксидов  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  показаны на рис. 11.80 (молярная масса определена с учетом дефектности монооксидов). С увеличением содержания кислорода теплоемкость  $C_p$  растет, при этом закаленные образцы имеют более высокую теплоемкость по сравнению с отожженными образцами того же состава. Как видно из рис. 11.80, разность теплоемкостей зависит от температуры.

Ранее [1–6] влияние упорядочения на теплоемкость сильно нестехиометрических соединений  $\text{MX}_y$  было объяснено с помощью метода функционала параметров порядка (см. п. 11.7.3). Как было показано, разность теплоемкостей  $\Delta C_p(y, \eta, T) = C_p(y, \eta, T) - C_p(y, 0, T)$  упорядоченного и неупорядоченного соединения зависит



Таблица 11.32. Коэффициенты полиномов  $C_p(T) = b + cT + dT^{-2} - dT^{-1}$  и  $(S_T^0 - S_{298}^0) = s + cT - 0,5dT^{-2} + b \ln T$ , описывающих экспериментальные температурные зависимости теплоемкости  $C_p(T)$ , энтальпии  $(H_T^0 - H_{298}^0)$  и энтропии  $(S_T^0 - S_{298}^0)$  монооксида титана  $\text{TiO}_y$  ( $\text{Ti}_x\text{O}_z$ ) в закаленном неупорядоченном (1) и отожженном упорядоченном (2) состояниях [385, 386]

номинальный TiO <sub>y</sub>	Состав		M <sup>1)</sup>	Состояние	a ( Дж·моль <sup>-1</sup> )	b		s (Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	c (Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-2</sup> )	d (Дж·K·моль <sup>-1</sup> )
	с учетом дефектности Ti <sub>x</sub> O <sub>z</sub>									
TiO <sub>0,810</sub>	Ti <sub>0,926</sub> O <sub>0,750</sub>		55,36	1	-16668	44,401		-259,0	1,350 · 10 <sup>-3</sup>	-1004600
TiO <sub>0,810</sub>	Ti <sub>0,926</sub> O <sub>0,750</sub>		55,36	2	-18560	49,015		-284,6	-5,940 · 10 <sup>-3</sup>	-1255174
TiO <sub>0,920</sub>	Ti <sub>0,887</sub> O <sub>0,816</sub>		55,54	1	-16916	44,088		-258,3	3,275 · 10 <sup>-3</sup>	-1081012
TiO <sub>0,920</sub>	Ti <sub>0,887</sub> O <sub>0,816</sub>		55,54	2	-13984	39,858		-231,5	3,851 · 10 <sup>-3</sup>	-575022
TiO <sub>0,985</sub>	Ti <sub>0,868</sub> O <sub>0,855</sub>		55,26	1	-16845	43,769		-257,5	7,748 · 10 <sup>-3</sup>	-1028710
TiO <sub>0,985</sub>	Ti <sub>0,868</sub> O <sub>0,855</sub>		55,26	2	-13942	40,443		-234,2	2,552 · 10 <sup>-3</sup>	-527882
TiO <sub>1,087</sub>	Ti <sub>0,833</sub> O <sub>0,906</sub>		54,39	1	-19744	51,119		-299,0	0,616 · 10 <sup>-3</sup>	-1334147
TiO <sub>1,087</sub>	Ti <sub>0,833</sub> O <sub>0,906</sub>		54,39	2	-12638	38,143		-221,1	7,524 · 10 <sup>-3</sup>	-277430
TiO <sub>1,262</sub>	Ti <sub>0,771</sub> O <sub>0,973</sub>		52,50	1	-18359	43,893		-263,4	19,80 · 10 <sup>-3</sup>	-1309358
TiO <sub>1,262</sub>	Ti <sub>0,771</sub> O <sub>0,973</sub>		52,50	2	-15469	40,353		-238,5	12,71 · 10 <sup>-3</sup>	-856544

$^{1)} M$  — молярная масса монооксида  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  с учетом дефектности.

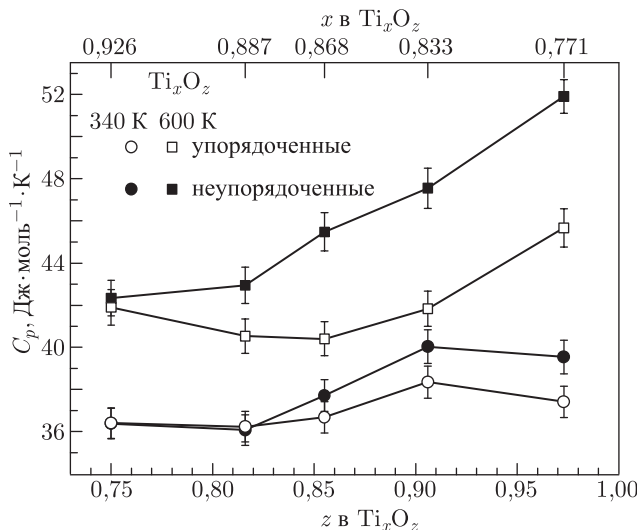


Рис. 11.80. Теплоемкость закаленного неупорядоченного (●, ■) и отожженного упорядоченного (○, □) монооксида титана  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  ( $\text{TiO}_y$ ) при 340 и 600 К как функция содержания кислорода [385, 386]. Для расчета молярной теплоемкости молярная масса монооксида титана определена с учетом дефектности подрешеток монооксида  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  как  $M = xA_{\text{Ti}} + zA_{\text{O}}$

от температуры и описывается функцией (11.95), причем знак  $\Delta C_p$  определяется величинами  $H_2^*(T)$  и  $\partial H_2^*(T)/\partial T$ .

Если теплоемкость  $C_p(y, 0, T)$  (11.93) является выпуклой функцией от  $y$ , то  $\partial H_2^*(T)/\partial T < 0$  и  $H_2^*(T) < 0$ , и в этом случае в уравнении (11.95) первое слагаемое положительно, а второе отрицательно. С ростом температуры первое слагаемое убывает, а второе увеличивается по абсолютной величине, поэтому разность  $\Delta C_p$  зависит от температуры. При достаточно низких температурах разность  $\Delta C_p$  положительна и теплоемкость упорядоченного нестехиометрического соединения больше, чем теплоемкость неупорядоченного. При увеличении температуры  $\Delta C_p$  уменьшается и становится отрицательной, когда теплоемкость упорядоченного соединения оказывается меньше теплоемкости этого же соединения в неупорядоченном состоянии. Именно такое поведение теплоемкости наблюдается для монооксида титана в изученном температурном интервале. Это хорошо видно на зависимостях  $C_p(T)$  закаленных и отожженных монооксидов  $\text{TiO}_{0,810}$  ( $\text{Ti}_{0,926}\text{O}_{0,750}$ ) и  $\text{TiO}_{1,262}$  ( $\text{Ti}_{0,771}\text{O}_{0,973}$ ) (рис. 11.81).

Температурные зависимости теплоемкости с высокой точностью описаны полиномами  $C_p(T) = b + cT + dT^{-2}$ . На основе экспериментальных зависимостей  $C_p(T)$  были определены также температурные зависимости энтальпии,  $(H_T^0 - H_{298}^0) = a + bT + 0,5cT^2 - dT^{-1}$ , и энтропии,  $(S_T^0 - S_{298}^0) = s + cT - 0,5dT^{-2} + b \ln T$ . Коэффициенты полиномов, аппроксимирующих теплоемкость, энтальпию и энтропию закаленных неупорядоченных и отожженных упорядоченных монооксидов в интервале температур 298–600 К, даны в табл. 11.32. Сглаженные значения теплоемкости, энтропии и энтальпии неупорядоченных и упорядоченных монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  ( $0,810 \leq y \leq 1,262$ ) для интервала температур 298–650 К приведены в табл. 11.33–11.37.

Таблица 11.33. Теплоемкость  $C_p$ , энтропия ( $S_T^0 - S_{298}^0$ ) и энтальпия ( $H_T^0 - H_{298}^0$ ) монооксида титана  $\text{Ti}_{0,926}\text{O}_{0,750}$  ( $\text{TiO}_{0,810}$ ) в закаленном неупорядоченном и отожженном упорядоченном состояниях [125]

$T$ (K)	Неупорядоченное состояние			Упорядоченное состояние		
	$C_p$	$S_T^0 - S_{298}^0$	$H_T^0 - H_{298}^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_{298}^0$	$H_T^0 - H_{298}^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )
298,16	33,50	0	0	33,13	0	0
300	33,64	0,21	61,8	33,29	0,20	61,1
310	34,37	1,32	401,9	34,11	1,31	398,2
320	35,02	2,42	748,9	34,86	2,40	743,1
330	35,62	3,51	1102	35,53	3,49	1095
340	36,17	4,58	1461	36,14	4,56	1453
350	36,67	5,64	1825	36,69	5,61	1817
360	37,14	6,68	2194	37,19	6,65	2187
370	37,56	7,70	2568	37,65	7,68	2561
380	37,96	8,71	2946	38,07	8,69	2940
390	38,32	9,70	3327	38,45	9,68	3323
400	38,66	10,67	3712	38,79	10,66	3709
410	38,98	11,63	4100	39,11	11,62	4098
420	39,27	12,57	4491	39,41	12,57	4491
430	39,55	13,50	4886	39,67	13,50	4886
440	39,81	14,41	5282	39,92	14,41	5284
450	40,05	15,31	5682	40,14	15,31	5685
460	40,27	16,19	6083	40,35	16,20	6087
470	40,49	17,06	6487	40,54	17,07	6492
480	40,69	17,92	6893	40,72	17,92	6898
490	40,88	18,76	7301	40,88	18,76	7306
500	41,06	19,59	7711	41,02	19,59	7715
510	41,23	20,40	8122	41,16	20,41	8126
520	41,39	21,20	8535	41,28	21,21	8539
530	41,54	21,99	8950	41,40	21,99	8952
540	41,69	22,77	9366	41,50	22,77	9367
550	41,82	23,54	9783	41,60	23,53	9782
560	41,95	24,29	10202	41,69	24,28	10198
570	42,08	25,04	10623	41,77	25,02	10616
580	42,20	25,77	11044	41,84	25,75	11034
590	42,31	26,49	11466	41,91	26,46	11453
600	42,42	27,20	11890	41,96	27,17	11872
610	42,53	27,90	12315	42,02	27,86	12292
620	42,63	28,60	12741	42,07	28,55	12712
630	42,72	29,28	13167	42,11	29,22	13133
640	42,81	29,95	13595	42,15	29,88	13554
650	42,90	30,62	14024	42,18	30,54	13976

Таблица 11.34. Теплоемкость  $C_p$ , энтропия ( $S_T^0 - S_{298}^0$ ) и энтальпия ( $H_T^0 - H_{298}^0$ ) монооксида титана  $\text{Ti}_{0,887}\text{O}_{0,816}$  ( $\text{TiO}_{0,920}$ ) в закаленном неупорядоченном и отожженном упорядоченном состояниях [125]

$T$ (K)	Неупорядоченное состояние			Упорядоченное состояние		
	$C_p$	$S_T^0 - S_{298}^0$	$H_T^0 - H_{298}^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_{298}^0$	$H_T^0 - H_{298}^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )
298,16	32,90	0	0	34,54	0	0
300	33,06	0,20	60,7	34,62	0,21	63,6
310	33,85	1,30	395,3	35,07	1,36	412,1
320	34,58	2,39	737,5	35,48	2,48	764,9
330	35,24	3,46	1087	35,89	3,57	1122
340	35,85	4,52	1442	36,19	4,65	1482
350	36,41	5,57	1803	36,51	5,70	1845
360	36,93	6,60	2170	36,81	6,73	2212
370	37,40	7,62	2542	37,08	7,75	2581
380	37,85	8,62	2918	37,34	8,74	2954
390	38,26	9,61	3299	37,58	9,71	3328
400	38,64	10,59	3683	37,80	10,67	3705
410	39,00	11,54	4072	38,02	11,60	4084
420	39,34	12,49	4463	38,22	12,52	4465
430	39,65	13,42	4858	38,40	13,42	4848
440	39,95	14,33	5256	38,58	14,31	5233
450	40,22	15,23	5657	38,75	15,18	5620
460	40,49	16,12	6061	38,91	16,03	6008
470	40,73	16,99	6467	39,07	16,87	6398
480	40,97	17,85	6875	39,21	17,69	6790
490	41,19	18,70	7286	39,35	18,50	7183
500	41,40	19,54	7699	39,48	19,30	7577
510	41,60	20,36	8114	39,61	20,08	7972
520	41,79	20,36	8531	39,73	20,85	8369
530	41,98	21,97	8950	39,85	21,61	8767
540	42,15	22,75	9370	39,97	22,36	9166
550	42,32	23,53	9793	40,08	23,09	9566
560	42,47	24,29	10217	40,18	23,81	9967
570	42,63	25,04	10642	40,28	24,53	10370
580	42,77	25,79	11069	40,38	25,23	10773
590	42,91	26,52	11498	40,48	25,92	11177
600	43,05	27,24	11928	40,57	26,60	11583
610	43,18	27,95	12359	40,66	27,27	11989
620	43,31	28,66	12791	40,75	27,93	12396
630	43,48	29,35	13225	40,84	28,59	12804
640	43,54	30,04	13660	40,92	29,23	13213
650	43,66	30,71	14096	41,00	29,86	13622

Таблица 11.35. Теплоемкость  $C_p$ , энтропия ( $S_T^0 - S_{298}^0$ ) и энтальпия ( $H_T^0 - H_{298}^0$ ) монооксида титана  $\text{Ti}_{0,868}\text{O}_{0,854}$  ( $\text{TiO}_{0,985}$ ) в закаленном неупорядоченном и отожженном упорядоченном состояниях [125]

$T$ (K)	Неупорядоченное состояние			Упорядоченное состояние		
	$C_p$	$S_T^0 - S_{298}^0$	$H_T^0 - H_{298}^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_{298}^0$	$H_T^0 - H_{298}^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
298,16	34,51	0	0	35,26	0	0
300	34,66	0,21	63,6	35,34	0,22	65,0
310	35,47	1,36	414,4	35,74	1,38	420,4
320	36,20	2,50	772,8	36,10	2,52	779,7
330	36,88	3,63	1138	36,44	3,64	1142
340	37,51	4,74	1510	36,74	4,73	1508
350	38,08	5,83	1888	37,03	5,80	1877
360	38,62	6,91	2272	37,29	6,85	2249
370	39,12	7,98	2660	37,53	7,87	2623
380	39,59	9,03	3054	37,76	8,88	2999
390	40,03	10,06	3452	37,97	9,86	3378
400	40,44	11,08	3855	38,16	10,82	3759
410	40,83	12,08	4261	38,35	11,77	4141
420	41,19	13,07	4671	38,52	12,70	4526
430	41,54	14,04	5085	38,69	13,60	4912
440	41,87	15,00	5502	38,84	14,49	5299
450	42,18	15,95	5922	38,98	15,37	5688
460	42,47	16,88	6345	39,12	16,23	6079
470	42,75	17,79	6771	39,25	17,07	6471
480	43,02	18,70	7200	39,38	17,90	6864
490	43,28	19,59	7632	39,50	18,71	7258
500	43,53	20,46	8066	39,61	19,51	7654
510	43,77	21,33	8502	39,72	20,30	8051
520	43,99	22,18	8941	39,82	21,07	8448
530	44,21	23,02	9382	39,92	21,83	8847
540	44,43	23,85	9825	40,01	22,57	9247
550	44,63	24,67	10271	40,10	23,31	9647
560	44,83	25,47	10718	40,19	24,03	10049
570	45,02	26,27	11167	40,27	24,74	10049
580	45,21	27,05	11618	40,35	25,45	10854
590	45,39	27,83	12071	40,43	26,14	11258
600	45,56	28,59	12526	40,51	26,82	11663
610	45,73	29,34	12982	40,58	27,49	12068
620	45,90	30,09	13441	40,65	28,15	12474
630	46,06	30,82	13900	40,72	28,80	12881
640	46,22	31,55	14362	40,79	29,44	13289
650	46,37	32,27	14825	40,85	30,07	13697

Таблица 11.36. Теплоемкость  $C_p$ , энтропия ( $S_T^0 - S_{298}^0$ ) и энтальпия ( $H_T^0 - H_{298}^0$ ) монооксида титана  $Ti_{0,833}O_{0,906}$  ( $TiO_{1,087}$ ) в закаленном неупорядоченном и отожженном упорядоченном состояниях [125]

$T$ (К)	Неупорядоченное состояние			Упорядоченное состояние		
	$C_p$	$S_T^0 - S_{298}^0$	$H_T^0 - H_{298}^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_{298}^0$	$H_T^0 - H_{298}^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )
298,16	36,30	0	0	37,27	0	0
300	36,48	0,22	67,0	37,32	0,23	68,6
310	37,43	1,44	436,6	37,59	1,46	443,2
320	38,29	2,64	815,2	37,84	2,66	820,3
330	39,07	3,83	1202	38,08	3,82	1200
340	39,79	5,01	1596	38,30	4,96	1582
350	40,44	6,17	1998	38,51	6,08	1966
360	41,05	7,32	2405	38,71	7,16	2352
370	41,60	8,45	2818	38,90	8,23	2740
380	42,11	9,56	3237	39,08	9,27	3130
390	42,59	10,67	3661	39,25	10,28	3522
400	43,03	11,75	4089	39,42	11,28	3915
410	43,44	12,82	4521	39,58	12,26	4310
420	43,82	13,87	4957	39,73	13,21	4707
430	44,17	14,90	5397	39,88	14,15	5105
440	44,50	15,92	5841	40,02	15,07	5504
450	44,81	16,93	6287	40,16	15,97	5905
460	45,10	17,91	6737	40,29	16,85	6307
470	45,37	18,89	7189	40,42	17,72	6711
480	45,62	19,85	7644	40,55	18,57	7116
490	45,86	20,79	8101	40,67	19,41	7522
500	46,09	21,72	8561	40,80	20,23	7929
510	46,30	22,63	9023	40,91	21,04	8338
520	46,51	23,53	9487	41,03	21,84	8748
530	46,70	24,42	9953	41,14	22,62	9158
540	46,88	25,29	10421	41,25	23,39	9570
550	47,05	26,16	10891	41,36	24,15	9984
560	47,21	27,01	11362	41,47	24,89	10398
570	47,36	27,84	11835	41,58	25,63	10813
580	47,51	28,67	12309	41,68	26,35	11229
590	47,65	29,48	12785	41,79	27,07	11647
600	47,78	30,28	13262	41,89	27,77	12065
610	47,91	31,07	13741	41,99	28,46	12484
620	48,03	31,85	14221	42,09	29,15	12905
630	48, 15	32,62	14701	42,18	29,82	13326
640	48,26	33,38	15183	42,28	30,49	13748
650	48,36	34,13	15667	42,38	31,14	14172

Таблица 11.37. Теплоемкость  $C_p$ , энтропия ( $S_T^0 - S_{298}^0$ ) и энтальпия ( $H_T^0 - H_{298}^0$ ) монооксида титана  $Ti_{0,771}O_{0,973}$  ( $TiO_{1,262}$ ) в закаленном неупорядоченном и отожженном упорядоченном состояниях [125]

$T$ (K)	Неупорядоченное состояние			Упорядоченное состояние		
	$C_p$	$S_T^0 - S_{298}^0$	$H_T^0 - H_{298}^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_{298}^0$	$H_T^0 - H_{298}^0$
	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )	(Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )		(Дж·моль <sup>-1</sup> )
298,16	35,07	0	0	34,51	0	0
300	35,28	0,22	64,7	34,65	0,21	63,6
310	36,41	1,39	423,3	35,38	1,36	413,8
320	37,44	2,56	792,6	36,05	2,50	771,0
330	38,40	3,73	1172	36,68	3,61	1135
340	39,30	4,89	1560	37,26	4,72	1505
350	40,13	6,04	1958	37,81	5,81	1880
360	40,92	7,18	2363	38,32	6,88	2261
370	41,65	8,32	2776	38,80	7,94	2646
380	42,35	9,44	3196	39,25	8,98	3036
390	43,01	10,54	3623	39,68	10,01	3431
400	43,63	11,64	4056	40,08	11,01	3830
410	44,22	12,73	4495	40,47	12,01	4233
420	44,79	13,80	4940	40,83	12,98	4639
430	45,33	14,86	5391	41,19	13,95	5049
440	45,84	15,91	5847	41,52	14,90	5463
450	46,34	16,94	6308	41,84	15,84	5880
460	46,81	17,97	6773	41,84	16,76	6300
470	47,27	18,98	7244	42,45	17,67	6723
480	47,71	19,98	7719	42,74	18,57	7149
490	48,14	20,97	8198	43,01	19,45	7577
500	48,56	21,94	8681	43,28	20,32	8009
510	48,96	22,91	9169	43,54	21,18	8443
520	49,35	23,86	9661	43,79	22,03	8880
530	49,73	24,81	10156	44,04	22,87	9319
540	50,09	25,74	10655	44,28	23,69	9760
550	50,45	26,66	11158	44,51	24,51	10204
560	50,81	27,57	11664	44,74	25,31	10651
570	51,15	28,48	12174	44,96	26,10	11099
580	51,48	29,37	12687	45,18	26,89	11550
590	51,81	30,25	13204	45,39	27,66	12003
600	52,14	31,12	13723	45,60	28,43	12458
610	52,45	31,99	14246	45,80	29,18	12915
620	52,76	32,84	14772	46,00	29,93	13374
630	53,07	33,69	15301	46,20	30,67	13835
640	53,37	34,53	15834	46,40	31,40	14298
650	53,66	35,36	16369	46,59	32,12	14763



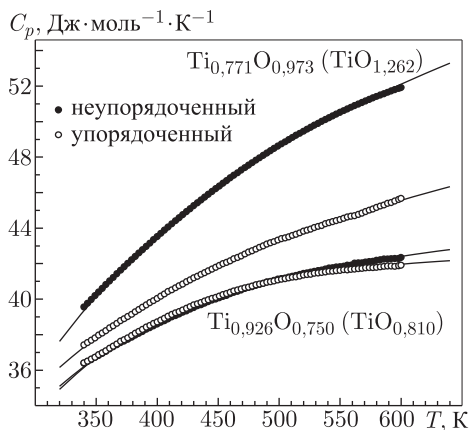


Рис. 11.81. Зависимости  $C_p(T)$  монооксидов  $\text{Ti}_{0.926}\text{O}_{0.750}$  ( $\text{TiO}_{0.810}$ ) и  $\text{Ti}_{0.771}\text{O}_{0.973}$  ( $\text{TiO}_{1.262}$ ) в закаленном неупорядоченном (●) и отожженном упорядоченном (○) состояниях (показана каждая пятая экспериментальная точка) [385, 386]. Сплошные линии — описание теплоемкости функцией  $C_p(T) = (x + z) \{C_D [\theta_D(T)/T] + \gamma T\}$  (11.102), где  $\theta_D(T) = \theta_D(0) + qT$  (параметры функции приведены в табл. 11.37)

Для теоретического описания теплоемкости  $C_p(T)$  монооксидов титана в изученном температурном интервале 340–600 К были использованы функции

$$C_p(T) = \frac{(x + z)}{2} \left[ C_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) + C_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right) \right], \quad (11.100)$$

$$C_p(T) = (x + z) \left\{ \frac{1}{2} \left[ C_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) + C_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right) \right] + \gamma T \right\} \quad (11.101)$$

и

$$C_p(T) = (x + z) \left[ C_D \left( \frac{\theta_D(T)}{T} \right) + \gamma T \right]. \quad (11.102)$$

В формулах (11.100)–(11.102)  $C_E$  и  $C_D$  — функции теплоемкости Эйнштейна (11.78) и Дебая (11.79),  $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B$  и  $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$  — характеристические температуры Эйнштейна и Дебая. Выполненный анализ показал, что экспериментальные результаты лучше всего описываются (см. рис. 11.81) функцией (11.102) с линейной температурной зависимостью температуры Дебая  $\theta_D(T) = \theta_D(0) + qT$  и дополнительным линейным слагаемым  $\gamma T$ . Численные значения параметров функции (11.102) для изученных монооксидов  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  приведены в табл. 11.38.

На рис. 11.82 показаны измеренные в работах [385, 386] зависимости  $C_p(T)$  неупорядоченного и упорядоченного монооксида  $\text{TiO}_{0.985}$  и температурные зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  монооксидов  $\text{TiO}_{0.99}$  [383] и  $\text{TiO}_{1.01}$  [384]. Видно, что результаты [385, 386] хорошо согласуются с данными [383]. Выполненный авторами [385] анализ показал, что зависимость теплоемкости  $C_p(T)$  монооксида  $\text{TiO}_{0.99}$  [383] в интервале 8–305 К с большой точностью описывается теоретической функцией (11.100), записанной в виде  $C_p(T) = [(1 + y)/2] \{C_D(\theta_D/T) + C_E(\theta_E/T)\}$ , с характеристическими температурами  $\theta_D = 439$  и  $\theta_E = 645$  К (найденные значения близки к температурам Дебая и Эйнштейна  $\theta_D = 437$  К и  $\theta_E = 653$  К, определенным ранее [380] для теплоемкости монооксида титана в температурном интервале 52–298 К). Экстраполяция этой функции в область температур до 650 К показала,

Таблица 11.38. Параметры модельной функции  $C_p(T) = (x + z) \times \{C_D[\theta_D(T)/T] + \gamma T\}$  (11.102), описывающей экспериментальную температурную зависимость теплоемкости монооксида титана  $TiO_y$  ( $Ti_xO_z$ ) в закаленном неупорядоченном (1) и отожженном упорядоченном (2) состояниях [385, 386]

Состав		Молекулярный вес М с учетом дефектности	Состояние	Параметры модельной функции $C_p(T)$		
номинальный $TiO_y$	с учетом дефектности $Ti_xO_z$			$\theta_D(T) = \theta_D(0) + qT$		$\gamma^{1)}$ (Дж · г · атом <sup>-1</sup> К <sup>-2</sup> )
				$\theta_D(0)(K)$	$q$	
$TiO_{0,810}$	$Ti_{0,926}O_{0,750}$	56,36	1	894,9	-0,742	$1,750 \cdot 10^{-3}$
$TiO_{0,810}$	$Ti_{0,926}O_{0,750}$	56,36	2	1075,4	-1,383	$0,513 \cdot 10^{-3}$
$TiO_{0,920}$	$Ti_{0,887}O_{0,816}$	55,54	1	922,4	-0,648	$2,144 \cdot 10^{-3}$
$TiO_{0,920}$	$Ti_{0,887}O_{0,816}$	55,54	2	553,4	0,282	$0,990 \cdot 10^{-3}$
$TiO_{0,985}$	$Ti_{0,868}O_{0,854}$	55,26	1	878,3	-0,514	$4,302 \cdot 10^{-3}$
$TiO_{0,985}$	$Ti_{0,868}O_{0,854}$	55,26	2	514,9	0,314	$0,324 \cdot 10^{-3}$
$TiO_{1,087}$	$Ti_{0,833}O_{0,906}$	54,39	1	1090,6	-1,410	$4,576 \cdot 10^{-3}$
$TiO_{1,087}$	$Ti_{0,833}O_{0,906}$	54,39	2	279,7	1,074	$3,108 \cdot 10^{-3}$
$TiO_{1,262}$	$Ti_{0,771}O_{0,973}$	52,50	1	1044,2	-0,664	$10,91 \cdot 10^{-3}$
$TiO_{1,262}$	$Ti_{0,771}O_{0,973}$	52,50	2	739,8	0,092	$5,610 \cdot 10^{-3}$

<sup>1)</sup>  $\gamma_{mol}$  [Дж · моль<sup>-1</sup> К<sup>-2</sup>] =  $(x + z)\gamma$ .

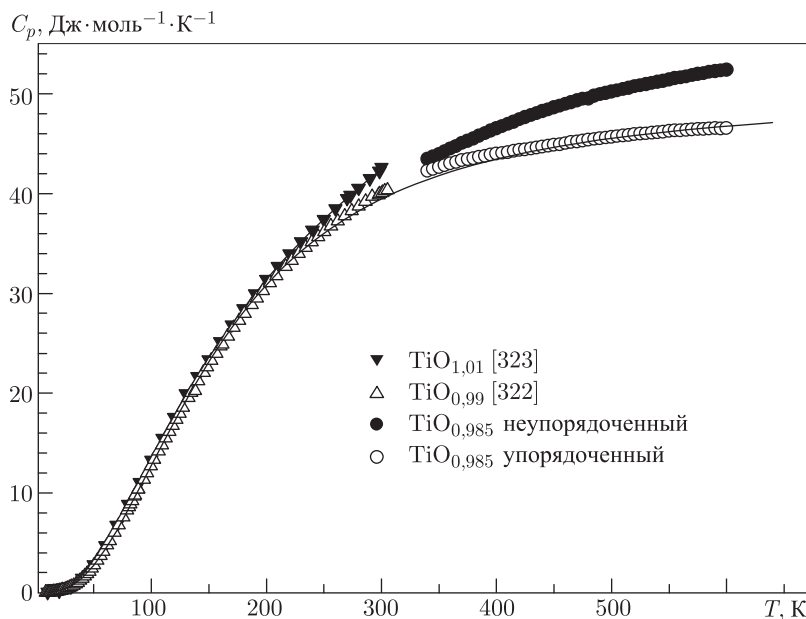


Рис. 11.82. Сравнение зависимостей  $C_p(T)$  закаленного неупорядоченного (●) и отожженного упорядоченного (○) монооксида  $TiO_{0,985}$  [385], и зависимостей  $C_p(T)$  монооксидов  $TiO_{0,99}$  (Δ) [383] и  $TiO_{1,01}$  (▼) [384]. Сплошная линия — аппроксимация зависимости  $C_p(T)$  [383] функцией  $C_p(T) = [(1 + y)/2] \{C_D(\theta_D/T) + C_E(\theta_E/T)\}$  (11.102) с  $\theta_D = 439$  и  $\theta_E = 645$  К. Зависимость  $C_p(T)$  отожженного упорядоченного монооксида  $TiO_{0,985}$  описывается этой же функцией с близкими значениями характеристических температур  $\theta_D = 415$  и  $\theta_E = 625$  К

что зависимость  $C_p(T)$  [383] совпадает с температурной зависимостью теплоемкости отожженного упорядоченного монооксида  $\text{TiO}_{0,985}$  (рис. 11.82). Это позволяет предположить, что измерения теплоемкости в работе [383] были проведены на образце  $\text{TiO}_{0,99}$ , содержащем упорядоченную фазу. Заметим, что экспериментальную зависимость  $C_p(T)$  отожженного упорядоченного монооксида  $\text{TiO}_{0,985}$  можно описать аналогичной функцией (11.100) с очень близкими значениями характеристических температур  $\theta_D = 415$  и  $\theta_E = 625$  К. Однако в изученном температурном интервале 340–600 К такое описание менее точно, чем описание формулой (11.102).

Линейное по температуре слагаемое  $\gamma T$  в формуле (11.102) может быть связано с поправкой  $(C_p - C_V)$ , которую нужно учитывать при аппроксимации экспериментальных данных, так как теоретически описывается теплоемкостью при постоянном объеме  $C_V$ , а экспериментально измеряется теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$  (см. п. 11.7.1 и формулу (11.88)). Иначе говоря,  $C_{\text{exp}} = C_p = C_V + 9\alpha^2 M T / d \chi_T = C_V + AT$ , где  $A = 9\alpha^2 M / \rho \chi_T$ ,  $\alpha$  — температурный коэффициент линейного расширения,  $M$  — молярная масса,  $d$  — плотность,  $\chi_T = 1/K$  — изотермическая сжимаемость ( $K$  — модуль всестороннего сжатия).

Согласно работе [389] коэффициент расширения  $\alpha$  монооксида  $\text{TiO}_{1,0}$  ( $\text{Ti}_{0,856}\text{O}_{0,856}$ ) равен  $6,67 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , по данным [390]  $\alpha = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{TiO}_{1,10}$ . При  $T = 297$  К монооксид  $\text{TiO}_{1,0}$  ( $\text{Ti}_{0,856}\text{O}_{0,856}$ ) имеет изотермическую сжимаемость  $\chi_T = 5,1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$  [391]; эта величина хорошо согласуется с  $K = 2,1 \cdot 10^{11} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$  [392]. Принимая значения  $\alpha = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $M = 55 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$  (с учетом дефектности),  $d = 5 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$  и  $\chi_T = 5,2 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$ , получим  $A_{\text{mol}} \approx 0,00085 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ K}^{-2}$  (или  $A \sim 0,0005 \text{ Дж} \cdot \text{г} \cdot \text{атом}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ). Значение  $A$  в общем случае на порядок меньше, чем коэффициент  $\gamma$  (см. табл. 11.36), поэтому линейный вклад  $\gamma T$  в теплоемкость  $\text{TiO}_y$  может быть обусловлен поправкой  $(C_p - C_V)$  только в малой части. С учетом этого более вероятно, что слагаемое  $\gamma T$  представляет собой электронный вклад в теплоемкость. Действительно, по данным [383] для  $\text{TiO}_{0,99}$  коэффициент  $\gamma = (2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ K}^{-2}$  или  $\sim 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{г} \cdot \text{атом}^{-1} \text{ K}^{-2}$  и по порядку величины согласуется с найденными значениями  $\gamma$  (табл. 11.38). Поэтому в первом приближении можно считать, что слагаемое  $\gamma T$  соответствует, в основном, электронному вкладу в теплоемкость.

На рис. 11.83 показаны зависимости коэффициента  $\gamma$  от состава монооксидов

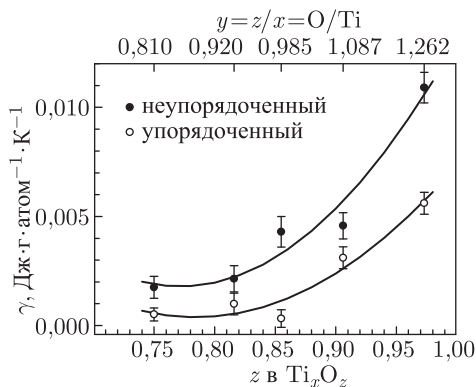


Рис. 11.83. Зависимость коэффициента  $\gamma$  от состава монооксида титана  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  ( $\text{TiO}_y$ ) в закаленном неупорядоченном (●) и отожженном упорядоченном (○) состояниях [385]. Аппроксимация экспериментальных данных показана сплошными линиями

в неупорядоченном и упорядоченном состояниях. С ростом содержания кислорода коэффициент  $\gamma$  увеличивается, а упорядочение уменьшает величину  $\gamma$ .

Таким образом, авторы работ [385, 386] впервые нашли зависимости теплоемкости, энтальпии и энтропии от состава монооксида титана  $\text{TiO}_y$ , обнаружили заметное влияние структурного состояния на величину теплоемкости и показали, что в интервале температур от 340 до 600 К теплоемкость хорошо описывается функцией, учитывающей дебаевский вклад и вклад электронной теплоемкости.

## § 11.8. Микротвердость

Нестехиометрические соединения внедрения, особенно карбиды и нитриды, по твердости уступают только алмазу. Благодаря своей высокой твердости они нашли широкое применение в производстве режущего инструмента и износостойких покрытий. Однако до сих пор не все факторы, влияющие на твердость этих соединений, исследованы достаточно тщательно.

Измерение твердости является самым распространенным и наиболее доступным методом контроля механических свойств.

Твердость характеризует сопротивление материала пластической деформации при вдавливании и, в основном, определяется пределом текучести  $\sigma_y$ . С одной стороны, твердость отражает энергию связей и особенности симметрии кристалла, а с другой стороны, она непосредственно зависит от микроструктуры (размер зерен, наличие дисперсионных выделений, концентрация дислокаций и т. д.). Микроструктура, в свою очередь, зависит от условий термической обработки или от деформационного воздействия. Таким образом, точное выявление факторов, приводящих к изменению твердости, является достаточно сложной задачей. Нестехиометрия и упорядочение, присущие обсуждаемым сильно нестехиометрическим соединениям, еще больше усложняют эту задачу.

В настоящее время в наибольшей степени изучена зависимость микротвердости от состава карбидов  $\text{MC}_y$ .

Изменение микротвердости  $H_V$  в областях гомогенности нестехиометрических карбидов  $\text{TiC}_y$ ,  $\text{ZrC}_y$ ,  $\text{HfC}_y$ ,  $\text{VC}_y$ ,  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$  со структурой  $B1$  показано на рис. 11.84. На этом рисунке представлены наиболее надежные литературные данные [145, 393] по  $H_V$  этих карбидов, а также результаты [24] по карбиду  $\text{TaC}_y$  и данные [394] по карбидам  $\text{TiC}_y$ ,  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$ . В работах Л. Рамквиста [145, 393] все измерения выполнены на однофазных образцах с минимальной пористостью, полученных тремя способами: газовая карбидизация металлических волокон диаметром  $\sim 0,25$  мм в метане  $\text{CH}_4$ ; горячее прессование порошков предварительно синтезированных карбидов; дуговая плавка таблеток, спрессованных из порошковых смесей металла и углерода.

Микротвердость карбидов переходных металлов IV группы достигает наибольшей величины для карбидов  $\text{M}^{(\text{IV})}\text{C}_{1,0}$  стехиометрического состава и снижается при уменьшении содержания углерода  $y$ . Микротвердость карбидов  $\text{NbC}_y$  и  $\text{TaC}_y$  при уменьшении содержания углерода сначала растет, достигает максимальной величины  $\sim 33$  ГПа для  $\text{NbC}_{0,77-0,79}$  и  $\sim 29$  ГПа для  $\text{TaC}_{0,81-0,84}$  и затем уменьшается до 26–28 ГПа на нижней границе области гомогенности кубической фазы (рис. 11.84). Карбид ванадия  $\text{VC}_y$  имеет максимальную микротвердость 29–31 ГПа на верхней границе области гомогенности, соответствующей карбиду  $\text{VC}_{0,875}$ ; при уменьшении содержания углерода в  $\text{VC}_y$  микротвердость уменьшается.

Среди карбидов в наибольшей степени изучена микротвердость карбида титана  $\text{TiC}_y$ . Он имеет одну из самых широких областей гомогенности среди всех известных

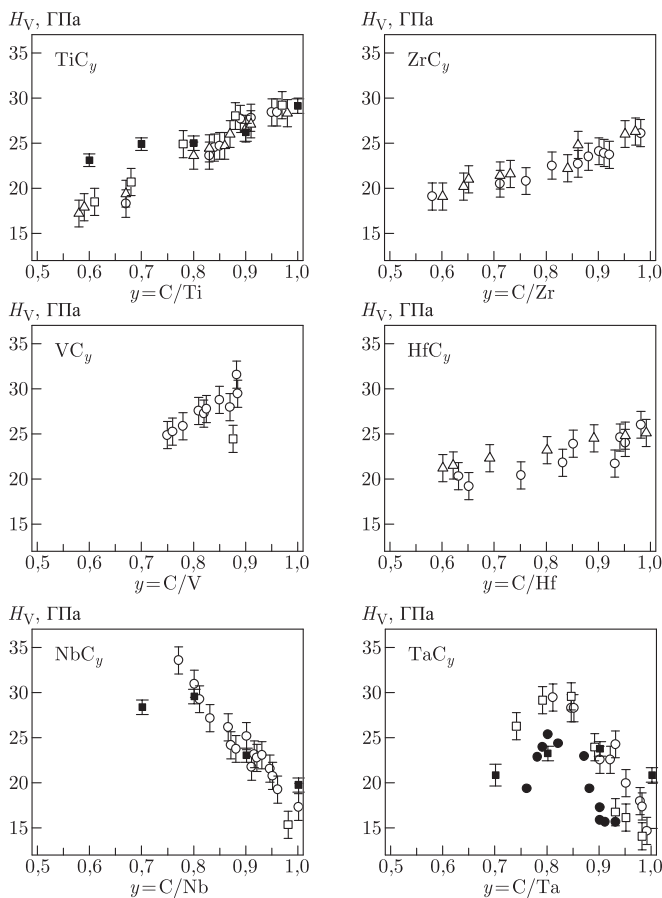


Рис. 11.84. Изменение микротвердости  $H_V$  ( $1 \text{ ГПа} = 101,9 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$ ) в областях гомогенности неупорядоченных кубических карбидов  $TiC_y$  [393, 394],  $ZrC_y$  и  $HfC_y$  [393],  $VC_y$  [145],  $NbC_y$  [145, 394],  $TaC_y$  [24, 145, 394]: (○), (△) и (□) — образцы, полученные в работах [145, 393] газовой карбидизацией металлических волокон в метане  $CH_4$ , дуговой плавкой и горячим прессованием, соответственно; (■) — образцы, полученные в работе [394] горячим прессованием; (●) — образцы  $TaC_y$ , полученные газовой карбидизацией волокон тантала [24]

соединений — от  $TiC_{0,48}$  до  $TiC_{1,00}$  и в зависимости от состава, условий синтеза и термообработки может находиться в неупорядоченном или упорядоченном состоянии. Механические свойства карбида титана  $TiC_y$  весьма существенно меняются в области гомогенности в зависимости от содержания углерода, однако имеющиеся в литературе экспериментальные данные часто неоднозначны и противоречивы. В особенности это относится к микротвердости, величина которой для карбида с одним и тем же содержанием углерода может отличаться, по данным разных авторов, в 1,5–2 раза. В литературе сведения по зависимости микротвердости  $H_V$  от состава карбида титана довольно многочисленны.

Авторы работы [395] измерили микротвердость  $H_V$  на образцах  $TiC_y$ , полученных твердофазным спеканием гидрида титана и углерода с добавлением 3 масс. % металлического никеля. Согласно работе [395] образцы  $TiC_y$  с  $y > 0,32$  были однофазными,

хотя по многочисленным экспериментальным данным область фазовой диаграммы системы Ti–C при  $y = C/Ti < 0,48$  является двухфазной. С ростом температуры область гомогенности  $TiC_y$  расширяется, но даже при  $T = 1000$  К в равновесных условиях нижней границе области гомогенности кубической фазы соответствует карбид  $TiC_{0,36}$  [47]. С учетом этого можно полагать, что микротвердость, измеренная [395] на образцах  $TiC_y$  с  $y < 0,50$ , относится к двухфазной области. Размер зерен, на которых измеряли микротвердость, не указан [395]; судя по методу синтеза (спекание с участием жидкой фазы Ni), размер зерен  $d$  был не менее 60–80 мкм.

Согласно работе [395] и последующим измерениям [27, 393, 394, 396–402] микротвердость карбида титана  $TiC_y$  растет с увеличением содержания углерода и достигает величины  $\sim (28,5 \pm 1,0)$  ГПа для стехиометрического карбида  $TiC_{1,00}$  (рис. 11.85). Представляют интерес результаты детального изучения микротвердости  $TiC_y$  [393].

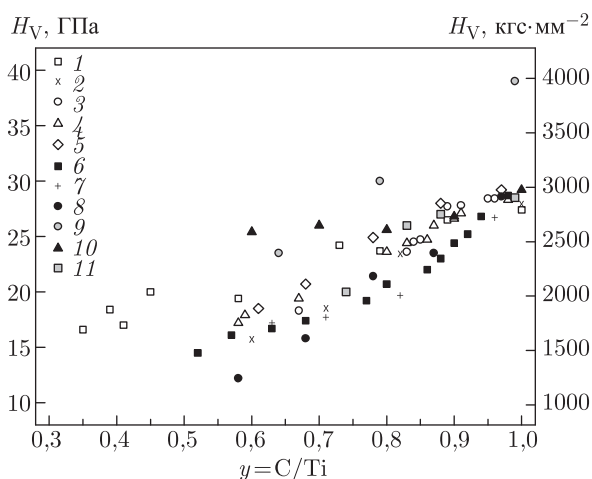


Рис. 11.85. Зависимость микротвердости  $H_V$  от состава карбида титана  $TiC_y$  по данным работ [27, 393, 395–401]: 1 — [395]; 2 — [396]; 3, 4 и 5 — микротвердость, измеренная в работе [393] на образцах  $TiC_y$ , полученных газовой карбидизацией титана в метане  $CH_4$ , дуговой плавкой и горячим прессованием, соответственно; 6 — [397]; 7 — [398]; 8 — [399]; 9 — [400]; 10 — [27]; 11 — [401]

В этой работе газовой карбидизацией металлических волокон титана в метане  $CH_4$ , горячим прессованием карбидных порошков и дуговой плавкой порошковых смесей титана и углерода были получены три серии тщательно аттестованных однофазных образцов  $TiC_y$  с  $0,575 \leq y \leq 0,980$ . Измерения  $H_V$  проводили при нагрузке 0,05 кг. Концентрационные зависимости микротвердости  $H_V(y)$  образцов  $TiC_y$ , полученных разными методами, практически совпадают (рис. 11.85). В работе [393] показано, что увеличение содержания примесей кислорода и азота в  $TiC_y$  от 0,02 до 0,3 и до 1,5 масс. % приводит к росту микротвердости на 3 и 5,5 ГПа, соответственно. Ранее рост  $H_V$  карбида титана при увеличении примеси кислорода был отмечен в работе [396].

Исследования [397, 402] микротвердости  $TiC_y$  ( $0,48 \leq y \leq 0,98$ ) были выполнены на образцах, полученных твердофазным спеканием титана и углерода, дуговой и зонной плавкой, осаждением из газовой фазы при взаимодействии  $TiCl_4$  с  $C_6H_5CH_3$  в водороде; нагрузка составляла от 0,06 до 0,35 кг. Образцы после синтеза не отжигали. Согласно работам [397, 402] микротвердость карбида  $TiC_y$  очень слабо

зависит от величины нагрузки и практически не зависит от метода получения; последнее совпадает с выводами Л. Рамквиста [393].

Наибольшие значения микротвердости  $TiC_y$  получены на монокристаллах  $TiC_{0,64}$ ,  $TiC_{0,79}$  и  $TiC_{0,99}$  [400]. В этой работе микротвердость измеряли на плоскости  $(100)_{B1}$  монокристаллов карбида титана при разных углах  $\alpha$  между диагональю индентора и направлением  $\langle 100 \rangle$  на плоскости измерения; нагрузка составляла 0,5 кг. На всех трех образцах наблюдалась полярная анизотропия твердости: минимумы  $H_V$  соответствовали углам  $\alpha = 0, \pi/4$  и  $\pi/2$ , а максимумы — углам  $\alpha$ , равным  $\sim \pi/8$  и  $\sim 3\pi/8$  (рис. 11.86). Анизотропия уменьшалась с ростом отклонения от стехиометрии: для

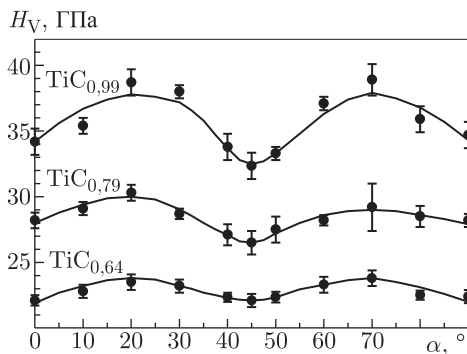


Рис. 11.86. Полярная анизотропия микротвердости  $H_V$ , измеренной на плоскости  $(100)_{B1}$  монокристаллов карбида титана  $TiC_{0,99}$ ,  $TiC_{0,79}$  и  $TiC_{0,64}$  [400] (по оси абсцисс отложен угол  $\alpha$  между диагональю индентора и направлением  $\langle 100 \rangle$  на плоскости измерения)

$TiC_{0,99}$  разность между максимальным и минимальным значениями  $H_V$  составляла 6,5 ГПа, для  $TiC_{0,79}$  — 3,3 ГПа, а для  $TiC_{0,64}$  — только 1,2 ГПа. Заметим, что кроме полярной существуют еще два основных типа анизотропии: ретикулярная (разная твердость граней кристалла, имеющих различную атомную плотность) и структурная (искажение формы отпечатка квадратного индентора вследствие резко выраженного различия в прочности межатомных связей в разных направлениях). Анизотропия твердости (как правило, ретикулярная) особенно заметна в низкосимметричных кристаллах. В нестехиометрических соединениях с высокосимметричной структурой  $B1$  проявляется в основном полярная анизотропия, связанная с изменением твердости данной кристаллографической плоскости в зависимости от ориентации индентора.

Измерения микротвердости грани  $(100)_{B1}$  монокристаллического карбида  $TiC_{0,94}$  (нагрузка 0,1 и 0,2 кг) показали, что в результате отжига этого карбида при температуре 2273 К в течение 2 часов его  $H_V$  увеличилась от  $(24,2 \pm 1,6)$  до  $(25,8 \pm 1,0)$  ГПа [403]. Рост микротвердости образцов  $TiC_{0,6}$ ,  $TiC_{0,7}$  и  $TiC_{0,8}$  на 1,2–1,7 ГПа в результате отжига при 1000 и 900 К в течение 15 часов при каждой температуре был отмечен также в работе [27]; образцы карбида были синтезированы твердофазным спеканием. Повышение микротвердости после отжига было объяснено [27] возможным упорядочением нестехиометрических карбидов титана и, как следствие этого, измельчением зерна. Авторы работы [404] изучали образцы карбида титана  $TiC_y$ , полученные дуговой плавкой и, в отличие от результатов [27, 403] обнаружили, что отжиг образцов  $TiC_y$  привел к понижению микротвердости на 1,5–5,5 ГПа. Для подтверждения своих результатов авторы работы [404] ссылаются на данные по микротвердости [402], ошибочно полагая, что в работе [402] измерения  $H_V$  выполнены на отожженных образцах  $TiC_y$ .



В работах [27, 393–397, 402, 404] отсутствуют сведения о размере зерен карбидной фазы, на которых проводили измерения  $H_V$ . Между тем значения микротвердости сравнимы лишь в том случае, если размер отпечатка меньше размера зерна; в ином случае на величину микротвердости оказывают влияние границы зерен и появляется зависимость  $H_V$  от размера зерна. Данные о размере зерен наряду с результатами измерений микротвердости карбида  $TiC_y$  приведены в работах [398, 399, 401]. В работе [398] образцы были получены горячим прессованием смесей карбида и гидрида титана при 3000–3200 К с последующим гомогенизирующим отжигом при 3100–3200 К в течение 2 часов. Высокая температура синтеза способствовала росту зерен, размер которых достигал 750 мкм для  $TiC_{0,63}$ ; с увеличением содержания углерода в  $TiC_y$  размер зерен уменьшался и для  $TiC_{0,96}$  составлял 110 мкм. В работе [399] образцы  $TiC_y$  получали спеканием готовых порошков карбида титана при температуре от 1600 К для  $TiC_{0,58}$  до 2200 К для  $TiC_{0,97}$ ; средний размер зерен был 14–20 мкм. В работе [401] все образцы карбида титана были получены твердофазным вакуумным спеканием в одинаковых условиях, размер зерен в них быстро уменьшался от  $\sim 65$  до 5 мкм при переходе от  $TiC_{0,74}$  к  $TiC_{0,99}$ . Из данных [401] ясно, что измерения  $H_V$  образцов  $TiC_{0,88}$  и  $TiC_{0,99}$  не могли быть выполнены на одном зерне, так как при использованной нагрузке 0,1 кг диагональ отпечатка была больше размера зерна.

Из выполненного анализа литературных данных следует, что причинами наблюдаемых различий в поведении микротвердости карбида титана являются наличие примесей; разное структурное состояние, обусловленное способом синтеза и последующими термообработками; различия в микроструктуре, связанные с размерами и границами зерен; разная величина нагрузки при измерении; анизотропия микротвердости. Заметим, что в большинстве экспериментальных исследований авторы вообще не учитывали, что структурное состояние изученного карбида могло быть разным — упорядоченным или неупорядоченным.

Влияние нестехиометрии на микротвердость неупорядоченного карбида титана  $TiC_y$  с учетом размера зерен карбидной фазы подробно изучено В. Н. Липатниковым, Л. В. Зуевой и А. И. Гусевым [405]. Образцы карбида титана  $TiC_y$  ( $0,50 \leq y \leq 1,00$ ) были синтезированы двумя методами: 1 — твердофазное спекание порошков  $TiC_{0,94}$ , газовой сажки и металлического титана при 2000 К в течение 6 часов в вакууме 0,0013 Па ( $10^{-5}$  мм рт.ст.) с промежуточным перетиранием продуктов после 3 часов спекания; 2 — горячее прессование порошковых смесей  $TiC_{0,98}$  и металлического титана в атмосфере высокочистого аргона (условия синтеза приведены в табл. 11.39). Синтезированные образцы дополнительно отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 4 часов при 1200 К и затем ампулы с образцами закаливали в воде для получения неупорядоченного состояния; скорость охлаждения при закалке составляла  $\sim 250 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Состав и содержание газовых примесей в образцах, изученных в работе [405], приведены в табл. 11.39; содержание металлических примесей не превышало 0,02 масс. %. Все закаленные образцы были гомогенны и содержали только неупорядоченную фазу  $TiC_y$  со структурой  $B1$ . Величина нагрузки при измерениях микротвердости составляла 0,05, 0,1, 0,3 и 1,0 кг. Для выявления границ зерен шлифы травили смесью ( $2HNO_3 + 6HF + 3H_2O$ ). Металлографическое исследование образцов карбида титана подтвердило их однофазность. Размер зерен определяли методом секущей.

Результаты [405] показывают, что при одинаковых условиях термообработки и синтеза размер зерен  $D$  карбида  $TiC_y$  растет с отклонением состава от стехиометрии (см. табл. 11.39). Рост зерен (собирательная рекристаллизация) происходит в результате химической диффузии, т. е. диффузионного процесса в химическом поле,

Таблица 11.39. Состав, условия синтеза (температура  $T$ , продолжительность  $t$ , давление прессования  $p$ ), пористость  $P$ , размер зерна  $D$  и период базисной решетки  $a_{B1}$  образцов неупорядоченного карбида титана  $TiC_y$  [405]

Карбид	* Способ синтеза	Условия синтеза			Состав, масс. %				$P$ (%)	$D$ (мкм)	$a_{B1}$ (нм)
		$T$ (K)	$t$ (час)	$p$ (МПа)	Ti	C связ	O	N			
$TiC_{0,50}$	1	2000	6,0	—	88,42	11,18	0,24	0,15	< 1	34	0,43017
$TiC_{0,52}$	2	1773	0,5	20	88,29	11,51	0,05	0,06	< 1	29	0,43057
$TiC_{0,54}$	2	1773	0,5	25	87,87	11,96	0,08	0,06	< 1	26	0,43068
$TiC_{0,55}$	1	2000	6,0	—	87,32	12,08	0,20	0,07	4,9	24	0,43072
$TiC_{0,58}$	2	1773	0,5	25	87,13	12,71	0,11	0,07	< 1	17	0,43105
$TiC_{0,59}$	1	2000	6,0	—	86,62	12,90	0,21	0,08	10,9	16	0,43114
$TiC_{0,62}$	2	1923	0,5	23	86,31	13,43	0,08	0,07	< 1	25	0,43152
$TiC_{0,63}$	1	2000	6,0	—	86,05	13,58	0,30	0,06	14,4	15	0,43160
$TiC_{0,68}$	1	2000	6,0	—	84,45	14,37	0,76	0,07	16,6	15	0,43174
$TiC_{0,68}$	2	2173	0,5	30	85,26	14,63	0,10	0,07	< 1	31	0,43198
$TiC_{0,69}$	1	2000	6,0	—	84,38	14,70	0,30	0,08	23,9	10	0,43183
$TiC_{0,81}$	1	2000	6,0	—	82,14	16,75	0,18	0,08	21,1	5	0,43248
$TiC_{0,83}$	1	2000	6,0	—	82,02	17,03	0,38	0,07	24,0	4	0,43260
$TiC_{0,83}$	2	2173	0,5	30	82,45	17,24	0,14	0,07	< 1	28	0,43254
$TiC_{0,85}$	2	2173	0,5	30	82,18	17,51	0,12	0,07	< 1	20	0,43260
$TiC_{0,90}$	1	2000	6,0	—	80,79	18,30	0,45	0,08	31,4	2	0,43256
** $TiC_{0,94}$	1	2000	6,0	—	79,68	18,84	0,31	0,07	32,3	< 2	0,43259
** $TiC_{0,97}$	1	2000	6,0	—	79,68	19,35	0,22	0,08	31,6	< 1	0,43265
$TiC_{0,98}$	2	2473	0,5	35	80,02	19,69	0,08	0,07	< 1	42	0,43258

\* 1 — твердофазное вакуумное спекание; 2 — горячее прессование;

\*\* концентрация свободного углерода в этих образцах не превышала 0,01масс. %, в остальных образцах свободного углерода не было

когда отсутствует градиент концентраций, но имеется отличный от нуля градиент химического потенциала. Разность химического потенциала между зернами разного размера обусловлена вкладом поверхностной энергии в общую энергию зерна. Относительная величина этого вклада тем больше, чем меньше размер зерна, поэтому при прочих равных условиях мелкие зерна обладают избыточной энергией по сравнению с крупными. Отсюда ясно, что термодинамической причиной самопроизвольного роста зерен в гомогенном поликристаллическом веществе является понижение общей энергии системы в этом процессе.

Для карбида  $\text{TiC}_y$  параметры самодиффузии титана не зависят от содержания углерода [406], тогда как коэффициент самодиффузии углерода растет при отклонении состава карбида титана от стехиометрии [407]. В карбидах диффузионно-контролируемые процессы определяются не столько парциальными коэффициентами самодиффузии компонентов, сколько эффективным коэффициентом диффузии. С учетом данных [406, 407] для карбида  $\text{TiC}_y$  эффективный коэффициент диффузии должен уменьшаться с увеличением содержания углерода, поэтому рост зерен, связанный с диффузией, должен быть наименьшим для стехиометрического карбида и наибольшим для карбида  $\text{TiC}_y$  вблизи нижней границы области гомогенности. Вместе с тем нужно иметь в виду, что рекристаллизация является более сложным процессом, чем диффузия и не сводится к последней. Характеристикой собирательной рекристаллизации является энергия активации  $Q$ . Согласно данным [408] изменение размера зерна  $D$  в процессе собирательной рекристаллизации спеченных пористых карбидов описывается выражением

$$D^3 - D_0^3 = kt \exp(-Q/RT), \quad (11.103)$$

где  $D_0$  — начальный размер зерна. Из (11.103) следует, что при прочих равных условиях размер зерна будет тем меньше, чем больше энергия активации. В области гомогенности карбида  $\text{TiC}_y$  величина  $Q$  меняется от 98 до 145–188 кДж·моль<sup>-1</sup> при переходе от  $\text{TiC}_{0,58-0,62}$  к  $\text{TiC}_{0,96-0,98}$  [409, 410], т. е. растет по мере приближения к стехиометрическому составу. Это означает, что рекристаллизация более интенсивно протекает в нестехиометрических карбидах, вследствие чего размер зерен в карбиде титана, спеченном в одинаковых условиях, тем больше, чем меньше содержание углерода. Это хорошо согласуется с экспериментальными результатами (см. табл. 11.39): например, размер зерен в образцах, полученных твердофазным спеканием, уменьшается от 34 мкм для  $\text{TiC}_{0,50}$  до  $D < 2$  мкм для  $\text{TiC}_{0,97}$ .

Результаты измерения микротвердости неупорядоченного карбида  $\text{TiC}_y$  ( $0,5 \leq y \leq 1,0$ ) [405] в пределах области гомогенности кубической фазы со структурой  $B1$  показаны на рис. 11.87. Общей тенденцией изменения микротвердости  $H_V$  является ее рост при увеличении содержания углерода в карбиде  $\text{TiC}_y$ . Причина этого — изменение электронного строения  $\text{TiC}_y$ : в карбидах переходных металлов IV группы при отклонении состава  $\text{MC}_y$  от стехиометрии плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  растет, а уровень Ферми смещается в направлении больших энергий в полосу М-М-взаимодействий [183, 283, 411]. Это означает ослабление ковалентной и усиление металлической составляющих комбинированной химической связи в  $\text{TiC}_y$ , что проявляется в снижении твердости, т. е. увеличении пластичности при уменьшении  $y$ . Однако наряду с общей тенденцией изменения  $H_V$  в зависимости от  $y$  имеются некоторые особенности.

Вблизи нижней границы области гомогенности  $\text{TiC}_y$  в интервале  $\text{TiC}_{0,50}$ – $\text{TiC}_{0,55}$  на спеченных и горячепрессованных образцах наблюдается резкий рост  $H_V$ . Далее при увеличении  $y$  происходит монотонный рост  $H_V$ , который прерывается некоторым провалом или плато в области  $\text{TiC}_{0,7}$ – $\text{TiC}_{0,9}$ . На спеченных образцах эта особенность  $H_V$  выражена более отчетливо, чем на горячепрессованных образцах. Аналогичную

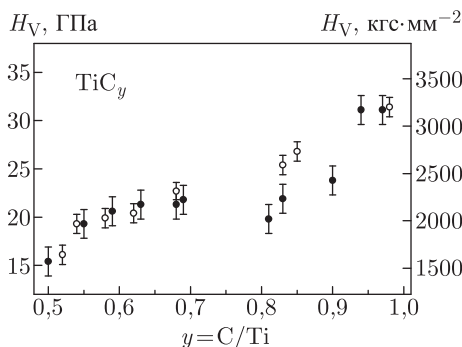


Рис. 11.87. Зависимость микротвердости  $H_V$  от состава образцов неупорядоченного карбида титана  $TiC_y$ , полученных твердофазным вакуумным спеканием (●) и горячим прессованием (○) [405]: величина нагрузки при измерениях 0,1 кг, время измерения 10 с

особенность  $H_V$  в этой же области составов  $TiC_y$  ранее наблюдали авторы [393, 395, 401] (см. рис. 11.85). В работах [395, 401], где состав образцов  $TiC_y$  менялся с шагом  $\Delta y = 0,1$ , эта особенность выражена менее отчетливо и имеет вид плато. В работе [393], где в интервале  $TiC_{0,77}-TiC_{0,88}$  измерена микротвердость десяти образцов  $TiC_y$  с шагом  $\Delta y \approx 0,01$  (см. рис. 11.84), виден такой же явный минимум  $H_V$ , как обнаруженный авторами [405] на спеченных образцах карбида титана (рис. 11.87). Причины наблюдаемой аномалии в поведении  $H_V(y)$  нестехиометрического карбида  $TiC_y$  обсуждены в работе [405].

Твердость характеризует сопротивление материала пластической деформации при вдавливании и связана с сопротивлением материала движению дислокаций. При измерении  $H_V$  микропластичность локализуется в области отпечатка индентора и проявляется в виде линий скольжения. Исследования линий скольжения и дислокационных фигур травления [412, 413] карбида титана показали, что при температуре выше  $\sim 900$  К основной системой скольжения является  $\{111\}\langle 110\rangle$ , т.е. пластическая деформация по плоскостям  $\{111\}$  в направлении  $\langle 110\rangle$  (рис. 11.88 а).

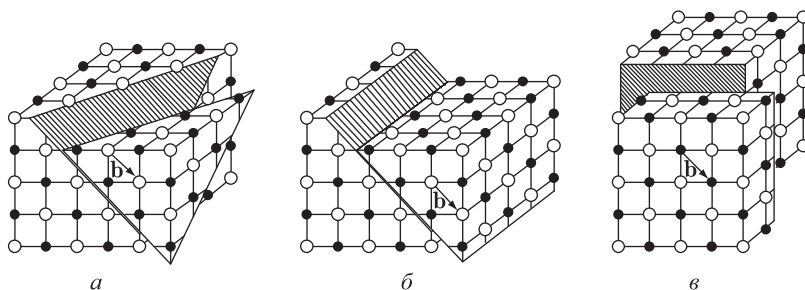


Рис. 11.88. Системы скольжения в неупорядоченном карбиде титана  $TiC_y$  с базисной структурой типа B1: а — система скольжения  $\{111\}\langle 110\rangle$ , играющая основную роль в пластической деформации при высоких ( $> 900$  К) температурах; б — система скольжения  $\{110\}\langle 110\rangle$ , вклад которой в пластическую деформацию практически не зависит от состава карбида  $TiC_y$ ; в — система скольжения  $\{100\}\langle 110\rangle$ , требующая наиболее высоких напряжений для своего инициирования;  $b = \langle 110\rangle$  — вектор, показывающий направление скольжения по плоскостям с наибольшей ретикулярной плотностью атомов

При температуре ниже 870 К в  $\text{TiC}_y$  была обнаружена также система скольжения  $\{110\}\langle 110 \rangle$  (рис. 11.88 б) [414–416]. В работе [415] отмечено, что в  $\text{TiC}_y$  система скольжения  $\{111\}\langle 110 \rangle$  при температуре  $\sim 300$  К выражена менее отчетливо, хотя при  $T > 900$  К она является преобладающей. Изучение микропластичности монокристаллов  $\text{TiC}_{0,64}$ ,  $\text{TiC}_{0,79}$  и  $\text{TiC}_{0,99}$  [400] методами микротвердости и электронной микроскопии показало, что при комнатной температуре движение дислокаций происходит по системам скольжения  $\{110\}\langle 110 \rangle$  (рис. 11.88 б) и  $\{100\}\langle 110 \rangle$  (рис. 11.88 в), а при высокой температуре деформация осуществляется, в основном, по системе  $\{111\}\langle 110 \rangle$ .

Напряжения, необходимые для того, чтобы вызвать скольжение по системам  $\{111\}\langle 110 \rangle$  и  $\{110\}\langle 110 \rangle$ , примерно одинаковы по величине; наименее предпочтительной является система скольжения  $\{100\}\langle 110 \rangle$ , требующая наиболее высоких напряжений.

В ранних исследованиях предполагалось, что в карбидах отклонение от стехиометрии не влияет на систему скольжения, однако в работе [400] экспериментально установлено, что это не так. Согласно данным [400] в карбиде  $\text{TiC}_y$  уменьшение  $y$  приводит к увеличению пластической деформации, повышению роли системы скольжения  $\{111\}\langle 110 \rangle$  и уменьшению роли системы скольжения  $\{100\}\langle 110 \rangle$ . Относительная важность системы скольжения  $\{110\}\langle 110 \rangle$  в пластической деформации  $\text{TiC}_y$  сохраняется постоянной при различных содержаниях углерода. В работе [400] были изучены образцы  $\text{TiC}_y$  всего трех составов ( $y = 0,64, 0,79$  и  $0,99$ ), поэтому обнаружить аномалию пластической деформации при  $0,8 < y < 0,9$  было невозможно.

По-видимому, наблюдавшееся ранее и отмеченное авторами [405] аномальное снижение микротвердости и, соответственно, увеличение пластической деформации  $\text{TiC}_y$  при  $0,8 < y < 0,9$  является следствием преобладания в этой области  $y$  системы скольжения  $\{111\}\langle 110 \rangle$  при постоянном вкладе системы  $\{110\}\langle 110 \rangle$ . Такое преобладание возможно, если появляются дополнительные М–М-взаимодействия. Их появление является следствием возникновения локального пика плотности электронных состояний, расположенного ниже энергии Ферми в электронном энергетическом спектре  $\text{TiC}_y$  при  $0,8 \leq y < 0,9$ . Локальный вакансионный пик плотности состояний экспериментально обнаружен в электронных спектрах таких нестехиометрических соединений как  $\text{TiN}_y$ ,  $\text{ZrN}_y$ ,  $\text{NbC}_y$  [58, 417–419]; существование его подтверждено теоретическими расчетами [57, 339, 420, 421]. Самосогласованный расчет зонной структуры нестехиометрического карбида титана  $\text{TiC}_{0,75}$  ( $\text{Ti}_4\text{C}_3$ ) и стехиометрического карбида  $\text{TiC}_{1,00}$  [250, 284], выполненный методом присоединенных плоских волн (ППВ), показал, что наличие структурных вакансий приводит к появлению даже не одного, а двух локальных вакансионных пиков плотности состояний — на 0,4 эВ ниже и на 0,8 эВ выше энергии Ферми  $E_F$  (рис. 11.89). В связи с ограниченными возможностями метода ППВ в описании дефектных кристаллов расчет [250] выполнен для гипотетической упорядоченной структуры  $\text{TiC}_{0,75}$  ( $\text{Ti}_4\text{C}_3$ ), однако это не влияет на основной вывод о том, что отклонение состава карбида  $\text{TiC}_y$  от стехиометрии сопровождается появлением в его электронном спектре локальных вакансионных пиков и дополнительных М–М-взаимодействий [250, 284, 421].

Таким образом, результаты работы [405] в совокупности с литературными экспериментальными и теоретическими данными позволяют утверждать следующее. Наблюдаемый минимум микротвердости неупорядоченного карбида титана  $\text{TiC}_y$  при  $0,8 \leq y < 0,9$  является непосредственным следствием того, что в этой области составов пластическая деформация осуществляется с преимущественным участием системы скольжения  $\{111\}\langle 110 \rangle$ . Преобладание в области составов  $\text{TiC}_{0,8}$ – $\text{TiC}_{0,9}$  системы скольжения  $\{111\}\langle 110 \rangle$  над другими обусловлено относительным возрастанием вклада М–М-взаимодействий по сравнению с ковалентными М–С-взаимодействиями

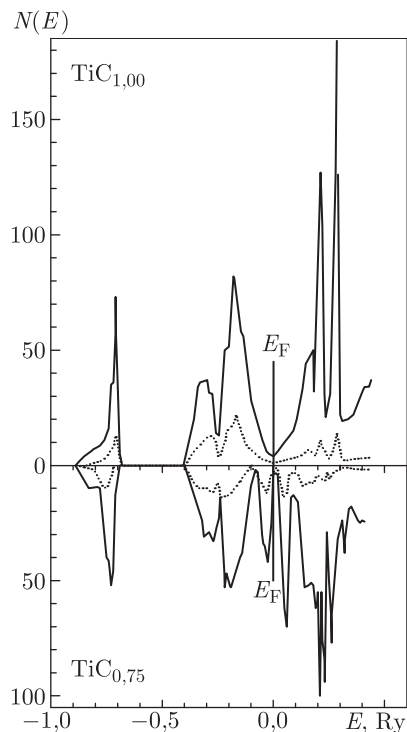


Рис. 11.89. Плотность электронных состояний  $N(E)$  для стехиометрического карбида титана  $\text{TiC}_{1,00}$  и нестехиометрического карбида  $\text{TiC}_{0,75}$  (плотность состояний  $N(E)$  приведена как число состояний, приходящееся на энергию величиной один Ридберг и на кубическую элементарную ячейку) [250]: кривые плотности совмещены по дну  $2s$ -полосы; за 0 энергии выбран уровень Ферми  $E_F$  карбида  $\text{TiC}_{0,75}$ ; сплошная линия — полная плотность электронных состояний, пунктир — плотность состояний, обусловленная электронами атомов углерода

вследствие возникновения в электронном спектре  $\text{TiC}_y$  локальных вакансионных пиков.

Длительное время в литературе отсутствовали какие-либо сведения о влиянии упорядочения на микротвердость нестехиометрического карбида  $\text{TiC}_y$ . Впервые различие микротвердости закаленных и отожженных образцов  $\text{TiC}_y$ , содержащих от 33 до 43 ат.% углерода, обнаружили авторы работы [404]. Они установили, что отжиг образцов  $\text{TiC}_y$  ( $0,50 \leq y < 0,75$ ) при понижении температуры от 1873 до 973 К в течение 100 часов приводит к образованию кубической упорядоченной фазы типа  $\text{Ti}_2\text{C}$  и сопровождается понижением микротвердости на 1,5–5,5 ГПа. По мнению авторов работы [404], наблюдаемая дифракционная картина упорядоченного карбида титана эквивалентна дифракции от совокупности упорядоченных монокристаллов с моноклинной симметрией, но это предположение не получило подтверждения в последующих исследованиях. Понижение микротвердости и трещиностойкости  $\text{TiC}_y$  при переходе из неупорядоченного состояния в упорядоченное было отмечено в работе [423]. Результаты работы [27], в отличие от результатов [404, 423], показывают, что упорядочение карбидов  $\text{TiC}_y$  ( $y = 0,6; 0,7; 0,8$ ) в результате их отжига при температуре ниже 1000 К сопровождается небольшим ростом микротвердости.

Изменение размеров зерен в процессе отжига карбида  $\text{TiC}_y$  авторы работ [27, 404, 423] не контролировали.

Влияние перехода из неупорядоченного состояния в упорядоченное на микроструктуру и микротвердость нестехиометрического карбида титана  $\text{TiC}_y$  ( $0,5 \leq y \leq 0,97$ ) изучено в работе [424]. Образцы карбида  $\text{TiC}_y$  с разным содержанием углерода были синтезированы методом твердофазного спекания порошков  $\text{TiC}_{0,94}$ , газовой сажи и металлического титана при 2000 К в течение 6 часов в вакууме 0,0013 Па ( $10^{-5}$  мм. рт. ст.). Синтезированные образцы дополнительно отжигали в течение 4 часов при 1200 К и затем закаливали для получения неупорядоченного состояния. Закаленные образцы содержали только неупорядоченную фазу  $\text{TiC}_y$  со структурой B1. Микротвердость неупорядоченных и упорядоченных образцов карбида титана измеряли при нагрузке 0,1 кг в течение 10 с. Неупорядоченные образцы после измерения микротвердости были подвергнуты длительному отжигу для достижения упорядоченного состояния. Отжиг проводили в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 278 час с понижением температуры от 1073 К до 923 К и затем в течение 167 час при температуре 873 К.

Рентгеновский анализ отожженных образцов  $\text{TiC}_{0,50}$ ,  $\text{TiC}_{0,55}$ ,  $\text{TiC}_{0,59}$  обнаружил появление сверхструктурных отражений, соответствующих кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) и тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) упорядоченным структурам типа  $\text{Ti}_2\text{C}$ . Кроме того, на рентгенограмме карбида титана  $\text{TiC}_{0,50}$  присутствовали линии титана. На рентгенограммах карбидов  $\text{TiC}_{0,63}$  и  $\text{TiC}_{0,68}$  помимо линий упорядоченной фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$  наблюдались также отражения, соответствующие упорядоченной фазе  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  с ромбической (пр. гр.  $C222_1$ ) симметрией.

Микроскопическое исследование карбида  $\text{TiC}_{0,50}$  подтвердило появление упорядоченной кубической фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$  и показало, что ее домены образуются на границах карбидных зерен; в результате отжига размер зерен карбида  $\text{TiC}_{0,50}$  увеличился почти в полтора раза от  $\sim 26$  до  $\sim 35$  мкм (табл. 11.40).

Таблица 11.40. Изменение размера зерен  $D$  нестехиометрического карбида титана  $\text{TiC}_y$  в результате отжига [424]

Состав	Размер зерен $D$ (мкм)	
	до отжига	после отжига
$\text{TiC}_{0,50}$	26	35
$\text{TiC}_{0,55}$	24	38
$\text{TiC}_{0,59}$	16	35
$\text{TiC}_{0,63}$	15	29
$\text{TiC}_{0,68}$	15	28
$\text{TiC}_{0,69}$	10	18
$\text{TiC}_{0,81}$	5	14
$\text{TiC}_{0,83}$	4	10
$\text{TiC}_{0,90}$	2	7
$\text{TiC}_{0,94}$	2	6
$\text{TiC}_{0,97}$	1	4

Металлографический анализ образцов закаленного и отожженного карбида титана  $\text{TiC}_{0,55}$  также обнаружил увеличение размера зерен после отжига. На отдельных зернах отожженного образца наблюдаются пластинчатые выделения второй фазы с другой, по сравнению с исходной неупорядоченной фазой, симметрией. Домены упорядоченной фазы имеют пластинчатую и призматическую форму, характерную



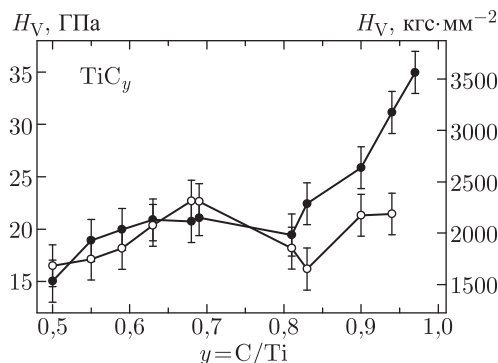


Рис. 11.90. Зависимость микротвердости  $H_V$  от состава неупорядоченного (●) и упорядоченного (○) карбида титана  $TiC_y$  [424]

для кристаллов тригональной сингонии, и, в отличие от неупорядоченной кубической фазы, обладают интерференционной окраской, т. е. анизотропны. Согласно работе [424], упорядоченная фаза в карбиде  $TiC_{0,55}$  является тригональной.

В целом изучение микроструктуры показало, что фазовые превращения беспорядок–порядок в нестехиометрическом карбиде титана  $TiC_y$  ( $y < 0,7$ ) начинаются на границах и поверхности зерен неупорядоченного карбида и со временем распространяется вглубь кристаллитов.

По мнению авторов [424], наблюдаемые после отжига изменения микроструктуры образцов карбида титана являются следствием возникновения в них упорядоченных фаз: кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) фазы  $Ti_2C$  в карбиде  $TiC_{0,50}$ , тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) фазы  $Ti_2C$  в карбиде  $TiC_{0,55}$  и ромбической (пр. гр.  $C222_1$ ) фазы  $Ti_3C_2$  в карбиде  $TiC_{0,63-0,68}$ .

Результаты измерения микротвердости  $H_V$  закаленных неупорядоченных и отожженных упорядоченных образцов  $TiC_y$  [424] представлены на рис. 11.90. С увеличением содержания углерода от  $y = 0,5$  до  $y \approx 0,7$  микротвердость закаленных и отожженных образцов  $TiC_y$  повышается, при  $0,80 < y < 0,85$  наблюдается локальный минимум  $H_V$ , а затем микротвердость снова растет. В области составов  $0,5 \leq y \leq 0,7$  концентрационные зависимости микротвердости  $H_V(y)$  неупорядоченных и упорядоченных образцов  $TiC_y$  совпадают в пределах ошибки измерения. При  $y > 0,8$  зависимость  $H_V(y)$  отожженных образцов  $TiC_y$  расположена ниже аналогичной зависимости для закаленных образцов.

Такое поведение микротвердости можно объяснить следующим образом. В результате длительного отжига наиболее заметное относительное увеличение размера зерен в 2,5–3,5 раза произошло в карбидах  $TiC_y$  с достаточно высоким ( $y > 0,8$ ) содержанием углерода (см. табл. 11.40). Исследование кристаллической структуры не обнаружило образования в этой области составов  $TiC_y$  каких-либо упорядоченных фаз. Следовательно, меньшая величина микротвердости отожженных карбидов  $TiC_y$  ( $y > 0,8$ ) непосредственно обусловлена увеличением размеров кристаллитов. Действительно, снижение микротвердости при увеличении размеров зерен наблюдается на самых различных веществах — от металлов до оксидов, карбидов и других соединений; особенно отчетливо эффект размера зерен проявляется на нанокристаллических веществах и материалах [52, 277, 425, 426]. В области  $TiC_{0,50}$ – $TiC_{0,70}$  размер зерен в результате отжига также вырос, но явного понижения микротвердости отожженных образцов  $TiC_{0,50}$ – $TiC_{0,70}$  по сравнению с закаленными не наблюдается.

(рис. 11.90). Дифракционные и микроскопические исследования показали, что в этой области составов карбида титана происходит упорядочение. В результате упорядочения в зернах базисной фазы образуются домены упорядоченной фазы размером менее 1 мкм. Можно полагать, что рост зерен базисной фазы, с одной стороны, и упорядочение, приводящее к появлению в зернах базисной фазы малых по размеру доменов упорядоченной фазы, с другой стороны, взаимно компенсируют свое влияние на микротвердость. Это означает, что переход из неупорядоченного состояния в упорядоченное приводит к повышению микротвердости. Такое заключение согласуется с результатами [27, 427], согласно которым отжиг и обусловленное им упорядочение приводят к некоторому росту микротвердости нестехиометрических карбидов титана и ниобия.

Таким образом, низкотемпературный отжиг сопровождается ростом зерен во всей области гомогенности карбида титана и образованием упорядоченных фаз в карбиде  $\text{TiC}_y$  с  $y < 0,7$ . Рост зерен приводит к снижению микротвердости, а упорядочение — к ее повышению. В отожженных карбидах  $\text{TiC}_{0,50}$ – $\text{TiC}_{0,70}$  эти эффекты взаимно компенсируют друг друга, поэтому микротвердость закаленных неупорядоченных и отожженных упорядоченных карбидов титана  $\text{TiC}_y$  ( $y < 0,7$ ) совпадает в пределах ошибок измерений. В той области составов карбида титана  $\text{TiC}_y$ , где упорядочение отсутствует (при  $y > 0,8$ ), отжиг приводит только к снижению микротвердости вследствие роста зерен. В целом микротвердость карбида  $\text{TiC}_y$  понижается с ростом зерен в результате отжига; рост микротвердости наблюдается при увеличении содержания углерода и при переходе из неупорядоченного состояния в упорядоченное. К сожалению, в работе [424] отсутствуют сведения о размере доменов упорядоченных фаз и об изменении этих размеров в зависимости от продолжительности отжига. Наличие таких данных весьма полезно для правильной интерпретации экспериментальных результатов по изменению микротвердости нестехиометрических соединений в результате отжига и упорядочения.

Изменение микротвердости неупорядоченного карбида титана  $\text{TiC}_{0,59}$  после длительного 140-часового отжига при температуре 970 К (рис. 11.91) зафиксировали

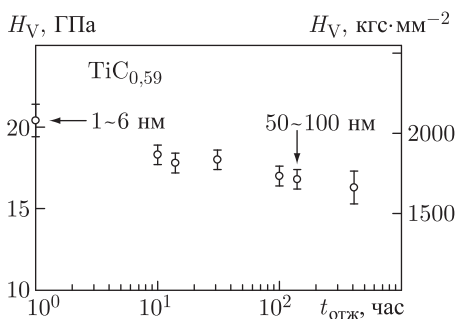


Рис. 11.91. Зависимость микротвердости  $H_V$  карбида титана  $\text{TiC}_{0,59}$  от продолжительности  $t$  отжига при температуре 970 К [29]: стрелки указывают размер доменов, соответствующий продолжительности отжига

авторы работы [29]. Отжиг привел к образованию тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) упорядоченной фазы  $\text{Ti}_2\text{C}$  и одновременно сопровождался ростом ее доменов от 1–6 до 50–100 нм. Микротвердость карбида  $\text{TiC}_{0,59}$  до отжига составляла  $(20,4 \pm 1,0)$  ГПа, а после отжига понизилась до  $(16,8 \pm 0,6)$  ГПа. Интересно отметить, что в работе [424] микротвердость карбида  $\text{TiC}_{0,59}$  после отжига тоже уменьшается от  $(20,4 \pm 2,0)$

до  $(18,2 \pm 2,0)$  ГПа (см. рис. 11.90) при одновременном росте размера зерен базисной фазы в 2 раза. В работе [29] нет сведений о размере зерен базисной фазы, но домены упорядоченной фазы в результате отжига выросли в 10–20 раз, поэтому изменение микротвердости  $\Delta H_V$  карбида  $\text{TiC}_{0,59}$  [29] больше, чем величина  $\Delta H_V$ , наблюдаемая [424].

Влияние размера доменов упорядоченной фазы  $\text{V}_6\text{C}_5$  на твердость упорядоченного карбида ванадия  $\text{VC}_{0,84}$  изучили авторы работы [428]. Монокристаллические образцы были получены методом зонной плавки. Температура перехода беспорядок–порядок  $\text{VC}_y\text{--V}_6\text{C}_5$  составляет 1520–1570 К. Упорядоченные образцы, отличающиеся размером доменов упорядоченной фазы, получали закалкой монокристаллов от температуры  $T \geq T_{\text{tr}}$  до 870 К со скоростью охлаждения  $225 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$  или от  $T > T_{\text{tr}}$  до 1370 К со скоростями охлаждения 0,8, 9,5 и  $62,5 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ . Затем образцы медленно отжигали, понижая температуру до 300 К со скоростью  $4 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ . Электронная микроскопия показала, что в неупорядоченной базисной решетке карбида ванадия растут домены упорядоченной фазы  $\text{V}_6\text{C}_5$ . Размер доменов в образцах, закаленных со скоростями 225, 62,5, 9,5 и  $0,8 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ , оказался равен 0,3, 2,0, 4,5 и 7,5 мкм, соответственно. Микротвердость этих образцов равна  $(25,0 \pm 0,3)$ ,  $(22,9 \pm 0,4)$ ,  $(22,1 \pm 0,5)$  и  $(21,9 \pm 0,5)$  ГПа. Согласно работе [428], увеличение размера  $D$  доменов упорядоченной фазы сопровождается уменьшением микротвердости  $H_V$  в соответствии с законом Холла–Петча  $H_V \approx H_0 + kD^{-1/2}$ . Величина микротвердости, измеренной на образце полностью упорядоченного карбида с размером зерен около 17 мкм, равна 23,6 ГПа и больше, чем  $H_V$  неупорядоченного карбида. Максимальная микротвердость полностью упорядоченного карбида  $\text{VC}_{0,84}$  достигается, когда размер доменов упорядоченной фазы  $\text{V}_6\text{C}_5$  равен примерно 6 нм. Согласно работе [428], как упорядочение, так и уменьшение размера доменов упорядоченной фазы увеличивают микротвердость, однако изменение размера доменов влияет на микротвердость сильнее.

Рост микротвердости нестехиометрического карбида ванадия  $\text{VC}_y$  вследствие упорядочения обнаружен в работах [22, 23]. Образцы карбидов  $\text{VC}_{0,66}$ ,  $\text{VC}_{0,79}$ ,  $\text{VC}_{0,83}$  и  $\text{VC}_{0,87}$  были синтезированы горячим прессованием. Для получения неупорядоченного состояния синтезированные образцы закаливали. Упорядоченные карбиды получали длительным отжигом синтезированных образцов при температуре от 900 до 700 К. Образование упорядоченных фаз в результате отжига подтверждено результатами дифракционных исследований. Измерения [22, 23] показали, что отожженные упорядоченные образцы  $\text{VC}_y$  имеют более высокую микротвердость по сравнению с закаленными неупорядоченными карбидами. Наибольшее повышение микротвердости от 25,9 до 30,5 ГПа наблюдается для карбида  $\text{VC}_{0,87}$ , при упорядочении которого образуется фаза  $\text{V}_8\text{C}_7$  (рис. 11.92).

В 1999 году впервые удалось получить наноструктурированный порошок карбида ванадия  $\text{VC}_{0,875}$  [48, 49]. Для создания наноструктуры был использован такой эффект как скачкообразное увеличение периода базисной решетки нестехиометрического карбида ванадия  $\text{VC}_{0,875}$  на 0,0004 нм при упорядочении (см. п. 11.1). Наночастицы порошка представляют собой сильно изогнутые пластинки-диски диаметром от 400 до 600 нм и толщиной 15–20 нм. Внутренняя часть наночастиц представляет собой упорядоченный карбид  $\text{V}_8\text{C}_7$  с высокой степенью дальнего порядка. Нанокристаллический порошок карбида ванадия был спресован холодным способом при давлении 10 МПа и затем спечен в вакууме  $10^{-3}$  Па при температуре от 400 до 2000 К с шагом 100 К и выдержкой при каждой температуре 2 часа. На спеченном образце после шлифования была измерена микротвердость по Виккерсу. Измерения проводили при нагрузке 200 и 500 г и времени нагружения 10 с. В пределах точности измерений зависимости микротвердости от величины нагрузки не обнаружено. Микротвердость  $H_V$  составила 60–80 ГПа, что в 2–3 раза превышает микротвердость крупнокристал-

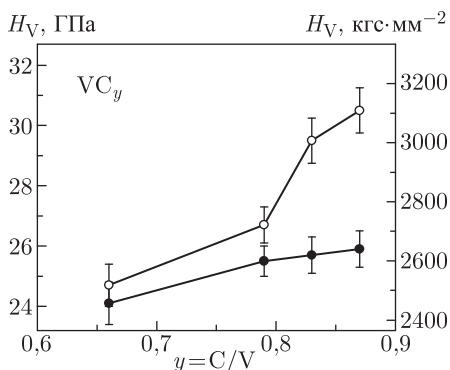


Рис. 11.92. Микротвердость  $H_V$  нестехиометрического карбида ванадия  $VC_y$  в неупорядоченном (●) и упорядоченном (○) состояниях [23]

лического неупорядоченного карбида ванадия (29 ГПа при нагрузке 0,1 и 0,2 кгс) [145] и приближается к микротвердости алмаза. Известно, что при 300 К микротвердость наноматериалов в 2–7 раз выше, чем  $H_V$  обычного поликристаллического материала [277, 425, 426]. По мнению авторов [48], существенно более высокая микротвердость образца карбида  $VC_{0,875}$ , полученного из нанопорошка, может быть объяснена законом Холла-Петча, т. е. обусловлена уменьшением размера зерен. Если учесть результаты [428], то можно полагать, что в рост микротвердости нанокристаллического карбида  $VC_{0,875}$  вносит вклад также упорядочение. В целом, образование упорядоченной наноструктуры в карбиде ванадия  $VC_{0,875}$  приводит к росту его микротвердости в 2–3 раза.

Подтверждением влияния упорядочения на механические свойства нестехиометрического кубического карбида ванадия  $VC_y$  могут служить температурно-концентрационные зависимости критического напряжения сдвига (скалывающего напряжения)  $\tau_{кр}$  [429, 430]. Как видно из рис. 11.93, при температуре от 1473 до 1773 К концентрационные зависимости  $\tau_{кр}(y)$  карбида ванадия  $VC_y$  имеют максимум вблизи карбида  $VC_{0,83}$ , причем величина максимума увеличивается при понижении температуры. Температура структурного фазового превращения беспорядок–порядок  $VC_{0,83}$ – $V_6C_5$  составляет 1389 К [278], 1442 К [12] или 1461 К [163], т. е.  $\sim 1400$  К. С учетом этого можно полагать, что наличие максимума на зависимости  $\tau_{кр}(y)$  карбида  $VC_y$  при  $y = 0,83$  и рост абсолютной величины максимального критического напряжения сдвига при понижении температуры могут быть обусловлены формированием в карбиде  $VC_{0,83}$  ближнего порядка, предшествующего появлению упорядоченной фазы  $V_6C_5$ , а также образованием самой упорядоченной фазы  $V_6C_5$ . Заметим, что для этого же карбида  $VC_{0,83}$  в работе [429] отмечена наивысшая температура перехода из хрупкого в пластичное состояние.

Сведения о микротвердости  $H_V$  монооксида титана  $TiO_y$  крайне ограничены. В справочнике [431] приведены данные по температурной зависимости  $H_V$  монооксида титана неизвестного состава: при 293 К микротвердость составляет  $1800 \text{ кгс} \times \text{мм}^{-2}$ , при увеличении температуры до 1073 К понижается до  $660 \text{ кгс} \cdot \text{мм}^{-2}$ . Группа японских исследователей [432] измерила  $H_V$  монооксида титана  $TiO_y$  ( $y = 0,94, 1,02, 1,14, 1,22, 1,23$ ) и деформационные искажения решетки. Образцы  $TiO_{0,94}$  и  $TiO_{1,02}$  были неоднородными и помимо базисной кубической фазы содержали несколько упорядоченных фаз; микротвердость этих образцов практически одинакова и составляет около  $1340 \text{ кгс} \cdot \text{мм}^{-2}$ . Структура упорядоченных фаз не изучалась.

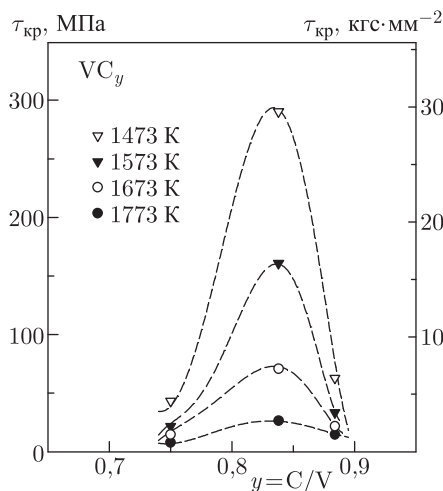


Рис. 11.93. Влияние температуры на концентрационную зависимость критического напряжения сдвига  $\tau_{кр}(y)$  в карбиде ванадия  $VC_y$  [429]

При увеличении содержания кислорода микротвердость остальных образцов  $TiO_y$  уменьшалась до  $1300 \text{ кгс} \cdot \text{мм}^{-2}$ , т.е. на величину, которая меньше ошибки измерений. Размер зерен изученных образцов составлял 8–16 мкм, что меньше размера отпечатка алмазной пирамиды; это не позволило авторам [432] найти зависимость  $H_V$  от состава  $TiO_y$ .

Попытка исследования влияния нестехиометрии и упорядочения на микротвердость монооксида титана  $TiO_y$  была предпринята А. А. Валеевой [125]. Микротвердость отожженного упорядоченного и закаленного неупорядоченного монооксида титана измеряли методом Виккерса при нагрузке 0,1 кг и времени нагружения 10 с. Результаты измерения микротвердости  $H_V$  приведены на рис. 11.94. Из рисунка видно,

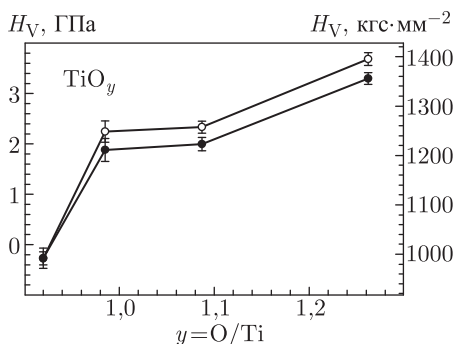


Рис. 11.94. Зависимость микротвердости  $H_V$  от состава монооксида титана  $TiO_y$  в закаленном неупорядоченном (●) и отожженном упорядоченном (○) состояниях [125]

что микротвердость как неупорядоченного, так и упорядоченного монооксида  $TiO_y$  растет с увеличением содержания кислорода. В области составов  $0,81 \leq y \leq 0,99$

величины микротвердости отожженных и закаленных образцов совпадают в пределах ошибки измерений.

В чем причина роста микротвердости с увеличением содержания кислорода в  $\text{TiO}_y$ ? Скорее всего, это связано с уменьшением размеров зерна. Действительно, средний размер зерна в отожженных монооксидах титана  $\text{TiO}_{0,92}$ ,  $\text{TiO}_{0,985}$  и  $\text{TiO}_{1,087}$  составлял 225, 205 и 105 мкм, а в закаленных монооксидах того же состава — 305, 180 и 100 мкм (размеры зерен определены методом секущей). Для монооксида титана  $\text{TiO}_{1,262}$  не удалось выявить границы зерен после травления. Следует отметить, что микроструктура этого соединения очень сильно отличается от структуры других монооксидов с меньшим содержанием кислорода, а на рентгенограмме присутствуют слабые дополнительные отражения (по-видимому, сверхструктурные, но не принадлежащие моноклинной сверхструктуре  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  или тетрагональной сверхструктуре  $\text{Ti}_4\text{O}_5$ ), которые не удалось идентифицировать.

Некоторый рост микротвердости монооксида титана после его отжига (см. рис. 11.94), обнаруженный в работе [125], может быть связан с образованием доменов упорядоченной фазы. Хотя размер зерен базисной неупорядоченной фазы после отжига почти не изменился (за исключением монооксида  $\text{TiO}_{0,920}$ ), однако в результате отжига произошло упорядочение, при котором эти зерна разбились на домены упорядоченной фазы. Увеличение в 1000 раз, достигаемое на оптическом микроскопе, оказалось недостаточным, чтобы непосредственно наблюдать границы доменов. Косвенным указанием на образование доменной структуры является обнаруженное уширение сверхструктурных отражений на рентгенограммах отожженных образцов. На рис. 11.95 показана угловая зависимость

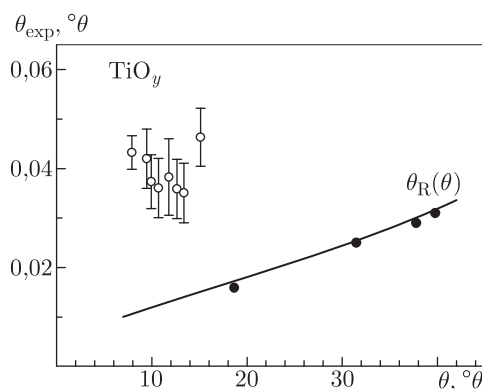


Рис. 11.95. Угловые зависимости ширины структурных (●) и сверхструктурных (○) дифракционных отражений отожженного монооксида титана и функции разрешения дифрактометра  $\theta_R(\theta)$  (сплошная линия) [125]. Отсутствие уширения структурных отражений означает, что размер зерен неупорядоченной фазы достаточно велик и не изменился в результате отжига, а заметное уширение сверхструктурных отражений указывает на малый ( $\sim 120$  нм) размер доменов упорядоченной фазы

функции разрешения автодифрактометра Siemens-D500 и ширина сверхструктурных дифракционных отражений отожженных образцов монооксида титана (угловая зависимость функции разрешения дифрактометра была определена в специальном дифракционном эксперименте на отожженном образце стехиометрического карбида вольфрама с зернами размером 10–20 мкм).

Была измерена ширина наиболее интенсивных сверхструктурных отражений, расположенных в малых углах  $2\theta < 32^\circ$ . Поскольку зависимость ширины сверхструктурных отражений от состава  $\text{TiO}_y$  в пределах точности эксперимента отсутствует, то на рис. 11.95 показана ширина сверхструктурных отражений, усредненная по всем образцам. Вторые моменты сверхструктурных отражений заметно больше, чем второй момент  $\theta_R$  функции разрешения. Изученные образцы монооксида титана имеют высокую степень гомогенности, поэтому нет уширения, обусловленного негомогенностью; благодаря отжигу образцов деформационное уширение также отсутствует. С учетом этого можно полагать, что наблюдаемое уширение является размерным и связано с формированием доменов упорядоченной фазы, имеющих малый размер. Уширение структурных отражений после отжига отсутствует, так как ширина структурных отражений отожженных монооксидов титана практически совпадает с угловой зависимостью  $\theta_R(\theta)$ . Выполненные в работе [125] измерения уширения  $\beta = \sqrt{\theta_{\text{exp}}^2 - \theta_R^2}$  позволили определить размер доменов по методу Б. Уоррена [433–435]. В отсутствие деформационного уширения и уширения, связанного с негомогенностью, наблюдаемое уширение  $\beta$  обусловлено только малым размером доменов, поэтому  $\beta = \beta_s$ . В свою очередь, размерное уширение  $\beta_s(2\theta) \equiv 2\beta_s(\theta)$ , измеренное в радианах, связано со средним размером домена (кристаллита)  $D$  формулой

$$D = \frac{k_{hkl}\lambda}{\beta_s(2\theta) \cos \theta} \equiv \frac{k_{hkl}\lambda}{2\beta_s(\theta) \cos \theta}, \quad (11.104)$$

где  $k_{hkl} \approx 1$  — форм-фактор частицы (кристаллита, домена);  $\lambda$  — длина волны излучения. Оценка по формуле (11.104) показала, что средний размер доменов упорядоченной фазы в отожженных образцах монооксидов титана с доверительной вероятностью 95 % составляет  $(120 \pm 12)$  нм.

Таким образом, можно полагать, что обнаруженное небольшое повышение микротвердости  $H_V$  монооксидов титана после их отжига связано с разбиением крупных зерен неупорядоченной базисной фазы на меньшие по размеру домены упорядоченной фазы.

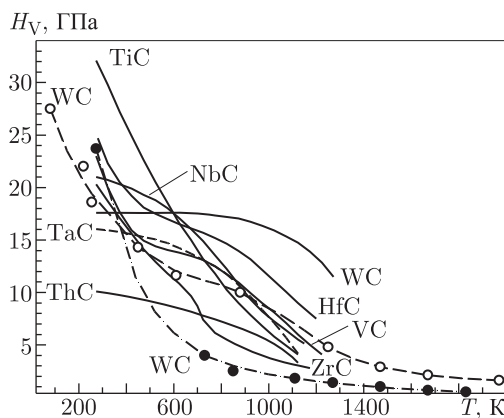


Рис. 11.96. Влияние температуры на твердость карбидов переходных металлов по данным [436]; для сравнения приведены зависимости  $H_V(T)$  карбида WC, полученные в работах (○) [437] и (●) [438]. Зависимость  $H_V(T)$  карбида вольфрама, измеренная в работе [438], явно занижена



В целом из представленных результатов исследования микротвердости и микроструктуры закаленных неупорядоченных и отожженных упорядоченных нестехиометрических соединений следует, что влияние упорядочения на микротвердость носит сложный опосредованный характер. В первую очередь оно проявляется благодаря изменению размеров зерен базисной неупорядоченной фазы и образованию малых по размеру доменов упорядоченных фаз, т. е. благодаря формированию в карбидах наноструктуры, что особенно отчетливо видно на примере нестехиометрического карбида ванадия. Действительно, в процессе упорядочивающего отжига происходит рост зерен базисной неупорядоченной фазы, образование в них доменов упорядоченной фазы и последующий рост доменов. Измельчение зерен базисной фазы вследствие образования доменов упорядоченной фазы приводит к увеличению микротвердости в сравнении с  $H_V$  неупорядоченного нестехиометрического соединения, однако рост доменов во время отжига будет постепенно уменьшать величину микротвердости. Таким образом, для получения нестехиометрических соединений с наибольшей микротвердостью нужно проводить упорядочивающий отжиг при наименьшей возможной температуре и за наименьшее возможное время, что позволит сохранить возникающую при упорядочении наноструктуру.

Влияние температуры на твердость нестехиометрических соединений, особенно карбидов, исследовалось неоднократно [436–443], поскольку по зависимости  $H_V(T)$  можно судить о механизме пластической деформации соединения при той или иной температуре. С ростом температуры твердость карбидов быстро понижается (рис. 11.96–11.98).

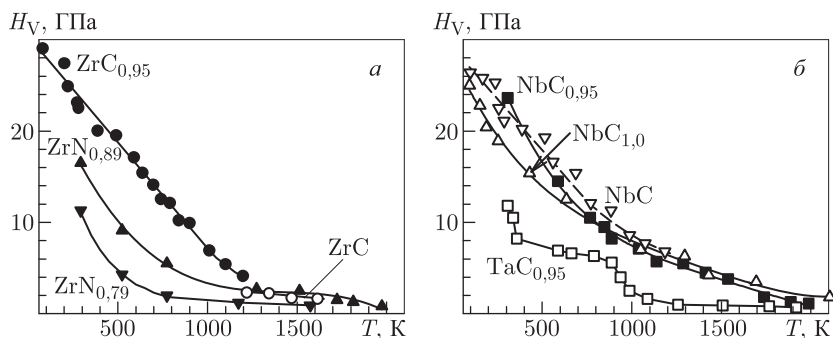


Рис. 11.97. Температурные зависимости микротвердости  $H_V(T)$ : а — карбиды циркония  $ZrC_{0.95}$  (●) [439] и  $ZrC$  (○) [438], нитриды циркония  $ZrN_{0.89}$  (▲) и  $ZrN_{0.79}$  (▼) [440]; б — карбиды ниобия  $NbC_{0.95}$  (■) [440],  $NbC_{1.0}$  (Δ) [437] и  $NbC$  (▽) [441], карбид тантала  $TaC_{0.95}$  (□) [440]

Исключением является гексагональный карбид вольфрама  $WC$ , твердость которого достаточно стабильна: по данным [436] при повышении температуры от 300 до 1300 К микротвердость  $H_V$  карбида  $WC$  уменьшается всего лишь от  $\sim 18$  до  $\sim 12$  ГПа, тогда как  $H_V$  других карбидов снижается от максимальной величины до 3–8 ГПа (рис. 11.96); согласно [437], увеличение температуры от 300 до 1100 К сопровождается более заметным снижением твердости  $WC$  в  $\sim 3$  раза, но твердость других карбидов в том же температурном интервале снижается еще больше — примерно в 5 раз. Резкое снижение твердости  $WC$  при увеличении температуры следует из результатов измерений [438], которые существенно отличаются от данных [436, 437]; меньшая по сравнению с другими литературными данными величина твердости получена в работе [438] также для карбида  $VC$  при температуре  $\sim 1100$ –1500 К

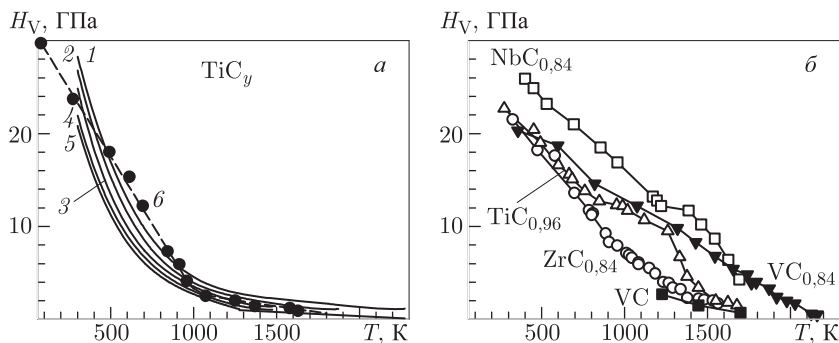


Рис. 11.98. Зависимости микротвердости  $H_V$  карбидов от температуры: а — 1, 2, 3, 4, 5 —  $TiC_{0.94}$ ,  $TiC_{0.89}$ ,  $TiC_{0.83}$ ,  $TiC_{0.79}$  и  $TiC_{0.73}$  [442]; 6 —  $TiC$  [438]; б — карбиды ниобия  $NbC_{0.84}$  (□), титана  $TiC_{0.96}$  (Δ), ванадия  $VC_{0.84}$  (▼) и циркония  $ZrC_{0.84}$  (○) [443]; карбид ванадия  $VC$  (■) [438]

(рис. 11.98). По-видимому, измеренная в работе [438] зависимость  $H_V(T)$  карбида  $WC$  занижена.

Температурные зависимости твердости, измеренной на монокристаллах  $ZrC_{0.95}$  [439] и  $NbC$  [441] (см. рис. 11.97),  $TiC$  [438] (см. рис. 11.98), в широком интервале температур почти линейны и только при нагреве до температуры больше 1200–1500 К на зависимости  $H_V(T)$  этих соединений появляется нелинейный участок. При  $T > 1200$  К твердость карбидов приближается к твердости металлов при комнатной температуре.

Отклонение от стехиометрии не изменяет форму зависимости  $H_V(T)$ , а только смещает ее (см. рис. 11.97, 11.98) в соответствии с зависимостью твердости карбида  $MC_y$  или нитрида  $MN_y$  от содержания неметаллических атомов внедрения.

## Литература к главе 11

1. Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
2. Гусев А. И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
3. Ремпель А. А. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1992. 232 с.
4. Ремпель А. А. Эффекты атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических карбидах. // УФН. 1996. Т. 166, № 1. С. 33–62.
5. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 580 с.
6. 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, 2001. 607 pp.
7. Гусев А. И., Ремпель А. А., Швейкин Г. П. Структурная устойчивость и границы области гомогенности нестехиометрических карбидов. // Доклады АН СССР. 1988. Т. 298, № 4. С. 890–894.
8. Gusev A. I. Structural stability boundaries for nonstoichiometric compounds. // Physica status solidi (a). 1989. V. 111, № 2. P. 443–450.

9. Гусев А. И., Ремпель А. А. Границы структурной устойчивости нестехиометрических карбидов. // ЖНХ. 1989. Т. 34, № 3. С. 556–561.
10. Липатников В. Н., Ремпель А. А., Гусев А. И. Влияние нестехиометрии и упорядочения на параметры базисной структуры монокарбидов ниобия и тантала. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1990. Т. 26, № 12. С. 2522–2526.
11. Gusev A. I., Rempel A. A., Lipatnikov V. N. Incommensurate ordered phase in nonstoichiometric tantalum carbide. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8, № 43. P. 8277–8293.
12. Lipatnikov V. N., Gusev A. I., Ettmayer P., Lengauer W. Phase transformation in non-stoichiometric vanadium carbide. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11, № 1. P. 163–184.
13. Зуева Л. В., Гусев А. И. Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана. // ФТТ. 1999. Т. 41, № 7. С. 1134–1141.
14. Storms E. K., McNeal R. I. The vanadium–vanadium carbide system. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66, № 8. P. 1401–1408.
15. Lorenzelli R., de Dieuleveult I. Existence d'une surstructure dans le carbure de thorium sous-stoechiometrique:  $\text{ThC}_{0.76}$ . // J. Nucl. Mater. 1969. V. 29, № 3. P. 349–353.
16. Satow T. Electrical resistivity, magnetic susceptibility, and thermal expansion of thorium monocarbide. // J. Nucl. Mater. 1967. V. 21, № 3. P. 343–344.
17. Ремпель А. А., Гусев А. И. Упорядочение в нестехиометрическом монокристалле ниобия. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1983. 68 с.
18. Гусев А. И., Ремпель А. А. Упорядочение в подрешетке углерода нестехиометрического карбида ниобия. // ФТТ. 1984. Т. 26, № 12. С. 3622–3627.
19. Ремпель А. А., Гусев А. И. Фазовый переход порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде ниобия. // Кристаллография. 1985. Т. 30, № 6. С. 1112–1115.
20. Gusev A. I., Rempel A. A. Order-disorder phase transition channel in niobium carbide. // Physica status solidi (a). 1986. V. 93, № 1. P. 71–80.
21. Athanassiadis T., Lorenzelli N., de Novion C. H. Diffraction studies of the order–disorder transformation in  $\text{V}_8\text{C}_7$ . // Ann. Chim. France. 1987. V. 12, № 2. P. 129–142.
22. Lipatnikov V. N., Ettmayer P. Effect of vacancy ordering on structure and some properties of vanadium carbide. // In: Proc. of the 14-th International Plansee Seminar / Eds. G. Kneringer, P. Rodhammer and P. Wilhartitz. Reutte: Plansee AG, 1997. V. 2. P. 485–497.
23. Lipatnikov V. N., Lengauer W., Ettmayer P., Keil E., Groboth G., Kny E. Effects of vacancy ordering on structure and properties of vanadium carbide. // J. Alloys Comp. 1997. V. 261. P. 192–197.
24. Santoro G. Variation of some properties of tantalum carbide with carbon content. // Trans. Met. Soc. AIME. 1963. V. 227, № 6. P. 1361–1368.
25. Moisy-Maurice V. Structure atomique des carbures non-stoechiometriques de metaux de transition. Rapport CEA-R-5127. Commissariat a l'Energie Atomique. Gif-sur-Yvette (France), 1981. 184 pp.
26. Moisy-Maurice V., Lorenzelli N., de Novion C. H., Convert P. High temperature neutron diffraction study of the order–disorder transition in  $\text{TiC}_{1-x}$ . // Acta Metall. 1982. V. 30, № 9. P. 1769–1779.
27. Lipatnikov V. N., Rempel A. A., Gusev A. I. Atomic ordering and hardness of nonstoichiometric titanium carbide. Int. // J. Refract. Metals and Hard Mater. 1997. V. 15, № 1–3. P. 61–64.

28. Емельянов А. Н. Температуропроводность нестехиометрического карбида титана в области фазового перехода порядок–беспорядок. // ТВТ. 1990. Т. 28, № 2. С. 269–276.
29. Tsurekawa S., Yoshihaga H. Identification of long-range ordered structure in  $\text{TiC}_{0.59}$  by transmission electron-microscopy. // J. Japan. Inst. Metals. 1992. V. 56, № 2. P. 133–141.
30. Карпов А. В., Кобяков В. П., Черноморская Е. А. Дилатометрия нестехиометрического карбида титана в области фазового перехода порядок–беспорядок. // Неорган. материалы. 1995. Т. 31, № 5. С. 655–659.
31. Карпов А. В., Кобяков В. П. Фазовый переход порядок–беспорядок в  $\text{TiC}_{0.55}$ . // ФТТ. 1996. Т. 38, № 5. С. 1638–1640.
32. Карпов А. В., Кобяков В. П. Фазовый переход порядок–беспорядок в  $\text{TiC}_{0.55}$ . // ТВТ. 1996. Т. 34, № 6. С. 965–968.
33. Валеева А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И. Упорядочение кубического монооксида титана с образованием моноклинного  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ . // Неорган. материалы. 2001. Т. 37, № 6. С. 716–727.
34. Nix F. C., MacNair D. A dilatometric study of the order–disorder transformation in copper-gold alloys. // Phys. Rev. 1941. V. 60, № 4. P. 320–329.
35. Wright P., Goddard K. F. Lattice parameter and resistivity study of order in the alloy  $\text{CuAu}_3$ . // Acta Metall. 1959. V. 7, № 12. P. 757–761.
36. Вол А. Е., Каган И. К. Строение и свойства двойных металлических систем. // М.: Наука, 1976. Т. 3, С. 87–89.
37. Moisy-Maurice V., de Novion C. H., Christensen A. N., Just W. Elastic diffuse neutron scattering study of the defect structure of  $\text{TiC}_{0.76}$  and  $\text{NbC}_{0.73}$ . // Solid State Commun. 1981. V. 39, № 5. P. 661–665.
38. Metzger T. H., Peisl J., Kaufmann R. X-ray determination of local atomic displacements around carbon vacancies in  $\text{NbC}_{1-c}$  single crystals. // J. Phys. F: Metal Phys. 1983. V. 13, № 6. P. 1103–1113.
39. Kaufmann R., Meyer O. Ion channeling in  $\text{NbC}_{1-c}$ : determination of local atomic displacements around carbon vacancies. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28, № 11. P. 6216–6226.
40. Priem T., Beuneu B., de Novion C. H., Chevrier J., Livet F., Finel A., Lefebvre S. Short-range order and static displacements in non-stoichiometric transition metal carbides and nitrides. // Physica B. 1989. V. 156–157, № 1. P. 47–49.
41. Priem T. Etude de l'ordre a courte distance dans les carbures et nitrures non-stoechiometriques de metaux de transition par diffusion diffuse de neutrons. Rapport CEA-R-5499. Commissariat a l'Energie Atomique. Gif-sur-Yvette: Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 1989. 162 pp.
42. Harris T. E. Lower bound for the critical probability in a certain percolation process. // Proc. Cambridge Philos. Soc. 1960. V. 56, № 1. P. 13–20.
43. Fisher M. E. Critical probabilities for cluster size and percolation problems. // J. Math. Phys. 1961. V. 2, № 6. P. 620–627.
44. Эфрос А. Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982. 175 с.
45. Кестен Х. Теория просачивания для математиков. М.: Мир, 1986. 391 с.
46. Gusev A. I. Atomic ordering and the order parameter functional method. // Philosoph. Mag. B. 1989. V. 60, № 3. P. 307–324.
47. Gusev A. I., Rempel A. A. Phase diagrams of metal–carbon and metal–nitrogen systems and ordering in strongly nonstoichiometric carbides and nitrides. // Physica status solidi (a). 1997. V. 163, № 2. P. 273–304.
48. Ремпель А. А., Гусев А. И. Наноструктура и атомное упорядочение в карбиде ванадия. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69, № 6. С. 436–442.

49. Ремпель А. А., Гусев А. И., Макарова О. В., Назарова С. З. Физико-химические свойства наноструктурированного карбида ванадия. // Перспект. материалы. 1999, № 6. С. 9–15.
50. Гусев А. И., Тулин А. А., Липатников В. Н., Ремпель А. А. Наноструктура дисперсного и компактного нестехиометрического карбида ванадия. // ЖОХ. 2002. Т. 72, № 7. С. 1067–1076.
51. Gusev A. I., Rempel A. A. Atomic ordering as a new method of producing a nanostructure. // In: Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications / Eds. T. Tsakalakos, I. A. Ovid'ko, A. K. Vasudevan. (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. V. 128). Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers, 2003. P. 313–327.
52. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000. 224 с.
53. Черкашенко В. М., Ремпель А. А., Гусев А. И. Влияние упорядочения вакансий на рентгеновские эмиссионные спектры в нестехиометрическом карбиде ниобия. // ФТТ. 1985. Т. 27, № 5. С. 1387–1390.
54. Черкашенко В. М., Шумилов В. В., Курмаев Э. З., Ремпель А. А. Рентгеновские спектры ниобия и электронная структура упорядоченных карбидов ниобия в области нестехиометрии. // ЖНХ. 1991. Т. 36, № 2. С. 474–479.
55. Курмаев Э. З., Буцман М. П., Трофимова В. А., Губанов В. А., Ивановский А. Л., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П. Изучение валентного состояния атомов титана в нестехиометрических карбидах по рентгеновским эмиссионным спектрам и данным расчета МО ЛКАО. // ЖСХ. 1981. Т. 22, № 2. С. 172–174.
56. Schwarz K., Rosch N. Effects of carbon vacancies in NbC on superconductivity. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1976. V. 9, № 16. P. L443–L447.
57. Reis G., Winter H. Electronic structure of vacancies in refractory compounds and its influence on  $T_c$ . // J. Phys. F: Metal Phys. 1980. V. 10, № 1. P. 1–7.
58. Hochst H., Steiner P., Hufner S., Politis C. XPS valence band spectra of NbC<sub>x</sub>. // Ztschr. Phys. 1980. Bd. 37, № 1. S. 27–31.
59. Gusev A. I., Rempel A. A. Superconductivity in disordered and ordered niobium carbide. // Physica status solidi (b). 1989. V. 151, № 1. P. 211–224.
60. Меньшиков А. З., Курмаев Э. З. О роли ближайшего окружения атомов в рентгеновских эмиссионных спектрах. // ФММ. 1976. Т. 41, № 4. С. 748–756.
61. Ремпель А. А., Гусев А. И. Спектры ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в упорядоченном карбиде ниобия. // ФТТ. 1983. Т. 25, № 10. С. 3169–3171.
62. Rempel A. A., Gusev A. I., Belyaev M. Yu.  $^{93}\text{Nb}$  NMR study of an ordered and a disordered non-stoichiometric niobium carbide. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1987. V. 20, № 34. P. 5655–5666.
63. Gusev A. I., Rempel A. A. A study of the atomic ordering in the niobium carbide using the magnetic susceptibility method. // Physica status solidi (a). 1984. V. 84, № 2. P. 527–534.
64. Ремпель А. А., Дубровская Л. Б., Гусев А. И., Швейкин Г. П. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость карбида ниобия. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 4. С. 596–599.
65. Гусев А. И., Ремпель А. А. Аномальное изменение магнитной восприимчивости при упорядочении в карбиде ниобия. // ФТТ. 1985. Т. 27, № 5. С. 1528–1530.
66. Barman S. R., Sarma D. D. Electronic structure of TiO<sub>x</sub> (0,8 < x < 1,3) with disordered and ordered vacancies. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49, № 23. P. 16141–16148.
67. Bartkowski S., Neumann M., Kurmaev E. Z., Fedorenko V. V., Shamin S. N., Cherkashenko V. M., Nemnonov S. N., Winiarski A., Rubie D. C. Electronic structure of titanium monoxide. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56, № 16. P. 10656–10667.

68. *Hormandinger G., Redinger J., Weinberger P., Hobiger G., Herzig P.* The influence of vacancies on the electronic structure of TiO. // *Sol. State Commun.* 1988. V. 68, № 5. P. 467–470.
69. *Блохин М. А., Швейцер И. Г.* Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.
70. *Schalder G. H., Boring A. M., Weinberger P., Gonis A.* Electronic structure of stoichiometric and off-stoichiometric tantalum carbide. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38, № 14. P. 9538–9544.
71. *Ramqvist L., Hamrin K., Johansson G., Gelias U., Nordling C.* VC, NbC, and TaC with varying carbon content studied by ESCA. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1970. V. 31, № 12. P. 2669–2672.
72. *Ihara H., Hirabayashi M., Nakagawa H.* Electronic band structures and X-ray photoelectron spectra of ZrC, HfC and TaC. // *Phys. Rev. B.* 1976. V. 14, № 4. P. 1707–1714.
73. *Gruzalski G. R., Zenner D. M.* Defect states in substoichiometric tantalum carbide. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34, № 6. P. 3841–3848.
74. *Ремпель А. А., Синельниченко А. К.* Рентгеновские фотоэлектронные спектры нестехиометрического карбида тантала. // *Металлофизика.* 1991. Т. 13, № 3. С. 61–70.
75. *Жуков В. П., Ивановский А. Л., Губанов В. А., Швейкин Г. П., Вебер Ж.*  $X_\alpha$  — кластерные расчеты электронной структуры карбидов и нитридов гафния и тантала. // *ЖНХ.* 1980. Т. 25, № 2. С. 318–326.
76. *Landesman J. P., Treglia G., Turchi P., Ducastelle F.* Electronic structure and pairwise interactions in substoichiometric transition metal carbides and nitrides. // *J. Physique.* 1985. V. 46, № 6. P. 1001–1015.
77. *Blaha P., Schwarz K., Kubel F., Yvon K.* Chemical bonding in refractory metal compounds with 8, 9 and 10 valence electrons. // *J. Sol. State Chem.* 1987. V. 20, № 2. P. 199–206.
78. *Ihara H.* Electronic structures of the transition metal carbides and borides studies by X-ray photoelectron spectroscopy and band calculation. *Res. of Electrotechn. Lab.* № 775. Tokyo: Electrotechnical Laboratory, 1977. 127 pp.
79. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
80. *Kurmaev E. Z., Cherkashenko V. M., Rempel A. A., Gusev A. I., Moewes A., Ederer D. L.* Synchrotron X-ray emission spectroscopy of  $N_3$ -spectra in tantalum and nonstoichiometric tantalum carbide. // In: *Abstracts of 3-rd Russian-German Seminar on Electron and X-ray Spectroscopy* (Yekaterinburg, September 15–19, 1999). Yekaterinburg: Institute of Metal Physics, 1999. P. 50–51.
81. *Ивановский А. Л., Ежов А. В., Черкашенко В. М., Курмаев Э. З., Митрофанов Б. В., Ивенко Н. В., Назарова С. З.* Ультратонкие рентгеновские эмиссионные спектры карбидных систем Ti–Nb–C, Nb–Mo–C. // *ФММ.* 1991. Т. 71, № 4. С. 47–50.
82. *Cherkashenko V. M., Kurmaev E. Z., Nazarova S. Z., Ivanovskii A. L., Gusev A. I., Moewes A., Ederer D. L.* The peculiarities of fluorescence X-ray emission spectra ( $TaN_3$  and  $NbL_3$ ) in NbC-TaC solid solution. // In: *Abstracts of 3-rd Russian-German Seminar on Electron and X-ray Spectroscopy* (Yekaterinburg, September 15–19, 1999). Yekaterinburg: Institute of Metal Physics, 1999. P. 21.
83. *Черкашенко В. М., Ежов А. В., Назарова С. З., Курмаев Э. З., Нойманн М.* Рентгеновские электронные спектры в твердых растворах TiC–NbC. // *ЖСХ.* 2001. Т. 42, № 3. С. 475–479.



84. Черкашенко В. М., Курмаев Э. З., Назарова С. З., Ивановский А. Л., Гусев А. И., Моевс А., Эдерер Д. Л. Рентгеновские эмиссионные  $TaN_3$  и  $NbL_3$ -спектры твердых растворов NbC-TaC. // ЖНХ. 2001. Т. 46, № 6. С. 996–1001.
85. Черкашенко В. М., Назарова С. З., Гусев А. И., Ивановский А. Л. Электронная структура, химическая связь и свойства двойных карбидов  $M_xM'_yC_z$  в кристаллическом и молекулярном состояниях: исследования методами рентгеновской эмиссионной, электронной спектроскопии и квантовой химии. // ЖСХ. 2001. Т. 42, № 6. С. 1195–1221.
86. Browne E., Dairiki J. M., Doeblner R. E. Table of Isotopes. 7-th edition / Eds. C. M. Lederer, V. S. Shirley. New York: John Wiley & Sons, 1978. 1523 p.
87. Krause-Rehberg R., Leipner H. S. Positron Annihilation in Solids. Defect Studies. Berlin: Springer, 1999. 378 pp.
88. Графутин В. И., Прокопьев Е. П. Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения строения вещества. // УФН. 2002. Т. 172, № 1. С. 67–83.
89. Firestone R. B. Table of Isotopes. 8-th edition. V. 1 / Ed. V. S. Shirley. New York: John Wiley & Sons, 1996. 1531 pp.
90. Leo W. R. Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments. A How-to Approach. Berlin: Springer, 1994. 378 pp.
91. Nieminen R. M., Manninen M. J. Positrons in Imperfect Solids: Theory. // In: Positron in Solids. Ed. P. Hautojärvi. Berlin: Springer, 1979. P. 145–195.
92. Rempel A. A., Schaefer H.-E., Forster M., Girka A. I. Atomic defects in transition metal carbides and SiC studied by positron annihilation. // In: Materials Research Society Symposium Proceedings. V. 327 (Covalent Ceramics II: Non-oxides. Symposium held November 29–December 2, 1993, Boston, Massachusetts, USA). Eds. A. R. Barron, G. S. Fischman, M. A. Fury, A. F. Hepp. Pittsburgh (Pennsylvania): Materials Research Society, 1994. P. 301–304.
93. Puska M. J., Sob M., Brauer G., Korhonen T. First-principles calculation of positron lifetimes and affinities in perfect and imperfect transition metal carbides and nitrides. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49, № 16. P. 10947–10958.
94. Störmer J., Goodyear A., Anwand W., Brauer G., Coleman P. G., Triftsh vuser W. Silicon carbide: a new positron moderator. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8, № 7. P. L89–L94.
95. Brauer G., Anwand W., Nicht E.-M., Kuriplach J., Šob M., Wagner N., Coleman P. G., Puska M. J., Korhonen T. Evaluation of some basic positron-related characteristics of SiC. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54, № 4. P. 2512–2517.
96. Würschum R., Seeger A. Diffusion-reaction model for the trapping of positrons in grain boundaries. // Philosoph. Mag. 1996. V. 73, № 5. P. 1481–1501.
97. Schaefer H.-E. Investigation of thermal equilibrium vacancies in metals by positron annihilation. // Physica status solidi (a). 1987. V. 102, № 1. P. 47–65.
98. Würschum R., Bauer W., Maier K., Seeger A., Schaefer H.-E. Positron lifetime in semi-conductors. // J. Phys. C. 1989. V. 1, № 1. P. A33–A48.
99. Würschum R., Schaefer H.-E. Interfacial free volumes and atomic diffusion in nano-structured solids. // In: Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications / Eds. A. S. Edelstein and R. C. Cammarata. Bristol: Institute of Physics, 1996. P. 277–301.
100. Würschum R., Reiman K., Gruss S., Kübler A., Scharwaechter P., Frank W., Kruse O., Carstanjen H. D., Schaefer H.-E. Structure and diffusional properties of nanocrystalline Pd. // Philosoph. Mag. B. 1997. V. 17, № 4. P. 407–417.



101. Schaefer H.-E., Würschum R., Schwarz R., Slobodin D., Wagner S. Amorphous hydrogenated Si studied by positron lifetime spectroscopy. // *Appl. Phys. A*. 1986. V. 40, № 1. P. 145–149.
102. Würschum R., Farber P., Dittmar R., Scharwaechter P., Frank W., Schaefer H.-E. Thermal vacancy formation and self-diffusion in intermetallic Fe<sub>3</sub>Si nanocrystallites of nanocomposite alloys. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79, № 24. P. 4918–4921.
103. Schaefer H.-E., Forster M. As-grown metal oxides and electron-irradiated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> studied by positron lifetime measurements. // *Mater. Sci. Engineer. A*. 1989. V. 109, № 1. P. 161–167.
104. Ремпель А.А., Фостер М., Шэфер Г.-Э. Время жизни позитронов в карбидах со структурой B1. // Доклады АН СССР. 1992. Т. 326, № 1. С. 91–97.
105. Rempel A. A., Forster M., Schaefer H.-E. Positron lifetime in non-stoichiometric carbides with a B1 (NaCl) structure. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1993. V. 5, № 2. P. 261–266.
106. Rempel A. A., Zueva L. V., Lipatnikov V. N., Schaefer H.-E. Positron lifetime in the atomic vacancies of nonstoichiometric titanium and vanadium carbides. // *Physica status solidi (a)*. 1998. V. 169, № 2. P.R9-R10.
107. Valeeva A. A., Rempel A. A., Müller M. A., Reichle K. J., Tang G., Sprengel W., Schaefer H.-E. Identification of atomic vacancies in titanium monoxide by electron microdiffraction and positron annihilation. // *Physica status solidi (b)*. 2001. V. 224, № 2. P.R1-R3.
108. Valeeva A. A., Rempel A. A., Sprengel W., Schaefer H.-E. Identification and study of vacancies in titanium monoxide by means of positron annihilation techniques. // *Phys. Chemistry — Chem. Physics*. 2003. V. 5, № 11. P. 2304–2307.
109. Ремпель А.А., Дружков А.П., Липатников В.Н., Гусев А.И., Клоцман С.М., Швейкин Г. П. Угловая корреляция аннигиляционного излучения в нестехиометрическом карбиде тантала. // Доклады АН СССР. 1988. Т. 300, № 1. С. 92–95.
110. Ремпель А.А., Дружков А.П., Гусев А.И. Аннигиляция позитронов в тантале и его карбиде. // ФММ. 1989. Т. 68, № 2. С. 271–279.
111. Ремпель А.А., Дружков А.П., Гусев А.И. Угловая корреляция аннигиляционного излучения в переходных металлах и их карбидах. // ФТТ. 1990. Т. 32, № 5. С. 1333–1338.
112. Kirkegaard P., Eldrup M., Mogensen O. E., Pedersen N. J. Program system for analysing positron lifetime spectra and angular correlation curves. // *Comp. Phys. Commun.* 1981. V. 23, № 2. P. 307–335.
113. Hakala M., Puska M. J., Nieminen R. M. Momentum distributions of electron-positron pairs annihilating at vacancy clusters in Si. // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 57, № 13. P. 7621–7627.
114. Puska M. J., Šob M., Brauer G., Korhonen T. Positron annihilation characteristics in perfect and imperfect transition metal carbides and nitrides. // *J. Physique IV*. 1995. V. 5, № 1. P.C1–135-C1–142.
115. Brauer G., Anwand W., Nicht E.-M., Coleman P. G., Knights A. P., Schut H., Kogel G., Wagner N. Positron Studies of polycrystalline TiC. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1995. V. 7, № 47. P. 9091–9099.
116. Seeger A., Banhart F. On the systematics of positron lifetimes in metals. // *Physica status solidi (a)*. 1987. V. 102, № 1. P.171–179.
117. Bauer W., Briggmann J., Carstanjen H.-D., Connel S., Decker W., Diehl J., Maier K., Major J., Schaefer H.-E., Seeger A., Stoll H., Widmann E. The stuttgart positron beam, its performance and recent experiments. *Nuclear Instr. Methods* // *Phys. Research*. 1990. V.B50. P. 300–306.

118. *Rempel A. A., Schaefer H.-E.* Irradiation-induced atomic defects in SiC studied by positron annihilation. // *Appl. Phys. A.* 1995. V. 61, № 1. P. 51–53.
119. *Rempel A. A., Würschum R., Schaefer H.-E.* Atomic defects in hexagonal tungsten carbide studied by positron annihilation. // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61, № 9. P. 5945–5948.
120. *Seitz F., Koehler J. S.* Displacement of atoms during irradiation. // In: *Solid State Physics. Advances in Research and Applications* / Eds. F. Seitz and D. Turnbull. New York: Academic Press, 1956. P. 305–449.
121. *Morillo J., de Novion C. H., Dural J.* Neutron and electron radiation defects in titanium and tantalum monocarbides: an electrical resistivity study. // *Radiation Effects.* 1981. V. 55, № 1–2. P. 67–77.
122. *Gosset D., Morillo J., Allison C., de Novion C. H.* Electron irradiation damage in stoichiometric and substoichiometric tantalum carbides TaC<sub>x</sub>. // Part. I. Threshold displacement energies. *Radiation Effects and Defects in Solids.* 1991. V. 118. P. 207–224.
123. *Straumanis M. E., Li H. W.* Gitterkonstanten, Ausdehnungskoeffizienten, Dichten, Fehlordnung und Aufbau der Phase Titan–Oxid. // *Ztschr. Anorg. Allgem. Chem.* 1960. Bd. 305, № 3–4. S. 143–147.
124. *Andersson S., Collen B., Kuylenstierna U., Magneli A.* Phase analysis studies on the titanium–oxygen system. // *Acta Chem. Scand.* 1957. V. 11, № 9. P. 1641–1647.
125. *Валеева А. А.* Структурные вакансии в подрешетках титана и кислорода и их влияние на структуру и свойства монооксида титана. Дис. канд. хим. наук. Екатеринбург: Институт химии твердого тела УрО РАН, 2001. 200 с.
126. *Campillo J. M., Plazaola F., Puska M. J.* Positron lifetime calculations of hexagonal metals with true geometry. // *Physica status solidi (b).* 1998. V. 206, № 2. P. 509–518.
127. *Photoemission in Solids. V. 1: General Principles* / Eds. M. Cardona, L. Ley. Berlin: Springer, 1978. 290 pp.
128. *Bearden J. A., Burr A. F.* Reevaluation of X-ray atomic energies levels. // *Rev. Modern Phys.* 1967. V. 39. P. 125–142.
129. *Fuggle J. C., Martensson N.* Core-level binding energies in metals. // *J. Electr. Spectrosc. Related Phenom.* 1980. Vol. 21. P. 275–281.
130. *Zafra R. L., Joyner W.* Temperature effect on positron annihilation in condensed matter. // *Phys. Rev.* 1958. V. 112, № 1. P. 19–29.
131. *Maier K., Metz H., Herlach D., Schaefer H.-E., Seeger A.* Formation and migration energies of monovacancies in tantalum. // *Phys. Rev. Lett.* 1977. V. 39, № 8. P. 484–487.
132. *Мирон Н. Ф., Маев С. Н.* Позитронная спектроскопия дефектов в облученных нейтронами образцах ванадия, ниобия и молибдена. // *ФММ.* 1988. Т. 66, № 6. С. 1159–1162.
133. *Гольданский В. И.* Физическая химия позитрона и позитрония. Москва: Наука, 1968. 174 с.
134. *Dlubek G., Rechner W., Brummer O.* Contribution to the parametrization of the angular correlation curves of the 2γ-positron annihilation radiation. // *Exper. Tekn. Phys.* 1977. Bd. 25, № 4. S. 289–297.
135. *Hudson D. J.* Lectures on elementary statistics and probability. Geneva: CERN, 1963. 101 pp.;  
*Hudson D. J.* Statistics lectures II: Maximum likelihood and least squares theory. // Geneva: CERN, 1964. P. 103–211.

136. Позитронсодержащие системы и позитронная диагностика / Под. ред. У. А. Арифова. Ташкент: Фан, 1978. 190 с.
137. *Marksteiner P., Weinberger P., Neckel A., Zeller R., Dederichs P. H.* Electronic structure of substoichiometric carbides and nitrides of titanium and vanadium. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33, № 2. P. 812–822.
138. *Marksteiner P., Weinberger P., Neckel A., Zeller R., Dederichs P. H.* Electronic structure of substoichiometric carbides and nitrides of zirconium and niobium. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33, № 10. P. 6709–6717.
139. Трефилов В. И., Жураковский Е. А., Немошкаленко В. В., Зауличный Я. В., Шпак А. П., Мамко Б. П., Лисенко А. А. О состоянии атома углерода в различных кристаллических модификациях свободного углерода и в тугоплавких карбидах. // *Металлофизика.* 1988. Т. 10, № 4. С. 18–25.
140. Михаленков В. С. Диагностика вакансионных кластеров в металлах методом электронно-позитронной аннигиляции. // *Металлофизика.* 1983. Т. 5, № 6. С. 44–60.
141. Ремпель А. А. Структурная вакансия в нестехиометрических карбидах переходных металлов IV и V групп периодической системы элементов. // В сб.: *Химия твердого тела. Новые неорганические материалы и их физико-химические свойства* / Под ред. Г. П. Швейкина. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. С. 57–69.
142. *Williams W. S.* Scattering of electrons by vacancies in nonstoichiometric crystals of titanium carbide. // *Phys. Rev. A.* 1964. V. 135, № 2. P. 505–510.
143. *Ishizawa Y., Otani S., Nozaki H., Tanaka T.* Carbon-vacancy concentration dependences of electrical properties of NbC<sub>x</sub> single crystal. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1992. V. 4, № 44. P. 8593–8598.
144. Липатников В. Н., Гусев А. И. Зависимость электросопротивления нестехиометрического карбида титана TiC<sub>y</sub> от концентрации и распределения углеродных вакансий. // *Письма в ЖЭТФ.* 1999. Т. 70, № 4. С. 284–289.
145. *Ramqvist L.* Variation of hardness, resistivity and lattice parameter with carbon content of group 5b metal carbides. // *Jernkontorets Annaler.* 1968. V. 152, № 9. P. 467–475.
146. *Cooper J. R., Hansler R. L.* Variation of electrical resistivity of cubic tantalum carbide with composition. // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 39, № 1. P. 248–249.
147. *Steinitz R., Resnick R.* Electrical and magnetic properties of compositions in the tantalum-carbon system. // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37, № 9. P. 3463–3471.
148. *Santoro G., Dolloff R. T.* Hall coefficient of tantalum carbide as a function of carbon content and temperature. // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39, № 5. P. 2293–2296.
149. Дубровская Л. Б., Матвеев И. И., Гельд П. В. Влияние температуры и состава на электропроводность β- и γ-фаз системы тантал–углерод. // *ФММ.* 1965. Т. 20, № 2. С. 243–250.
150. *Dy L. C., Williams W. S.* Resistivity, superconductivity and order–disorder transformations in transition metal carbides and hydrogen-doped carbides. // *J. Appl. Phys.* 1982. V. 53, № 12. P. 8915–8927.
151. *Otani S., Tanaka T., Ishizawa Y.* Electrical resistivities in single crystals of TiC<sub>x</sub> and VC<sub>x</sub>. // *J. Mater. Sci.* 1986. V. 21, № 3. P. 1011–1014.
152. *Christoph V., Richter J., Schiller W.* Influence of partial long-range and short-range orders on the electrical resistivity of substitutional alloys. // *Physica status solidi (b).* 1980. V. 100, № 2. P. 595–602.
153. Липатников В. Н., Гусев А. И. Упорядочение в карбидах титана и ванадия. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 266 с.

154. *Липатников В. Н., Коттар А., Зуева Л. В., Гусев А. И.* Фазовые превращения беспорядок–порядок и электросопротивление нестехиометрического карбида титана. // ФТТ. 1998. Т. 40, № 7. С. 1332–1340.
155. *Власов В. А., Каримов И. А., Кустова Л. В.* Фазовый переход порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде титана. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22, № 2. С. 231–233.
156. *Липатников В. Н., Гусев А. И.* Эффекты упорядочения на структуре и теплоемкости нестехиометрического карбида титана. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69, № 9. С. 631–637.
157. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Superstructures of non-stoichiometric interstitial compounds and the distribution functions of interstitial atoms. // Physica status solidi (a). 1993. V. 135, № 1. P. 15–58.
158. *Емельянов А. Н.* Особенности фазового перехода порядок–беспорядок в нестехиометрических карбидах переходных металлов. // ФТТ. 1996. Т. 38, № 12. С. 3678–3682.
159. *Lorenzelli N., Caudron R., Landesman J. P., de Novion C. H.* Influence of the ordering of carbon vacancies on the electronic properties of  $\text{TiC}_{0.625}$ . // Solid State Commun. 1986. V. 59, № 11. P. 765–769.
160. *Каримов И., Рахимов А. С., Солдатов И. В., Хайдаров Т.* Влияние упорядочения на электросопротивление карбидов титана и циркония. // Докл. АН Узб. ССР. 1980, № 8. С. 26–27.
161. *Obata N., Nakasawa N.* Superlattice formation in zirconium–carbon system. // J. Nucl. Mater. 1976. V. 60, № 1. P. 39–42.
162. *Shacklette L. W., Williams W. S.* Influence of order–disorder transformations on the electrical resistivity of vanadium carbide. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7, № 12. P. 5041–5053.
163. *Emmons G. N., Williams W. S.* Thermodynamics of order–disorder transformations in vanadium carbide. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18, № 9. P. 2489–2602.
164. *Липатников В. Н., Гусев А. И., Эттмайер П., Ленгауэр В.* Фазовые превращения беспорядок–порядок и теплоемкость нестехиометрического карбида ванадия. // ФТТ. 1999. Т. 41, № 3. С. 529–536.
165. *Нешпор В. С., Орданьян С. С., Августинник А. И., Хусидман М. Б.* Влияние химического состава на электро- и теплофизические свойства карбидов циркония и ниобия в области их гомогенности. // ЖПХ. 1964. Т. 37, № 11. С. 2375–2379.
166. *Валеева А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И.* Электропроводность и магнитная восприимчивость монооксида титана. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73, № 11. С. 702–707.
167. *Гусев А. И., Валеева А. А.* Влияние дефектности на электрокинетические и магнитные свойства неупорядоченного монооксида титана. // ФТТ. 2003. Т. 45, № 7. С. 1185–1192.
168. *Watanabe D., Castles J. R., Jostsons A., Malin A. S.* Ordered structure of titanium oxide. // Nature. 1966. V. 210, № 5039. P. 934–936.
169. *Watanabe D., Castles J. R., Jostsons A., Malin A. S.* The ordered structure of  $\text{TiO}$ . // Acta Crystallogr. 1967. V. 23, № 2. P. 307–313.
170. *Hilti E.* Neue Phasen in System Titan–Sauerstoff. // Naturwissenschaften. 1968. Bd. 55, № 3. S. 130–131.
171. *Hilti E., Laves F.* Röntgenographische Untersuchung der Titanmonoxid–Tiefemperatur–Modifikation. // Naturwissenschaften. 1968. Bd. 55, № 3. S. 131–132.
172. *Watanabe D., Terasaki O., Jostsons A., Castles J. R.* Electron microscopy study on the structure of low temperature modification of titanium monoxide phase. // In:

- The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids / Eds. L. Eyring, M. O'Keefe. Amsterdam–London: North-Holland Publ., 1970. P. 238–257.
173. *Валеева А.А., Ремпель А.А., Гусев А.И.* Двухподрешеточное упорядочение в монооксиде титана. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71, № 11. С. 675–681.
174. *Гусев А.И.* Упорядоченные орторомбические фазы монооксида титана. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74, № 2. С. 96–100.
175. *Pearson A.D.* Studies on the lower oxides of titanium. // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 5, № 4. P. 316–327.
176. *Denker S.P.* Electronic properties of titanium monoxide. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37, № 1. P. 142–149.
177. *Айвазов М.И., Домашнев И.А., Саркисян А.Г., Резчикова Т.В.* Природа нестехиометрических дефектов в фазах переменного состава нитрида и оксидов титана. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1970. Т. 6, № 4. С. 745–749.
178. *Banus M.D., Reed T.B., Strauss A.J.* Electrical and magnetic properties of TiO and VO. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5, № 8. P. 2775–2784.
179. *Schoen M., Denker S.P.* Band structure, physical properties and stability of TiO by the augmented-plane-wave virtual-crystal approximation. // Phys. Rev. 1969. V. 184, № 3. P. 864–872.
180. *Mattheis L.F.* Electronic structure of the 3d transition metal monoxides. I. Energy band results. II. Interpretation. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5, № 2. P. 290–315.
181. *Neckel A., Rastl P., Eibler R., Weinberger P., Schwarz K.* Results of self-consistent band structure calculations for ScN, ScO, TiN, TiO, VC, VN and VO. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1976. V. 9, № 4. P. 579–592.
182. *Neckel A.* Recent investigations on the electronic structure of the fourth and fifth group transition metal monocarbides, mononitrides and monoxides. Intern. // J. Quant. Chem. 1983. V. 23, № 4. P. 1317–1353.
183. *Huisman L.M., Carlsson A.E., Gellat C.D., Ehrenreich H.* Mechanism for energetic-vacancy stabilization: TiC and TiO. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22, № 2. P. 991–1006.
184. *Gubanov V.A., Ivanovsky A.L., Shveikin G.P., Ellis D.E.* Vacancies and energy spectrum of refractory metal compounds: TiC and TiO. // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 45, № 7. P. 719–730.
185. *Ivanovsky A.L., Anisimov V.I., Novikov D.L., Lichtenstein A.I., Gubanov V.A.* The influence of structural defects on the electron properties of interstitial alloys — I. Lattice vacancies. // J. Phys. Chem. Solids. 1988. V. 49, № 5. P. 465–477.
186. *Leung C., Weinert M., Allen P. B., Wentzcovitch R.M.* First-principles study of titanium oxides. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54, № 11. P. 7857–7864.
187. *Wertheim G. K., Buchanan D.N. E.* Conduction band of TiO<sub>1+x</sub>. // Phys. Rev. B. 1978. V. 17, № 6. P. 2780–2781.
188. *Gokhale S., Barman S.R., Sarma D.D.* Dielectric function and optical conductivity of TiO<sub>x</sub> (0,8 < x < 1,3) determined from electron energy-loss spectroscopy. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52, № 20. P. 14526–14530.
189. *Jennison D.R., Kunz A.B.* Significant differences between Hartree-Fock and local-exchange energy bands for TiO. // Phys. Rev. Letters. 1977. V. 39, № 7. P. 418–421.
190. *Burdett J.K., Hughbanks T.* NbO and TiO structural and electronic stability of structures derived from rock salt. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106, № 11. P. 3101–3113.
191. *Hobiger G., Herzog P., Eibler R., Schlapansky F., Neckel A.* The influence of titanium and oxygen vacancies on the chemical bonding in titanium oxide. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2, № 20. P. 4595–4612.



192. *Tsutsumi K., Aita O., Ichikawa K.* X-ray TiK spectra and band structure of oxides of titanium. // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 15, № 10. P. 4638–4643.
193. *Цидильковский И. М.* Бесщелевые полупроводники — новый класс веществ. М.: Наука, 1986. 238 с.
194. *Mott N. F., Davis E. A.* *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials.* Oxford: Clarendon Press, 1971. 451 pp.
195. *Takeuchi S., Suzuki K.* Electrical resistivity and Hall coefficient of nonstoichiometric TiO phase. // *J. Japan. Inst. Metals.* 1969. V. 33, № 3. P. 284–290.
196. *Banus M. D., Reed T. B.* Structural, electrical and magnetic properties of vacancy stabilized cubic TiO and VO. // In: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids* / Eds. L. Eyring, M. O. Keefe. Amsterdam–London: North-Holland Publ., 1970. P. 488–521.
197. *Gruber H., Krautz E.* Magnetoresistance and conductivity in the binary system titanium — oxygen. // *Physica status solidi (a).* 1982. V. 69, № 1. P. 287–295.
198. *Takeuchi S., Suzuki K.* Magnetic susceptibility, electrical resistivity and electronic state related with defect structure for the nonstoichiometric VO phase. // *J. Japan. Inst. Metals.* 1969. V. 33, № 4. P. 409–414.
199. *Матвеев И. И., Дубровская Л. Б., Богомолов Г. Д., Зубков В. Г., Гельд П. В.* Электропроводность оксикаридов титана. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1970. Т. 6, № 6. С. 1190–1191.
200. *Зубков В. Г., Матвеев И. И., Дубровская Л. Б., Богомолов Г. Д., Гельд П. В.* Нейтронографическое исследование структуры оксикаридов титана. // *Доклады АН СССР.* 1970. Т. 191, № 2. С. 323–325.
201. *Kojima H., Tebble R. S., Williams D. E. G.* The variation with temperature of the magnetic susceptibility of some of the transition elements. // *Proc. Roy. Soc. A.* 1961. V. 260, № 1301. P. 237–250.
202. *Kohlhaas R., Weiss W. D.* Die magnetische Suszeptibilität von Titan und Vanadin zwischen 100 und 2000 K. // *Zs. Naturforschung.* 1965. Bd. 20a, № 9. S. 1227–1229.
203. *Столяров В. В., Назарова С. З., Кильмаметов А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И.* Особенности структуры и магнитная восприимчивость ультрамелкозернистого титана, полученного равноканальным угловым прессованием с последующей прокаткой. // В кн.: *Проблемы нанокристаллических материалов.* / Под ред. В. В. Устинова и Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 409–419.
204. *Squire C. F., Kaufmann A. R.* Magnetic susceptibilities of Ti and Zr. // *J. Chem. Phys.* 1941. V. 9, № 9. P. 673–677.
205. *Taniguchi S., Tebble R. S., Williams D. E. G.* The magnetic susceptibilities of some transition metal alloys and the corresponding density of states curves. // *Proc. Roy. Soc. A.* 1962. V. 265, № 1323. P. 502–518.
206. *Kriessman C. J.* High-temperature magnetic susceptibility of V, Nb, W, and Mo. // *Rev. Modern Phys.* 1953. V. 25, № 1. P. 122–126.
207. *Kohlhaas R., Wunsch K. M.* Der Paramagnetismus der Übergangsmetalle Nb, Ta, Mo, W und Re als Funktion der Temperatur. // *Zs. Angew. Physik.* 1971. Bd. 32, № 2. S. 158–163.
208. *Suzuki H., Miyahara S.* Magnetic susceptibilities of V, Zr, and Nb. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1965. V. 20, № 11. P. 2102–2103.
209. *Hoare F. E., Kovelites J. S., Matthews J. C., Preston J.* The temperature variation of susceptibility of tantalum. // *Proc. Phys. Soc. B.* 1954. V. 67, № 9. P. 728–730.
210. *Wolcott N. M.* The atomic heats of titanium, zirconium and hafnium. // *Philosoph. Mag.* 1957. V. 2, № 22. P. 1246–1254.

211. *Heiniger F., Bucher E., Muller J.* Low temperature specific heat of transition metals and alloys. // *Physik Kondens. Materie.* 1966. Bd. 5, № 4. S. 243–284.
212. *Collings E. W., Ho J. C.* Magnetic susceptibility and low-temperature specific heat of high-purity titanium. // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 2, № 2. P. 234–244.
213. *Collings E. W., Ho J. C.* Magnetic-susceptibility and low-temperature specific-heat of Ti, Zr, and Hf. // *Phys. Rev. B.* 1971. V. 4, № 2. P. 349–356.
214. *Heiniger F., Muller J.* Bulk superconductivity in dilute hexagonal titanium alloys // *Phys. Rev.* 1964. V. 134, № 6A. P.A1407-A1409.
215. *Jensen M. A., Maita J. P.* Superconductivity and electronic specific heat in the scandium-zirconium system. // *Phys. Rev.* 1966. V. 149, № 1. P. 409–414.
216. *Kneip G. D., Betterton J. O., Scarbrough J. O.* Low-temperature specific heats of titanium, zirconium, and hafnium. // *Phys. Rev.* 1963. V. 130, № 5. P. 1687–1692.
217. *Betterton J. O., Scarbrough J. O.* Low-temperature specific heats of Zr-Ti, Zr-Hf, and Zr-Sc alloys. // *Phys. Rev.* 1968. V. 168, № 3. P. 715–725.
218. *Corak W. S., Goodman B. B., Satterthwaite C. B., Wexler A.* Atomic heats of normal and superconducting vanadium. // *Phys. Rev.* 1956. V. 102, № 3. P. 656–661.
219. *Cheng C. H., Gupta K. P., van Reuth E. C., Beck P. A.* Low-temperature specific heat of body-centered cubic Ti-V alloys. // *Phys. Rev.* 1962. V. 126, № 6. P. 2030–2033.
220. *Van der Hoeven B. J. C., Keesom P. H.* Specific heat of niobium between 0,4 and 4,2 K. // *Phys. Rev.* 1964. V. 134, № 5A. P.A1320-A1321.
221. *Corsan J. M., Cook A. J.* Electronic specific heat and superconducting properties of Nb-Ta alloys. // *Phys. Letters A.* 1969. V. 28, № 7. P. 500–501.
222. *Corsan J. M., Cook A. J.* Specific heat and superconductivity of binary alloys, containing V, Nb and Ta. // *Physica status solidi.* 1970. V. 40, № 2. P. 657–665.
223. *Галошина Э. В.* Магнитная восприимчивость переходных d-металлов, не обладающих магнитным порядком. // *УФН.* 1974. Т. 113, № 1. С. 105–128.
224. *McMillan W. L.* Transition temperature of strong coupled superconductors. // *Phys. Rev.* 1968. V. 167, № 2. P. 331–334.
225. *Назарова С. З., Гусев А. И.* Стехиометрические твердые растворы карбидов ниобия и тантала и их свойства. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1987. 63 с.
226. *Shimizu M., Takahashi T., Katsuki A.* Magnetic susceptibility and electronic specific heat of transition metals and alloys. IV. V and Ti metals and V-Cr and V-Ti alloys. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1963. V. 18, № 8. P. 1192–1203.
227. *Bakonyi I., Ebert H., Liechtenstein A. I.* Electronic structure and magnetic susceptibility of the different structural modifications of Ti, Zr, and Hf. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48, № 11. P. 7841–7849.
228. *Van Ostenburg D. O., Lam D. J., Shimizu M., Katsuki A.* NMR, magnetic susceptibility and electronic specific heat of Nb and Mo metals and Nb-Tc and Nb-Mo alloys. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1963. V. 18, № 12. P. 1744–1754.
229. *Katsuki A., Shimizu M.* Magnetic susceptibility and electronic specific heat of transition metals and alloys. VIII. Hf, Ta, W and Re metals and their alloys. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1966. V. 21, № 2. P. 279–286.
230. *Costa P., Conte R. R.* Properties of the carbides of transition metals. // In: *Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology* / Eds. J. T. Waber, P. Chiotti, W. N. Miner. Edwards, Ann Arbor (Michigan): Inst. Metals Div., 1964. Spec. Rep, № 13. P. 3–28.
231. *Caudron R., Castaing J., Costa P.* Electronic structure of face centred cubic titanium and vanadium carbide alloys. // *Solid State Commun.* 1970. V. 8, № 8. P. 621–625.



232. Okaz A. M., Keesom P. H. Specific heat and magnetization of the superconducting monoxides: NbO and TiO. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12, № 11. P. 4917–4928.
233. Том Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 296 с.
234. Ishikawa M., Toth L. E. Spezifische Wärme und magnetische Suszeptibilität von Vanadincarbiden VC<sub>x</sub>. // Monatsh. Chem. 1972. Bd. 103, № 2. S. 492–502.
235. Toth L. E., Ishikawa M., Chang Y. A. Low temperature heat capacities of superconducting niobium and tantalum carbides. // Acta Metall. 1968. V. 16, № 9. P. 1183–1187.
236. Назарова С. З., Коуров Н. И., Гусев А. И. Низкотемпературная теплоемкость сверхпроводящих твердых растворов Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>C. // ЖФХ. 1988. Т. 62, № 3. С. 606–610.
237. Немошкаленко В. В., Иващенко В. И., Кривицкий В. П., Латыпов С. И., Лисенко А. А., Мамко Б. П., Несенюк А. П., Синельниченко А. К. Исследование электронного строения нестехиометрических карбидов ниобия. // Металлофизика. 1990. Т. 12, № 1. С. 3–9.
238. Ishikawa M., Toth L. E. Electronic specific heat and superconductivity in the group-V transition metals. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3, № 6. P. 2609–2617.
239. Селвуд П. Магнетохимия. М.: Иностран. лит., 1958. 316 с.
240. Волкеништейн Н. В., Галошина Э. В., Щеголихина Н. И. Анизотропия парамагнитной восприимчивости циркония. // ФММ. 1968. Т. 25, № 1. С. 180–183.
241. Волкеништейн Н. В., Галошина Э. В., Романов Е. П., Щеголихина Н. И. Парамагнитная восприимчивость монокристаллов титана и рутения. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61, № 4. С. 1506–1510.
242. Зуева Л. В., Липатников В. Н., Гусев А. И. Магнитная восприимчивость и упорядочение карбида титана. // ЖФХ. 1999. Т. 73, № 12. С. 2163–2169.
243. Borukhovich A. S., Dubrovskaya L. B., Matveenko I. I., Geld P. V. Magnetic susceptibility and energy band structure of zirconium monocarbide. // Physica status solidi. 1969. V. 36, № 1. P. 97–102.
244. Gusev A. I., Zyryanova A. N. Ordering and magnetic susceptibility of non-stoichiometric hafnium carbide. // Physica status solidi (a). 2000. V. 177, № 2. P. 419–437.
245. Борухович А. С., Волкова Н. М. О полосе проводимости нестехиометрического монокарбида ванадия. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1971. Т. 7, № 9. С. 1529–1532.
246. Борухович А. С., Дубровская Л. Б., Матвеев И. И., Гельд П. В. Магнитная восприимчивость монокарбидов ниобия и тантала при низких температурах. // ФТТ. 1969. Т. 11, № 3. С. 830–832.
247. Липатников В. Н., Гусев А. И., Ремпель А. А., Швейкин Г. П. Эффект структурного перехода на магнитной восприимчивости карбида тантала. // Доклады АН СССР. 1987. Т. 297, № 4. С. 849–853.
248. Ивановский А. Л., Губанов В. А., Курмаев Э. З., Швейкин Г. П. Электронное строение и химическая связь в нестехиометрических тугоплавких соединениях на основе переходных металлов IVa, Va подгрупп. // Успехи химии. 1983. Т. 52, № 5. С. 704–742.
249. Gubanov V. A., Ivanovsky A. L., Zhukov V. P. Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 256 pp.
250. Redinger J., Eibler R., Herzig P., Neckel A., Podloucky R., Wimmer E. Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium carbide. 1. Band structure and density of states. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46, № 3. P. 383–398.
251. Bittner H., Goretzki H. Magnetische Untersuchungen der Carbide TiC, ZrC, HfC, VC, NbC und TaC. // Monatsh. Chem. 1962. Bd. 93, № 5. S. 1000–1004.

252. Лесная М. И., Немченко В. Ф., Виницкий И. М., Науменко В. Я. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокарбида титана в области гомогенности. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13, № 5. С. 840–843.
253. Матвеев И. И., Дубровская Л. Б., Гельд П. В., Третникова М. Г. Магнитная восприимчивость кубического карбида ниобия. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1, № 7. С. 1062–1064.
254. Генкин Я. Е., Милованова И. А., Лякуткин А. В. Магнитная восприимчивость некоторых соединений ниобия с бором, углеродом и азотом. // Изв. АН КазССР. Сер. физ.-мат. 1976, № 2. С. 12–16.
255. Дубровская Л. Б., Матвеев И. И. Магнитные свойства кубического карбида тантала. // ФММ. 1965. Т. 19, № 2. С. 199–204.
256. Дубровская Л. Б., Назарова С. З., Качковская Э. Т. Магнитная восприимчивость упорядоченного карбида титана. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20, № 5. С. 783–785.
257. Goretzki H. Untersuchung der magnetischen, elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften der Karbide und Nitride der 4a- und 5a-Übergangsmetalle. Dissertation. Wien: Universität Wien, 1963. 93 pp.
258. Зуева Л. В., Назарова С. З., Липатников В. Н., Гусев А. И. Влияние атомно-вакансионного упорядочения на магнитную восприимчивость нестехиометрического карбида титана. // Доклады РАН. 1999. Т. 365, № 1. С. 82–86.
259. Зырянова А. Н., Назарова С. З., Гусев А. И. Аномалия магнитной восприимчивости как свидетельство упорядочения нестехиометрического карбида гафния  $\text{HfC}_y$ . // Доклады РАН. 1998. Т. 359, № 3. С. 348–353.
260. Зырянова А. Н., Гусев А. И. Магнитная восприимчивость и упорядочение нестехиометрического карбида гафния. // ЖФХ. 1998. Т. 72, № 12. С. 2234–2242.
261. Гусев А. И., Зырянова А. Н. Атомно-вакансионное упорядочение и магнитная восприимчивость нестехиометрического карбида гафния. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69, № 4. С. 296–301.
262. Липатников В. Н., Ремпель А. А., Гусев А. И. Влияние упорядочения вакансий на магнитную восприимчивость карбида тантала. // ЖНХ. 1988. Т. 33, № 7. С. 1860–1863.
263. Липатников В. Н., Гусев А. И. Магнитная восприимчивость  $\text{TaC}_y$  в неупорядоченном и упорядоченном состояниях. // В сб.: Химия твердого тела. Свердловск: Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, 1988. С. 144–149.
264. Gusev A. I., Rempel A. A., Lipatnikov V. N. Magnetic susceptibility and atomic ordering in tantalum carbide. // Physica status solidi (a). 1988. V. 106, № 2. P. 459–466.
265. Landesman J. P., Christensen A. N., de Novion C. H., Lorenzelli C. H., Convert P. Order-disorder transition and structure of the ordered vacancy compound  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ : powder neutron diffraction studies. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 18, № 4. P. 809–823.
266. Goretzki H. Neutron diffraction studies of titanium–carbon and zirconium–carbon alloys. // Physica Status Solidi. 1967. V. 20, № 2. P. K141–K143.
267. Каримов И., Эм В. Т., Хидиров И., Латергаус И. С. Нейтронографическое исследование упорядочения в карбидах титана и циркония. // Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук. 1979, № 4. С. 81–83.
268. Джалабадзе Н. В., Эристави Б. Г., Майсурадзе Н. И., Кутелия Э. Р. О структуре кристаллических фаз в тонких пленках  $\text{Ti-C}$ . // ФММ. 1998. Т. 86, № 1. С. 85–92.

269. *Липатников В.Н., Гусев А.И.* Упорядочение в карбидах титана и ванадия. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 265 с.
270. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Фазовые диаграммы систем Ti-C и Ti-N и атомное упорядочение нестехиометрических карбида и нитрида титана. // Доклады РАН. 1993. Т. 332, № 6. С. 717–721.
271. *Гусев А.И.* Превращения беспорядок–порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях. // УФН. 2000. Т. 170, № 1. С. 3–40.
272. *Lipatnikov V.N., Safonov A.V., Gusev A.I., Rempel A.A.* C-Ti. // MSIT Workplace — Research Results. Stuttgart: MSI, 2002, № 50.10097.9.20. P. 1–2.
273. *Гусев А.И.* Фазовые диаграммы упорядоченных нестехиометрических карбида гафния и нитрида титана. // Доклады РАН. 1992. Т. 322, № 5. С. 918–923.
274. *Gusev A.I., Rempel A.A.* Calculation of phase diagrams of interstitial compounds. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55, № 3. P. 299–304.
275. *Gusev A.I., Rempel A.A.* Atomic ordering and phase equilibria in strongly nonstoichiometric carbides and nitrides. // In: Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides / Eds. Y. G. Gogotsi and R. A. Andrieviski. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 47–64.
276. *Ремпель А.А., Макарова О.В., Назарова С.З., Гусев А.И.* Нанокристаллический нестехиометрический карбид ванадия с повышенной микротвердостью. // В кн.: Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы / труды второй межрегиональной конференции (Красноярск, 5–7 октября 1999 г.). Красноярск: КГТУ, 1999. С. 168–174.
277. *Gusev A.I., Rempel A.A.* Nanocrystalline Materials. Cambridge: Cambridge Intern. Science Publ., 2004. 351 pp.
278. *Волкова Н.М., Гельд П.В.* Температурные зависимости энтальпии карбидов ванадия. // Труды Института химии УФАН СССР. 1967. Вып.14. С. 41–46.
279. *Гусев А.И.* Фазовая диаграмма системы ванадий–углерод с учетом упорядочения нестехиометрического карбида ванадия. // ЖФХ. 2000. Т. 74, № 4. С. 600–606.
280. *Yasui M., Shimizu M.* Relativistic formulae for the wavevector-dependent magnetic susceptibilities and the numerical calculation of the orbital and spin-orbit magnetic susceptibilities in vanadium. // J. Phys. F.: Metal Phys. 1985. V. 15, № 11. P. 2365–2374.
281. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
282. *Дубровская Л.Б., Рабинькин А.Г., Гельд П.В.* О природе сверхпроводящих монокарбидов ниобия и тантала. // ЖЭТФ. 1972. Т. 62, № 1. С. 300–306.
283. *Geld P.V., Tskhai V.A., Borukhovich A.S., Dubrovskaya L.B., Matveenko I.I.* Conduction band of IV a and V a subgroup transition metal carbides (I). // Physica status solidi (b). 1970. V. 42, № 1. P. 85–93.
284. *Redinger J., Eibler R., Herzig P., Neckel A., Podloucky R., Wimmer E.* Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium carbide. 2. Electron densities and chemical bonding. // J. Phys. Chem. Solids. 1986. V. 47, № 4. P. 387–393.
285. *Ремпель А.А., Гусев А.И., Гололобов Е.М., Прыткова Н.А., Томило Ж.М.* Влияние упорядочения на температуру перехода в сверхпроводящее состояние нестехиометрического карбида ниобия. // ФТТ. 1986. Т. 28, № 1. С. 279–281.
286. *Ремпель А.А., Гусев А.И., Гололобов Е.М., Прыткова Н.А., Томило Ж.М.* Теплоемкость, сверхпроводимость и переход порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде ниобия. // ЖФХ. 1987. Т. 61, № 7. С. 1761–1766.

287. Ремпель А. А., Гусев А. И. Ближний порядок в упорядоченных сплавах и фазах внедрения. // ФТТ. 1990. Т. 32, № 1. С. 16–24.
288. Rempel A. A., Gusev A. I. Short-range order in superstructures. // Physica status solidi (b). 1990. V. 160, № 2. P. 389–402.
289. Billingham J., Bell P. S., Lewis M. H. Vacancy short-range order in substoichiometric transition metal carbides and nitrides with the NaCl structure. Electron diffraction studies of short-range ordered compounds. // Acta Crystallogr. A. 1972. V. 28, № 6. P. 602–606.
290. Sauvage M., Parthe E. Vacancy short-range order in substoichiometric transition metal carbides and nitrides with the NaCl structure. Numerical calculation of vacancy arrangement. // Acta Crystallogr. A. 1972. V. 28, № 6. P. 607–616.
291. Sauvage M., Parthe E., Yelon W. B. Neutron diffraction measurement of diffuse scattering in  $\text{VC}_{0.75}$ . // Acta Crystallogr. A. 1974. V. 30, № 4. P. 597–599.
292. De Novion C. H., Maurice V. Order and disorder in carbides and nitrides. // J. Physique Colloq. (France). 1977. V. 38, № 7. P. C7-211–C7-220.
293. Moisy-Maurice V., de Novion C. H., Christensen A. N., Just W. Elastic diffuse neutron scattering study of the defect structure of  $\text{TiC}_{0.76}$  and  $\text{NbC}_{0.73}$ . // Solid State Commun. 1981. V. 39, № 5. P. 661–665.
294. Hiraga K., Hirabayashi M. Long-range and short-range order in interstitial compounds  $\text{M}_2\text{X}$  with special reference to  $\text{V}_2\text{C}$  and  $\text{Nb}_2\text{C}$ . // J. Physique Colloq. (France). 1977. V. 38, № 7. P. C7-224 - C7-226.
295. Назарова С. З., Гусев А. И. Магнитная восприимчивость как метод исследования ближнего порядка в сильно нестехиометрических карбидах. // ЖСХ. 2001. Т. 42, № 3. С. 563–581.
296. Айвазов М. И., Гуров С. В., Саркисян А. Г. Магнитные свойства ванадия в области гомогенности. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 2. С. 213–216.
297. Ehrlich P. Phasenverhältnisse und magnetisches Verhalten im System Titan/Sauerstoff. // Z. Elektrochem. 1939. Bd. 45, № 5. S. 362–370.
298. Васильев Я. В., Хрычова Д. Д., Ария С. М. Магнитная восприимчивость низших окислов титана. // ЖНХ. 1963. Т. 8, № 4. С. 788–790.
299. Takeuchi S., Suzuki K. Magnetic susceptibility of the nonstoichiometric TiO phase. // J. Japan. Inst. Metals. 1969. V. 33, № 3. P. 279–284.
300. Айвазов М. И., Гуров С. В., Домашнев И. А., Саркисян А. Г. Исследование магнитной восприимчивости фазы переменного состава  $\text{TiO}_{1\pm x}$ . // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 7. С. 1180–1182.
301. Mott N. F. Metall-Insulator Transitions. London: Taylor & Francis, 1974. 294 pp.
302. Mott N. Электроны в неупорядоченных структурах. М.: Мир, 1969. 172 с.
303. Kittel C. Introduction to Solid State Physics. 7-th edition. New York: Wiley & Sons, 1996. P. 284.
304. Цидильковский И. М. Электронный спектр бесщелевых полупроводников. Свердловск: УрО АН СССР, 1991. 224 с.
305. Валеева А. А., Танг Г., Гусев А. И., Ремпель А. А. Наблюдение структурных вакансий в монооксиде титана методом просвечивающей электронной микроскопии. // ФТТ. 2003. Т. 45, № 1. С. 84–90.
306. Валеева А. А., Танг Г., Гусев А. И., Ремпель А. А. Наблюдение структурных вакансий. // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 77, № 1. С. 28–33.
307. Gusev A. I. Short-range order in nonstoichiometric transition metal carbides, nitrides and oxides. // Physica status solidi (b). 1989. V. 156, № 1. P. 11–40.

308. *Froidevaux C., Rossier D.* NMR-investigation of the atomic and electronic structure of vanadium and niobium carbides. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1967. V. 28, № 7. P. 1197–1209.
309. *De Novion C. H., Beuneu B., Priem T., Lorenzelli N., Finel A.* Defect structures and order–disorder transformations in transition metal carbides and nitrides. // In: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* / Ed. R. Freer. Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 1990. P. 329–355.
310. *Bittner H., Goretzki H., Benesovsky F., Nowotny H.* Über einige Monocarbid — Mononitrid - Systeme und deren magnetische Eigenschaften. // *Monatsh. Chem.* 1963. Bd. 94, № 3. S. 518–526.
311. *Дубровская Л. Б., Борухович А. С., Матвеев И. И., Швейкин Г. П., Гельд П. В.* Магнитная восприимчивость, электросопротивление и эффект Холла твердых растворов  $TiC_xN_{1-x}$ . // *ФММ.* 1971. Т. 32, № 3. С. 555–561.
312. *Dubrovskaya L. B., Mitrofanov B. V., Nazarova S. Z., Geld P. V., Shveikin G. P.* Magnetic susceptibility and electrical resistivity of nonstoichiometric titanium carbonitride. // *Physica status solidi (a).* 1974. V. 25, № 2. P.K167-K171.
313. *Дубровская Л. Б., Назарова С. З., Орданьян С. С.* Некоторые физические свойства твердых растворов монокарбидов ниобия и молибдена. // *ФММ.* 1975. Т. 39, № 4. С. 882–884.
314. *Гусев А. И., Дубровская Л. Б., Швейкин Г. П.* Магнитная восприимчивость и электросопротивление твердых растворов  $ZrN-NbC$ . // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1975. Т. 11, № 6. С. 1147–1148.
315. *Гусев А. И., Дубровская Л. Б., Швейкин Г. П.* Магнитная восприимчивость и зонная структура твердых растворов в системах  $ZrN-NbC$  и  $Zr_{0.5}Nb_{0.5}C_xN_{1-x}$ . *Изв. АН СССР.* // *Неорган. материалы.* 1975. Т. 11, № 10. С. 1774–1777.
316. *Гусев А. И., Дубровская Л. Б.* Твердые растворы  $ZrC-NbN$  и  $Zr_{0.5}Nb_{0.5}C_xN_{1-x}$ , их магнитная восприимчивость и зонная структура. // В кн.: *Синтез и свойства соединений редких элементов III–V групп.* Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1976. С. 16–21.
317. *Гусев А. И., Дубровская Л. Б., Швейкин Г. П.* Электросопротивление, магнитная восприимчивость, микротвердость и коэффициент линейного расширения твердых растворов  $ZrN-NbC$ . // В кн.: *Синтез и свойства соединений редких элементов III–V групп.* Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1976. С. 22–28.
318. *Дубровская Л. Б., Назарова С. З.* Магнитная восприимчивость твердых растворов монокарбидов титана и ванадия. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1978. Т. 14, № 3. С. 473–480.
319. *Dubrovskaya L. B., Nazarova S. Z., Prekul A. F.* Superconducting and normal properties of solid solutions  $Nb_{1-x}Ta_xC_y$ . // *Physica status solidi (a).* 1982. V. 69. No 1. P. 167–172.
320. *Гусев А. И., Назарова С. З., Коуров Н. И.* Низкотемпературная теплоемкость и магнитная восприимчивость сверхпроводящих твердых растворов карбидов ниобия и тантала. // *ФТТ.* 1987. Т. 29, № 6. С. 1879–1882.
321. *Самсонов Г. В., Нешпор В. С., Стрельникова Н. С.* Магнитная восприимчивость твердых растворов некоторых металлоподобных соединений. // *Докл. АН УССР.* 1958, № 8. С. 838–840.
322. *Dubrovskaya L. B., Nazarova S. Z.* Some regularities in the behavior of the magnetic, electrokinetic and superconducting properties of transition metal monocarbide and mononitride solid solutions. // *Physica status solidi (a).* 1984. V. 83, № 1. P. 11–38.



323. Швейкин Г. П., Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Гусев А. И., Губанов В. А., Курмаев Э. З. Соединения переменного состава и их твердые растворы. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1984. 292 с.
324. Вонсовский С. В., Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. М.: Наука, 1977. 384 с.
325. Нешпор В. С., Никитин В. П., Новиков В. И. Сверхпроводимость и остаточное сопротивление карбида титана. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7, № 10. С. 1743–1747.
326. Уткина Т. Г., Каримов Ю. С., Рогачев А. С. О возможности существования высокотемпературной сверхпроводящей фазы карбида титана вблизи нижней границы области гомогенности. // ФТТ. 1984. Т. 26, № 1. С. 286–288.
327. Никитин В. П., Новиков В. И., Нешпор В. С., Попов В. В. О сверхпроводимости сплавов цирконий–углерод. // ФТТ. 1975. Т. 17, № 11. С. 3406–3408.
328. Giorgi A. L., Szklarz E. G., Storms E. K., Bowman A. L., Matthias B. T. Effect of composition on the superconducting transition temperature of tantalum carbide and niobium carbide. // Phys. Rev. 1962. V. 125, № 3. P. 837–838.
329. Willens R. H., Buehler E., Matthias B. T. Superconductivity of transition metal carbides. // Phys. Rev. 1967. V. 159, № 2. P. 327–330.
330. Christensen A. N. Vacancy order in Nb<sub>6</sub>C<sub>5</sub>. // Acta Chem. Scand. A. 1985. V. 39, № 10. P. 803–804.
331. Гинзбург В. Л. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. // УФН. 1968. Т. 95, № 1. С. 91–110; 1970. Т. 101, № 2. С. 185–215.
332. Shaklette L. W., Radosevich L. G., Williams W. S. Gap energy of superconducting niobium carbide. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4, № 1. P. 84–87.
333. Мигдал А. Б. Взаимодействие электронов с колебаниями решетки в нормальном состоянии. // ЖЭТФ. 1958. Т. 34, № 6. С. 1438–1446.
334. Булаевский Л. Н., Гинзбург В. Л., Жарков Г. Ф., Киржниц Д. А., Копаев Ю. В., Максимов Е. Г., Хомский Д. И. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости / Под ред. В. Л. Гинзбурга. М.: Наука, 1977. 400 с.
335. Элиашберг Г. М. Взаимодействие электронов с колебаниями решетки в сверхпроводнике. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38, № 3. С. 976–996.
336. Morel P., Anderson P. W. Calculation of the superconducting state parameters with retarded electron-phonon interaction. // Phys. Rev. 1962. V. 125, № 4. P. 1263–1271.
337. Bennemann K. H., Garland J. W. Theory for superconductivity in d-band metals. // In: Superconductivity in d- and f-Band Metals (AIP Conf. Proc., № 4, Rochester, 1971) / Ed. D. H. Douglas. New York: AIP, 1972. P. 103–137.
338. Borukhovich A. S., Geld P. V., Tskhai V. A., Dubrovskaya L. B., Matveenko I. I. Conduction band of IV a and V a subgroup transition metal carbides (II). // Physica status solidi (b). 1971. V. 45, № 1. P. 179–187.
339. Morinaga M., Sato K., Aoki A., Adachi H., Harada J. Existence of a vacancy band in electronic structures of niobium metal compounds. // Philosoph. Mag. 1983. V. 47, № 1. P. 107–111.
340. Свидзинский А. В. Пространственно-неоднородные задачи теории сверхпроводимости. М.: Наука, 1982. 312 с.
341. Ремпель А. А., Липатников В. Н., Гусев А. И. Функция распределения атомов углерода и параметры в упорядоченных карбидах типа М<sub>6</sub>C<sub>5</sub>. // Кристаллография. 1987. Т. 32, № 4. С. 1032–1033.
342. Gusev A. I., Rempel A. A. Vacancy distribution in ordered Me<sub>6</sub>C<sub>5</sub>-type carbides. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1987. V. 20, № 31. P. 5011–5025.

343. Хлюстиков И. Н., Москвин С. И. Сверхпроводимость плоскости двойникования и топологический фазовый переход в двумерной сверхпроводящей системе. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89, № 5. С. 1846–1856.
344. Буздин А. И., Хвориков Н. А. Анализ сверхпроводимости плоскости двойникования в олове и ниобии. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89, № 5. С. 1857–1869.
345. Каримов Ю. С., Уткина Т. Г. Сверхпроводимость нестехиометрического карбида ниобия. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51, № 9. С. 468–470.
346. Гусев А. И., Ремпель А. А., Липатников В. Н. Несоразмерная сверхструктура и сверхпроводимость в карбиде тантала. // ФТТ. 1991. Т. 33, № 8. С. 2298–2305.
347. Pessal N., Gold R. E., Johansen H. A. A study of superconductivity in interstitial compounds. // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29, № 1. P. 19–38.
348. Ремпель А. А., Липатников В. Н., Гусев А. И. Сверхструктура в нестехиометрическом карбиде тантала. // Доклады АН СССР. 1990. Т. 310, № 4. С. 878–882.
349. Липатников В. Н., Ремпель А. А., Гусев А. И. Теплоемкость карбида тантала в состояниях с разной степенью порядка. // ФТТ. 1989. Т. 31, № 10. С. 285–287.
350. Гусев А. И., Ремпель А. А., Липатников В. Н. Термодинамическая модель атомного упорядочения. V. Теплоемкость нестехиометрических соединений в разных структурных состояниях. // ЖФХ. 1990. Т. 64, № 9. С. 2343–2348.
351. Gusev A. I., Rempel A. A., Lipatnikov V. N. Heat capacity of niobium and tantalum carbides NbC<sub>y</sub> and TaC<sub>y</sub> in disordered and ordered states below 300 K. // Physica status solidi (b). 1996. V. 194, № 2. P. 467–482.
352. Willens R. H., Buehler E. The superconductivity of the monocarbides of tungsten and molybdenum. // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 7, № 1. P. 25–26.
353. Matthias B. T. Transition temperatures of superconductors. // Phys. Rev. 1953. V. 94, № 4. P. 874–876.
354. Ремпель А. А., Гусев А. И. Теплоемкость карбида ниобия в различных структурных состояниях. // ЖФХ. 1988. Т. 62, № 11. С. 2897–2901.
355. Rempel A. A., Gusev A. I. Heat capacity of niobium carbide in different structural states. // Physica status solidi (a). 1989. V. 113, № 2. P. 353–358.
356. Назарова С. З., Гусев А. И. Теплоемкость твердых растворов Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>C. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24, № 5. С. 747–751.
357. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.: Физматгиз, 1963. 312 с.
358. Lowndes D. H., Finegold L., Lye R. G. Low temperature specific heat of vanadium carbide. // Philosoph. Mag. 1970. V. 21, № 170. P. 245–255.
359. Sandenaw T. A., Storms E. K. Heat capacities of NbC<sub>0.702</sub>, NbC<sub>0.825</sub>, NbC<sub>0.980</sub> and Nb<sub>2</sub>C below 320 K. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27, № 1. P. 217–218.
360. Kelley K. K. Specific heat at low temperatures of tantalum oxide and tantalum carbide. // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62, № 4. P. 818–819.
361. Ciguani M. Metodi Monte-Carlo e sequenze pseudo casuali. // Rendiconti del Seminario Matematico e Fisico di Milano. 1964. V. 34, № 1. P. 99–129.
362. Nelder J. A., Mead R. Simplex method for function minimization. Comput. // J. 1965. V. 7, № 4. P. 308–313.
363. Davidon W. C. Variance algorithm for minimization. Comput. // J. 1968. V. 10, № 4. P. 406–410.
364. Gusev A. I., Rempel A. A. Calculating the energy parameters for CV and OPF methods. // Physica status solidi (b). 1987. V. 140, № 2. P. 335–346.



365. Гусев А. И., Ремпель А. А., Липатников В. Н. Термодинамическая модель атомного упорядочения. III. Расчет энергии кластеров. // ЖФХ. 1987. Т. 61, № 4. С. 916–921.
366. Huber E. J., Head E. L., Holley C. E., Storms E. K., Krikorian N. H. The heat of combustion of niobium carbides. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65, № 10. P. 1846–1849.
367. Гельд П. В., Кусенко Ф. Г. Теплосодержание и теплоемкость окислов и карбидов ниобия при высоких температурах. // Металлургия и топливо. 1960, № 2. С. 79–86.
368. Huber E. J., Head E. L., Holley C. E., Bowman A. L. The heat of formation of tantalum carbides. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67, № 4. P. 794–796.
369. Болгар А. С., Гусева Е. А., Горбатюк В. А., Фесенко В. В. Теплосодержание и теплоемкость карбида тантала в области гомогенности. // Порошковая металлургия. 1968, № 4. С. 60–62.
370. Lipatnikov V. N., Gusev A. I. High-temperature heat capacity and order - disorder phase transformations in nonstoichiometric titanium carbide. // Physica status solidi (b). 1999. V. 212, № 1. P. R11–R12.
371. Волкова Н. М., Гельд П. В., Алямовский С. И. О фазовом превращении высшего карбида ванадия. // ЖНХ. 1965. Т. 10, № 7. С. 1758–1759.
372. Wiesenberger H., Lengauer W., Ettmayer P. Reactive diffusion and phase equilibria in the V–C, Nb–C, Ta–C and Ta–N systems. // Acta Mater. 1998. V. 46, № 2. P. 651–666.
373. Lengauer W., Binder S., Aigner K., Ettmayer P., Guillou A., Debuigne J. Solid state properties of group IVb carbonitrides. // J. Alloys Comp. 1995. V. 217, № 1. P. 137–147.
374. Арбузов М. П., Голуб С. Я., Хаенко Б. В. Исследование фаз системы Ti–TiC–TiN. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14, № 8. С. 1442–1445.
375. Lobier C., Marcon J. P. Etude et structure d'une nouvelle phase du sous-nitru de titane  $Ti_2N$ . // Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1969. V. 268, № 12. P. 1132–1135.
376. Etchessahar E., Yong-Un Sohn, Harmelin M., Debuigne J. The Ti–N system: kinetic, calorimetric, structural and metallurgical investigations of the  $\delta'$ - $TiN_{0.51}$  phase. // J. Less-Common Metals. 1991. V. 167, № 2. P. 261–281.
377. Lengauer W. A study of  $\delta'$ - $TiN_{1-x}$  formation in temperature gradient diffusion couples. // J. Alloys Comp. 1992. V. 179. P. 289–297.
378. Эм В. Т., Каримов И., Латергаус И. С. Влияние азота на характеристики фазового перехода порядок–беспорядок в  $TiC_x$ . // Металлофизика. 1987. Т. 9, № 4. С. 113–114.
379. Em V. T., Tashmetov M. Yu. The structure of the ordered phase in rocksalt type titanium carbide, carbidenitride, and carbidehydride. // Physica status solidi (b). 1996. V. 198, № 2. P. 571–575.
380. Shomate C. H. Specific heats at low temperatures of  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$  and  $TiN$ . // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68, № 2. P. 310–312.
381. Naylor B. F. High-temperature heat content of  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ , and  $TiO_2$ . // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68, № 6. P. 1077–1080.
382. Ефремова Р. И., Матизен Э. В. Энтальпия монооксида титана при высоких температурах. // ТВТ. 1982. Т. 20, № 2. С. 265–273.
383. Березовский Г. А., Пауков И. Е. Теплоемкость монооксида титана в интервале 8,5–305 К. // ЖФХ. 1982. Т. 56, № 6. С. 1541–1542.

384. Черняев В. С., Швейкин Г. П., Гельд П. В. Теплоемкость, энтропия и энтальпия оксикаридов титана при пониженных температурах. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 3. С. 459–463.
385. Валеева А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И. Теплоемкость неупорядоченного и упорядоченного монооксида титана  $TiO_y$ . // ЖФХ. 2002. Т. 76, № 8. С. 1392–1398.
386. Валеева А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И. Структура и теплоемкость неупорядоченного и упорядоченного монооксида титана. // ЖСХ. 2003. Т. 44, № 2. С. 68–75.
387. Ремпель А. А., Ремпель С. В., Гусев А. И. Количественная оценка степени гомогенности нестехиометрических соединений. // Доклады РАН. 1999. Т. 369, № 4. С. 486–490.
388. Ремпель А. А., Гусев А. И. Получение и оценка гомогенности сильно нестехиометрических неупорядоченных и упорядоченных карбидов. // ФТТ. 2000. Т. 42, № 7. С. 1243–1249.
389. Taylor A., Doyle N. J. The thermal expansion of titanium, vanadium and niobium monoxides. // J. Appl. Crystallogr. 1971. V. 4, № 2. P. 103–109.
390. Павлов И. Е., Алямовский С. И., Швейкин Г. П. Тепловое расширение кубических фаз  $TiO_y$  и  $TiO_yH_m$  при низких температурах. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 8. С. 1451–1452.
391. Taylor A., Doyle N. J. Compressibilities and Grüneisen constant of the monoxides of titanium, vanadium and niobium. // J. Appl. Crystallogr. 1971. V. 4, № 2. P. 109–115.
392. Syano T., Goto T., Nakai J., Nakagawa Y., Iwasaki H. Shock compression of titanium monoxide up to 600 kbar. // J. Phys. Soc. Japan. 1974. V. 37, № 2. P. 442–446.
393. Ramqvist L. Variation of lattice parameter and hardness with carbon content of group 4b metal carbides. // Jernkontorets Annaler. 1968. V. 152, № 10. P. 517–523.
394. Rempel A. A., Gusev A. I., Berger L.-M., Richter V. Nonstoichiometric transition metal carbides - synthesis, properties and potential areas of application. // In: Materials Research Society Symposium Proceedings. V. 327 (Covalent Ceramics II: Non-Oxides. Symposium held November 29–December 2, 1993, Boston, Massachusetts, USA). Eds. A. R. Barron, G. S. Fishman, M. A. Fury, A. F. Hepp. Pittsburgh (Pennsylvania): Materials Research Society, 1994. P. 183–188.
395. Ковальский А. Е., Макаренко Т. Г. Зависимость микротвердости карбида титана от содержания углерода. // ЖТФ. 1953. Т. 23, № 2. С. 265–266.
396. Cadoff I., Nielsen J. P., Miller E. Properties of arc-melted versus powder metallurgy titanium carbide. // In: Plansee Proc. (Papers presented on 2-nd Plansee Seminar «De Re Metallica», 1955). Reutte: Metallwerk Plansee GmbH, 1956. P. 50–55.
397. Chermant J.-L. Du carbure de titane: reactions de formation et proprietes mecaniques. // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 1969. V. 6, № 4. P. 299–312.
398. Спивак И. И., Андриевский Р. А., Рысцов В. Н., Клименко В. В. Ползучесть монокарбида титана в области гомогенности. // Порошковая металлургия. 1974, № 7. С. 69–74.
399. Ткаченко Ю. Г., Орданьян С. С., Юлюгин В. К., Юрченко Д. З., Табатадзе Г. С., Пантелеев И. Б. Характеристики трения, особенности деформации в зоне контакта TiC в области гомогенности. // Порошковая металлургия. 1979, № 6. С. 45–51.

400. *Breval E.* Microplasticity at room temperature of single-crystal titanium carbide with different stoichiometry. // *J. Mater. Sci.* 1981. V. 16, № 10. P. 2781–2788.
401. *Букатов В. Г.* Исследование физико-механических свойств карбидов тугоплавких металлов и некоторых сплавов на их основе / Автореф. канд. дисс. / М.: Моск. Инс. стали и сплавов, 1979. 21 с.
402. *Chermant J.-L., Delavignette P., Deschanvres A.* Etude des bandes de precipitation dans le carbure de titane sous stoechiometrique. // *J. Less-Common Metals.* 1970. V. 21, № 2. P. 89–101.
403. *Синельникова В. С., Штукатурова Т. И., Страшинская Л. В., Шапошников Т. И., Бурханов Г. С., Кузьмищев В. А.* Состав и структура плавленного и монокристаллического карбида титана. // Порошковая металлургия. 1981, № 8. С. 53–57.
404. *Арбузов М. П., Хаенко Б. В., Качковская Э. Т.* Изучение процессов старения и упорядочения в карбиде титана. // ФММ. 1977. Т. 44, № 6. С. 1240–1244.
405. *Липатников В. Н., Зуева Л. В., Гусев А. И.* Микротвердость и размер зерен неупорядоченного нестехиометрического карбида титана. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35, № 11. С. 1330–1336.
406. *Sarian S.* Diffusion of  $^{44}\text{Ti}$  in  $\text{TiC}_x$ . // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40, № 9. P. 3515–3520.
407. *Sarian S.* Diffusion of carbon in  $\text{TiC}$ . // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39, № 7. P. 3305–3310.
408. *Андриевский Р. А., Ланин А. Г., Рымашевский Г. А.* Прочность тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1974. 232 с.
409. *Самсонов Г. В., Божко С. А.* Исследование рекристаллизации при спекании порошков карбидов ниобия и титана. // Порошковая металлургия. 1969, № 7. С. 31–35.
410. *Божко С. А., Самсонов Г. В.* О механизме собирательной рекристаллизации в карбиде титана. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 1. С. 59–63.
411. *Klima J.* Density of states of substoichiometric  $\text{TiC}_x$ . // *J. Phys. C: Solid State.* 1979. V. 12, № 7. P. 3691–3698.
412. *Williams W. S., Shaal R. D.* Elastic deformation, plastic flow, and dislocations in single crystals of titanium carbide. // *J. Appl. Phys.* 1962. V. 33, № 3. P. 955–962.
413. *Hollox G. E., Smallman R. E.* Plastic behavior of titanium carbide. // *J. Appl. Phys.* 1966. Vol. 37, № 2. P. 818–823.
414. *Breval E.* Fracture and plastic deformation of titanium carbide at room temperature. *Scand.* // *J. Metall.* 1981. V. 10, № 2. P. 51–54.
415. *Rowcliffe D. J., Hollox G. E.* Hardness anisotropy, deformation mechanisms, and brittle-to-ductile transition in carbides. // *J. Mater. Sci.* 1971. V. 6, № 10. P. 1270–1276.
416. *Chatterjee D. K., Mendiratta M. G., Lipsitt H. A.* Deformation behavior of single crystals of titanium carbide. // *J. Mater. Sci.* 1979. V. 14, № 9. P. 2151–2156.
417. *Hochst H., Bringans R. O., Steiner P., Wolf Th.* Photoemission study of the electronic structure of stoichiometric and substoichiometric  $\text{TiN}$  and  $\text{ZrN}$ . // *Phys. Rev. B.* 1982. V. 25, № 12. P. 7183–7191.
418. *Porte L., Roux L., Hanus J.* Vacancy effects in the X-ray photoelectron spectra of  $\text{TiN}_x$ . // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28, № 14. P. 3214–3224.
419. *Porte L.* Electronic structure of non-stoichiometric zirconium nitrides  $\text{ZrN}_x$ . // *Solid State Commun.* 1984. V. 50, № 12. P. 303–306.
420. *Pecheur P., Toussaint G., Kauffer E.* Electronic structure of carbon vacancy in  $\text{NbC}$ . // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29, № 33. P. 6606–6613.

421. *Herzig P., Redinger J., Eibler R., Neckel A.* Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium nitride. // *J. Sol. State Chem.* 1987. V. 70, № 2. P. 281–294.
422. *Schwarz K.* Band structure and chemical bonding in transition metal carbides and nitrides. // *Critical Reviews in the Solid State and Materials Science.* 1987. V. 13, № 3. P. 211–257.
423. *Бакун О. В., Григорьев О. Н., Хаенко Б. В.* Микроструктура и некоторые прочностные свойства упорядоченной фазы карбида титана. // *Докл. АН УССР. Сер. А.* 1983, № 12. С. 62–65.
424. *Зуева Л. В., Липатников В. Н., Гусев А. И.* Влияние упорядочения на микроструктуру и микротвердость нестехиометрического карбида титана  $TiC_y$ . // *Неорган. материалы.* 2000. Т. 36, № 7. С. 836–840.
425. *Гусев А. И.* Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. // *УФН.* 1998. Т. 168, № 1. С. 55–83.
426. *Гусев А. И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 1998. 200 с.
427. *Сивак О. П.* Атомное упорядочение в карбидах ниобия. Дис. канд. физ.-мат. наук. Киев.: Ин-т проблем материаловедения АН УССР, 1988. 194 с.
428. *Hannik R. H. J., Murray M. J.* The effect of domain size on the hardness of ordered  $VC_{0.84}$ . // *Acta Metal.* 1972. V. 20, № 1. P. 123–131.
429. *Hollox G. E.* Microstructure and mechanical behavior of carbides. // *Mater. Sci. Eng.* 1968. V. 3, № 3. P. 121–137.
430. *Hollox G. E.* Plastic deformation in carbides. (NBS Special Publ. 303). // *Berkley (California): NBS Publ.*, 1968. P. 201–215.
431. *Иванько А. А.* Твердость (справочник). Киев: Наук. думка, 1968. 128 с.
432. *Iizumi K., Kudaka K., Hanazawa T., Kita H.* Physical properties of non-stoichiometric sintered  $TiO$  ceramics. // *J. Ceram. Soc. Japan.* (Yogyo Kyokai-Shi Japan.). 1980. V. 88, № 4 (1016). P. 175–178.
433. *Warren B. E., Averbach B. L., Roberts B. W.* Atomic size effect in the X-ray scattering by alloys. // *J. Appl. Phys.* 1951. V. 22, № 12. P. 1493–1496.
434. *Klug H. P., Alexander L. E.* X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. New York: Wiley, 1954. 491 pp. (second edition: X-ray Diffraction Procedures (New York: Wiley, 1974))
435. *Warren B. E.* X-Ray Diffraction. New York: Dover Publications, 1990. 381 pp.
436. *Westbrook J. H., Stover E. R.* Carbides for high-temperature materials. // In: *High-Temperature Materials and Technology* / Eds. I. E. Campbell, E. M. Sherwood. New York: Wiley, 1967. P. 312–348.
437. *Ковальченко М. С., Джемелинский В. В., Скуратовский В. Н., Ткаченко Ю. Г., Юрченко Д. З., Алексеев В. И.* Исследование микротвердости некоторых карбидов при различных температурах. // *Порошк. металлургия.* 1971, № 8. С. 87–91.
438. *Atkins A. G., Tabor D.* Hardness and deformation properties of solids at very high temperatures. // *Proc. Roy. Soc. (London).* 1966. V. 292, № 1431. P. 441–459.
439. *Гриднева Н. В., Мильман Ю. В., Рымашевский Г. А., Трефилов В. И., Чугунова С. И.* О влиянии температуры на прочностные характеристики карбида циркония. // *Порошк. металлургия.* 1976, № 8. С. 73–82.
440. *Травушкин Г. Г., Князев В. И., Белов В. С., Рымашевский Г. А.* Оценка температурного порога хрупкого разрушения фаз внедрения. // *Пробл. прочности.* 1973, № 5. С. 117–119.

441. Гриднева Н. В., Мильман Ю. В., Синельникова В. С., Чугунова С. И. Влияние температуры на механизм разрушения и механические свойства монокристаллов карбида ниобия. // *Металлофизика*. 1982. Т. 4, № 5. С. 74–79.
442. Samsonov G. V., Koval'chenko M. S., Dzemelinsky V. V., Upadhyaya G. S. Temperature dependence of hardness of titanium carbide in homogeneity range. // *Physica status solidi (a)*. 1970. V. 1, № 2. P. 327–331.
443. Kohlstedt D. L. The temperature dependence of microhardness of the transition-metal carbides. // *J. Mater. Sci.* 1973. V. 8, № 6. P. 777–786.

## Именной указатель

- Авогадро А. (Avogadro A.) 11, 16  
Айвазов М. И. 734  
Алямовский С. И. 8  
Андерсон Дж. С. (Anderson J. S.) 60
- Белл П. С. (Bell P. S.) 212  
Бернштейн Х. (Bernstein H.) 483  
Бернулли Д. (Bernoulli D.) 700  
Бертолле К. Л. (Berthollet C. L.) 13, 481  
Бете Х. (Bethe H. A.) 185, 356, 357, 365, 436, 438  
Биллингем Дж. (Billingham J.) 212  
Бирман И. Л. (Birman I. L.) 426  
Блох Ф. (Bloch F.) 37, 698  
Больцман Л. (Boltzmann L.) 11, 739, 740  
Бор Н. (Bohr N.) 725, 736, 737  
Бори Б. (Borie B.) 259  
Браве О. (Bravais O.) 32, 33, 35, 36, 37, 39, 43, 56, 427  
Брауэр Г. (Brauer G.) 396  
Брегг В. Л. (Bragg W. L.) 276, 357, 428, 429, 430, 431  
Бриллюэн Л. (Brillouin L.) 24, 39, 40–43, 89, 129, 130, 142, 216, 278, 279, 280, 282, 288, 309, 425, 432, 433  
Брэгг Л. (Bragg L.) 47, 66, 67, 141, 247  
Де Бур Дж. (de Boer J.) 438
- Валеева А. А. 9, 139, 637, 672, 697, 736, 786, 814  
Валери П. (Valery P.) 13  
Валлер И. (Waller I.) 248, 255  
Ван-дер-Ваальс И. (Van der Waals J.) 428  
Вант-Гофф Я. (Van't Hoff J.) 411  
Ван-Флек Дж. (Van Vlek J.) 12, 724–726, 728  
Васильев Я. В. 734  
Вейсс П. (Weiss P.) 428  
Вёлер Ф. (Wöhler F.) 500  
Вигнер Ю. (Wigner E.) 32, 35, 36, 39, 40, 73, 592, 644
- Вильямс В. С. (Williams W. S.) 687, 695, 696, 745  
Вильямс Е. Дж. (Williams E. J.) 276, 357, 428, 429, 430, 431  
Вильямс М. В. (Williams M. W.) 399  
Витковский Е. В. 7  
Власов В. А. 693  
Волластон У. (Wollaston W.) 500  
Вороной Г. Ф. 592, 644  
Вульф Г. В. 47, 66, 247
- Гаусс К. Ф. (Gauss C. F.) 66, 67, 223, 676  
Гиббс Дж. (Gibbs J.) 380, 381, 382, 482, 483, 566, 599, 601, 610  
Гинзбург В. Л. 426, 746  
Горецкий Х. (Goretzki H.) 109, 501, 715, 742  
Горский В. (Gorsky W.) 357, 428–431  
Гривесон П. (Grievesson P.) 384  
Грюнайзен Э. (Gruneisen E.) 609, 613, 698  
Гуггенхейм Е. (Guggenheim E.) 356, 436  
Гусев А. И. (Gusev A. I.) 8, 9, 13, 124, 127, 137, 139, 148, 192, 223, 226, 240, 243, 263, 280, 365, 380, 403, 447, 485, 532, 566, 581, 597, 638, 644, 689, 694, 697, 715, 732, 733, 736, 742, 743, 753, 778, 786, 803
- Дай Л. (Dy L. C.) 696, 745  
Дальтон Дж. (Dalton J.) 481  
Дебай П. (Debye P.) 12, 92, 248, 255, 256, 761, 772, 773, 786, 796  
Денкер С. (Denker S. P.) 705  
Джалабадзе Н. В. 510  
Джонсон С. (Jonsson S.) 502  
Дзялошинский И. Е. 426  
Дирак П. (Dirac P.) 73, 256, 756  
Дирихле Л. П. Г. (Dirichlet L. P. G.) 644  
Дмитриев А. В. 223, 225  
Дубровская Л. Б. 742, 743
- Емельянов А. Н. 694



- Ессельборн Р. (Esselborn R.) 396  
Ефремова Р. И. 785  
Жихарев В. М. 396  
Зайнулин Ю. Г. 8  
Зейтц Ф. (Seitz F.) 32, 35, 36, 39, 73, 592, 644  
Зуева Л. В. 9, 263, 403, 637, 644, 803  
Зырянова А. Н. 9, 403  
Ивановский А. Л. 8  
Инденбом В. Л. 426  
Изинг Е. (Ising E.) 11, 204, 281, 337, 356, 427, 428, 431, 438, 439, 442, 448–452, 462, 509  
Ито Т. (Ito T.) 125  
Кардано Дж. (Cardano G.) 201  
Кастлес Дж. (Castles J. R.) 212  
Каули Дж. (Cowley J. M.) 183, 212  
Кауфман Л. (Kaufmann L.) 483  
Кауфман Р. (Kaufmann R.) 252  
Кикучи Р. (Kikuchi R.) 357, 436, 438, 444, 484  
Кислый П. С. 384  
Клапейрон Б. (Clapeyron B.) 420  
Кларк Г. (Clark G. W.) 227  
Клаузиус Р. (Clausius R.) 420  
Кнудсен М. (Knudsen M.) 401  
Ковалев О. В. 28  
Кожеуров В. А. 391  
Кривоглаз М. А. 204, 206  
Кристенсен А. (Christensen A. N.) 236  
Кронекер Л. (Kronecker L.) 12, 38, 473  
Кузенкова М. А. 384  
Курлов А. С. 9  
Курнаков Н. С. 13, 481, 482  
Кюри П. (Curie P.) 734, 736, 737, 739, 740  
Лагранж Ж. Л. (Lagrange J. L.) 435, 472, 473  
Ландау Л. Д. 12, 109, 120, 346, 348, 364, 421, 424, 426, 429, 434, 691, 724, 726, 727  
Лауэ М. (Laue M.) 206, 207, 237  
Леванюк А. П. 426  
Левис М. (Lewis M. H.) 212  
Лейбфрид Г. (Leibfried G.) 756  
Ленгауер В. (Lengauer W.) 391, 395, 544  
Ленгмюр И. (Langmuir I.) 402, 403  
Липатников В. Н. 8, 9, 118, 127, 510, 644, 689, 753, 778, 783, 803  
Лифшиц Е. М. 421, 425, 426  
Лопиталь Г. Ф. А. (L'Hospital G. F. A.) 478  
Лоренц Х. А. (Lorentz H. A.) 50, 247, 284, 326  
Лоренцелли Н. (Lorenzelli N.) 694  
Лукьянов А. 7  
Магерл А. Дж. (Magerl A. J.) 8  
Макмиллан В. (McMillan W. L.) 749  
Матизен Э. В. 785  
Матюшина Л. Н. 396  
Мейер О. (Meyer O.) 252  
Мигдал А. Б. 748  
Муассан А. (Moissan H.) 61, 501, 528, 548  
Мюррей Дж. Л. (Murray J. L.) 501  
Назарова С. З. 9, 243, 637, 733, 742, 743  
Найт В. (Knight W. D.) 222, 224, 225, 231  
Найш В. Е. 280  
Нейлор Б. (Naylor B. F.) 785  
Де Новион Ш. (de Novion C. H.) 258  
Онозука Т. (Onozuka T.) 391  
Ормонт Б. Ф. 147  
Парте Е. (Parthe E.) 209  
Паули В. (Pauli W.) 12, 724, 725, 729, 739, 740  
Пиппард А. (Pippard A.) 420  
Пирсон А. (Pearson A. D.) 705  
Помпе Р. (Pompe R.) 391  
Пруст Ж. (Proust J. L.) 481  
Рамквист Л. (Ramqvist L.) 799, 802  
Ремпель А. А. (Rempel A. A.) 8, 9, 13, 65, 124, 127, 139, 148, 153, 192, 223, 226, 240, 280, 284, 326, 357, 365, 447, 450, 464, 485, 637, 638, 644, 656, 663, 669, 672, 682, 694, 697, 715, 728, 736, 751, 786  
Ремпель С. В. 9, 581  
Де Риддер Р. (de Ridder R.) 209  
Роско Г. Э. (Roscoe H. E.) 528  
Сейфстрем Н. (Sefström N. G.) 528



- Сидоренко Ф. А. 192  
Синельниченко А. К. 656  
Смолуховский М. (Smoluchowski M.) 40  
Соваж М. (Sauvage M.) 209  
Спарго А. (Spargo A. E. C.) 212  
Спаркс К. Дж. (Sparks C. J.) 259  
Стирлинг Д. (Stirling J.) 16, 430, 441, 612  
Судариков М. В. 396  
Сундман Б. (Sundman B.) 483  
Сыромятников В. Н. 280  
Тамман Г. (Tamman G. H. J. A.) 13, 481, 482  
Танг Г. (Tang G.) 153  
Тот Л. (Toth L.) 715  
Туркдоган Е. Т. (Turkdogan E. T.) 391  
Уманский Я. С. 243  
Уоррен Б. (Warren B. E.) 183, 816  
Фадеева В. И. 243  
Фарадей М. (Faraday M.) 736  
Федоров Е. С. 24  
Фендер Б. (Fender B. E. F.) 235  
Фенн Е. М. (Fenn E. M.) 391  
Ферми Э. (Fermi E.) 11, 88–97, 162, 213, 220, 514, 518, 653–656, 685, 686, 693, 698, 707–713, 720, 725–728, 747–750, 756, 760, 761, 786, 805, 807, 808  
Филипп Ф. (Phillipp F.) 153  
Фридель Ж. (Friedel J.) 100, 258, 263, 642  
Фурье Ж. (Fourier J.) 37, 38, 48, 65, 210  
Хачатурян А. Г. 186, 278, 346, 431, 447, 484  
Хевисайд О. (Heaviside O.) 593, 683  
Хилти Е. (Hilti E.) 327, 332  
Химанс Дж. (Hijmans J.) 438  
Холл Дж. (Hall J.) 7  
Хоч М. (Hoch M.) 387  
Хэгг Г. (Hagg G.) 69, 70  
Шаклетте Л. В. (Shacklette L. W.) 695  
Шалаева Е. В. 164  
Швейкин Г. П. 8  
Шенфлис А. (Schoenflies A.) 24, 26, 29, 35  
Шимер П. (Shimer P. W.) 500  
Шредингер Э. (Schrödinger E.) 37, 483  
Эвальд П. (Ewald P.) 247  
Эйнштейн А. (Einstein A.) 12, 256, 613, 748, 756, 757, 772, 773, 796  
Элиашберг Г. М. 749  
Эренфест П. (Ehrenfest P.) 419, 420  
Этмайер П. (Ettmayer P.) 391, 395, 544

## Предметный указатель

- Авогадро число 11, 16, 591, 736  
Адиабатическое приближение 97  
Азотирование 64  
Амплитуда рассеяния 57, 237, 248, 526  
— структурная 48, 49, 50, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 248, 284, 285, 286  
— единичного сверхструктурного отражения 285  
Атомные радиусы элементов 70, 71  
Больцмана статистика 701, 739, 740  
Бора магнетон 725, 736, 737  
Бернулли число 700  
Бертоллиды 481  
Беспорядок замещения 72, 209, 482,  
— ячеистый 72, 73, 74  
Ближний порядок 153  
—, влияние на интенсивность диффузного рассеяния 204–208  
— замещения 161, 162, 164, 165, 208, 209, 216, 218  
—, кластерная модель 208–220  
— корреляционный 153, 365, 377, 733  
—, корреляция 183, 185  
—,— двухчастичная (парная) 183, 185, 186, 192–196, 198, 199, 200, 203, 223, 224, 363  
—,— многочастичная 186, 223, 224, 363  
—, методы исследования 220  
—,—, диффузное рассеяние 220  
—,—,— нейтронов 220, 234–237, 372, 373  
—,—,— рентгеновских лучей 220, 243–245, 372  
—,—,— электронов 234, 239, 240  
—,— магнитная восприимчивость 240–243, 729–733  
—,—, ядерный магнитный резонанс 220, 221–234  
—,—, нитрид ниобия 164, 225  
—,—, параметры 183–185, 187, 188, 194, 203, 204, 206–208, 223, 234–236, 238–245, 259, 356–360, 362, 366, 729, 731, 732, 733  
—,—,—, верхняя и нижняя границы 360, 362, 374  
—,—,— по Бете 185  
—,—,— по Каули и Уоррену 183  
—,— предельный 362–364  
—,— сверхструктурный 356, 365, 366, 368–372, 374, 377, 475, 616, 728, 732, 733  
—,—,—, область допустимых значений параметра 372, 374–377  
—,—, соотношение с дальним порядком 356–364  
—,—, упорядоченный монооксид титана 156–165  
—,—,—, диффузное рассеяние 161–165, 212, 220, 240  
Вакансионный канал 147–150, 154  
Вакансия 13, 14, 16  
—, бивакансия 17  
— изолированная 17, 103, 642  
— структурная 14, 17, 18, 99, 146  
—,—, заряд 231, 232, 657, 668, 672, 680, 681  
—,—, концентрация 70, 74, 99, 104, 106, 637, 642, 727, 734, 740, 741, 749, 786, 787  
—,—,— критическая 102, 104, 105  
—,—, наблюдение (визуализация) 146, 147–154  
— термическая 14, 146, 147  
Ван-Флека орбитальный парамагнетизм 724, 725, 726, 728  
Вектор волновой 11, 37, 40–46  
— дифракционный 48, 49, 144, 204, 207, 235, 239, 247, 248, 255, 287, 288, 295, 303, 307, 317, 322, 326, 432, 509  
— сверхструктурный 121, 130, 216, 217, 278, 280–282, 285, 286, 304, 309, 313, 337, 339, 342, 344, 370, 431, 432, 436  
— взаимно эквивалентные 279, 280, 286  
— трансляции 11, 32, 35, 142, 143, 274, 275, 280–282, 285, 291, 292, 296, 297, 299, 300, 304, 305, 308, 310, 313, 320, 323, 328, 330, 331, 334, 336, 337, 339, 342, 344, 451, 452  
Вероятность комплектной пары 469, 470, 474, 475  
— многочастичной фигуры 186–204  
— условная 184, 192, 200, 356, 365  
Волна смещения 162, 164, 204  
— статическая концентрационная 129, 186, 278, 284, 287, 311, 315, 357, 377, 431, 432, 435, 436, 444, 447, 484, 485,

Вюстит FeO 17

Генератор группы 26, 27, 28, 29, 30, 35, 42

Германа–Могена система 27

Голоэдриа 27, 28, 36

Гомогенности область 13, 17, 19, 60, 61, 69, 70, 74–80, 84, 90, 98, 99, 101, 104, 108, 109–117, 122, 132–138, 187, 234, 245, 249, 327, 329, 341, 379, 384, 387, 395, 402, 470, 482, 492, 501, 522, 523, 529, 530, 532, 534, 535, 538, 539, 540, 542, 544, 550, 555, 558, 581, 607, 615, 636, 637, 646, 668, 679, 687, 696, 713, 714, 723, 730, 734, 735, 742, 745, 754, 755, 776, 805

—, нижняя граница 101, 102, 104–106, 216, 328, 329, 387, 392, 397, 494, 495, 504, 510, 523, 554, 673, 692, 723, 726, 727, 744

— степень 63, 64, 65, 67–69, 141, 142, 787, 816

Горячее прессование 64

Границы антифазные 14

— двойников 14, 155

— доменов 14

— межзеренные 14

— структурной устойчивости 98–106

—, критическая концентрация вакансий 102, 104

—, наименьший размер вакансии 102, 104, 105

Группа пространственная 24, 35, 36

—, символ международный 35

—, символ Шенфлиса 35

—, симморфная 35

— точечная 24, 26, 29

—, символ международный 29

—, символ Шенфлиса 26, 29

— трансляционная 31

Грунайзена постоянная 609, 613

Дальний порядок 274, 356, 422, 423

—, параметры 274, 275, 338, 430, 432, 731, 732, 733, 774, 775, 776

—, количество 277, 752

—, максимальный 276, 277, 278

—, область допустимых значений 348–351

—, зависимость от состава 338, 349

—, определение через функцию распределения 278, 279

— по Бреггу и Вильямсу 276

— приведенный 276, 277

—, соответствие звездам волновых векторов 279

—, соотношение с ближним порядком 356–364

Дальтонида 481

Двойник 14, 155, 156, 253

—, плоскость

—, двойникования 137, 155, 158, 159, 160

—, залегания 155

—, угол залегания 155

—, упорядоченный монооксид титана 155–160, 163

Дефект двумерный (поверхностный) 14

— нульмерный (точечный) 14

—, структурная вакансия 14, 17, 18, 19

— одномерный (линейный) 14

— точечный 14, 16

— антиструктурный (антисайт (antisite)) 15, 18

—, анти-Шоттки 14

—, вакансия 14–16

—, структурная 14, 17, 18, 19

—, термическая 14, 15

— тройной 16

— Френкеля 14

— Шоттки 14, 15, 16

— трехмерный 14

— Френкеля 14, 15

Дефектность двойная 18

Диаграмма фазовая 481–485

—, бинарные системы

— модельная с учетом упорядочения 489–495

— Hf–C 523, 526, 527

— Nb–C 538–541

— Ta–C 540–543

— Ti–C 500–512, 521

— Ti–N 544–548

— V–C 528–538

— Zr–C 522, 524, 525

— W–C 548–561

—, псевдобинарные карбидные системы 562, 575–580

—, тройные системы

— Ti–B–C 596–598

— Zr–Nb–C 581–588, 595

Дикарбид титана TiC<sub>2</sub> 514–520

Дирака дельта-функция 73, 256, 756

Дислокация 14, 65, 662

— винтовая 14

—, концентрация 14

— краевая 14

Дифракция 46–57

Дифракционное отражение 67

—, полная ширина на половине высоты (FWHM) 67

—, полуширина 67, 68

—, расщепление на дублеты 68, 69

—, уширение 65

—, вызванное негомогенностью 65–68

- деформационное 65
- размерное 65
- Диффузное рассеяние 204, 220
- , интенсивность 204
- ,--, влияние ближнего порядка 204–207
- нейтронов 220, 234–237, 372, 373
- , монооксид титана 161–164
- ,-- неупорядоченный 161, 162
- ,-- упорядоченный 161, 163, 164
- , нитрид ниобия 164, 165
- рентгеновских лучей 220, 243–245, 372
- электронов 234, 239, 240
- Домен 14, 127, 651, 809, 811, 812, 815, 816, 817
- Дуговая плавка 61, 64, 72, 108, 239
- Звезда волнового вектора 11, 40–46, 120, 121, 128, 129, 144, 279, 282, 347, 433, 434
- лифшицевская 42, 43, 120, 121, 142, 289, 337, 346, 347, 348, 425
- нелифшицевская 46, 120, 121, 142, 328, 334, 347, 348
- Зона Бриллюэна 24, 39–41, 42, 43, 89, 129, 130, 142, 216, 278, 279, 280, 282, 288, 309, 425, 432, 433,
- Инверсия 24, 26, 27, 28, 30, 40, 41, 42, 425
- Интерфейс 14
- Испарение (сублимация, возгонка) 379
- инконгруэнтное 379, 380, 381, 382
- , карбид 401
- ,– гафния 402, 403, 404–406, 407, 410, 412
- ,– титана 402, 403, 407–409, 410, 411, 412
- , карбонитрид 383, 384
- ,– ванадия 393, 394, 395
- ,– ниобия 398–400
- ,– титана 387–389, 390
- конгруэнтное 379, 380, 381
- , коэффициент 407, 410, 412
- , нитрид 379–383
- ,– ванадия 390–394
- ,– ниобия 396–398
- ,– титана 384–387
- Канал перехода порядок-беспорядок 279–281
- , связь с интенсивностью дифракционных отражений 284–288
- ,---, интенсивность единичного сверхструктурного отражения 285, 286
- ,---, структурная амплитуда единичного сверхструктурного отражения 285, 286
- , дифракционный спектр упорядоченного поликристалла 287
- Карбид ванадия 62, 63, 71, 75, 78, 88, 93, 101, 104, 496–499, 567, 578, 614–616, 639, 646, 814
- , ближний порядок 221–223, 235, 733
- , время жизни позитронов 650, 651, 664, 665
- , магнитная восприимчивость 709, 711, 714, 723, 724
- , микротвердость 71, 799, 800, 812, 813, 817, 818
- , нанокристаллический 648–651
- , область гомогенности 75
- , сверхпроводимость 71
- , твердофазный вакуумный синтез 62
- , теплоемкость 755, 760, 761, 778, 781–783
- , термообработка 63
- , упорядоченные фазы 112, 113, 115–123, 534, 535, 538, 539
- , электросопротивление 688, 695, 696
- , ядерный магнитный резонанс 221–223
- вольфрама 72, 78, 79, 94, 97, 98, 99, 114, 132, 133, 669, 670, 671, 754, 815–818
- , область гомогенности 75
- гафния 101, 104, 496, 497, 498, 523, 526, 527, 567, 578, 616, 641, 727
- , ближний порядок 239, 242, 728, 730, 731, 732, 733
- , испарение 402, 403, 404–406, 407, 410, 412
- , магнитная восприимчивость 714, 721–723, 726, 727, 730
- , микротвердость 71, 799, 800, 816
- , область гомогенности 75
- , сверхпроводимость 71
- , твердофазный вакуумный синтез 62
- , упорядоченные фазы 112, 115
- молибдена 75, 76, 78, 552, 607
- , область гомогенности 75, 607
- ниобия 95, 101, 104, 348, 485, 496, 497, 499, 541, 544, 567, 578, 581, 587, 588, 589, 590, 595, 616, 637, 638, 642, 646, 647, 648, 651–653, 664, 665, 667, 668, 679, 680, 682, 685, 686
- , атомные смещения 250, 251–257
- ,-- динамические 252–256
- ,-- статические 252–256, 257, 261, 262, 265
- , ближний порядок 226, 232, 234, 235, 237, 238, 240, 242, 265, 728, 731, 732, 733
- , магнитная восприимчивость 240, 241, 711, 713, 714–717, 720, 726, 727, 730
- , микротвердость 71, 799, 800, 816, 817, 818
- , область гомогенности 75, 101, 581

- , сверхпроводимость 71, 745–753
- , степень гомогенности 67, 68
- , твердофазный вакуумный синтез 62
- , теплоемкость 762–768, 772, 773, 776, 777
- , термообработка 63
- , упорядоченные фазы 113, 114, 124–127, 227, 234, 281–283, 308, 312, 538–540, 586
- , —, квазидвумерная слоистая структура 751–753
- , электросопротивление 687, 688, 696, 697
- , ядерный магнитный резонанс 225–234
- тантала 101, 104, 496, 497, 499, 540, 567, 638, 646, 648, 655–658, 664, 667, 669, 670, 671, 684, 685, 688
- , ближний порядок 241, 242, 728, 731, 733
- , магнитная восприимчивость 240, 710, 711, 714, 717, 718, 725, 726, 730
- , микротвердость 71, 799, 800, 816, 817, 818
- , область гомогенности 75, 101
- , сверхпроводимость 71, 753, 754
- твердофазный вакуумный синтез 62
- , теплоемкость 761, 762, 768–773, 776, 777
- , термообработка 63
- , упорядоченная несоизмерная фаза 114, 127–132, 541–543
- титана 89, 101, 104, 249, 250, 258, 261, 262, 264, 265, 496, 497, 498, 504, 567, 640, 647, 648, 664–669, 671, 685, 712
- , ближний порядок 187–191, 235, 236, 237, 238, 242, 728, 732, 733
- , —, моделирование компьютерное 187, 188, 190, 191
- , испарение 402, 403, 407–412
- , магнитная восприимчивость 240, 709, 711, 714, 718–721, 726, 727, 731
- , микротвердость 71, 799, 800–812
- , область гомогенности 75, 101
- , сверхпроводимость 71, 743, 744
- , твердофазный вакуумный синтез 62
- , теплоемкость 760, 778–781
- , термообработка 63
- , упорядоченные фазы 109, 110, 111, 191, 290, 301, 501, 506–511
- , электросопротивление 687, 688, 689–694
- тория 77, 112, 115, 236, 510, 523, 637, 638
- , область гомогенности 75
- урана 79, 251
- , область гомогенности 75
- циркония 91, 101, 104, 235, 249, 251, 258, 289, 522, 567, 578, 582, 583, 586, 588–590, 595, 606, 613–615, 641, 686, 709, 711, 713
- , магнитная восприимчивость 714, 728
- , микротвердость 71, 800, 817, 818
- , область гомогенности 75, 101, 581
- , сверхпроводимость 71, 744
- , твердофазный вакуумный синтез 62
- , упорядоченные фазы 109, 111, 115, 522, 523
- , электросопротивление 694, 695
- Карботермическое восстановление 64
- Квадрупольное взаимодействие 225, 226, 230, 231, 233, 234
- Классификация фазовых переходов 419–420
- — — Пиппарда 420
- — — Эрэнфеста 419, 420
- Кластер 436
- бесконечный вакансионный 103, 104, 105, 106, 642, 643
- квадратный 198, 202, 204
- молекулярный 512, 514, 523, 540
- октаэдрический 189, 190, 199, 202, 204, 359, 362, 461, 463
- треугольный 195, 197, 202
- Константа электрон-фононного взаимодействия 12, 699, 708, 709, 710, 748, 749, 751, 756, 760, 761
- Контраст полосчатый 155
- Контур экстинкционный 155, 156
- Конфигурация фигуры (кластера) 185, 189, 204, 209, 357, 358, 436, 437, 439, 443, 444, 447, 450, 456, 457, 466, 484, 485, 513
- , вероятность 189, 223, 357, 440, 442, 449, 451, 453, 455, 456, 457, 464, 465, 467, 468, 643, 653
- неэквивалентная 189, 442, 457, 462
- — — квадратного кластера 198, 199
- — — октаэдрического кластера 190, 192, 202, 359, 360, 463
- — — правильного пирамидального четырехгранного кластера 359
- — — правильного треугольного кластера 194, 197, 198, 201
- эквивалентная 241, 357, 439
- — —, мультиплетность 185, 189, 192, 193, 223, 241, 357, 358, 439, 441, 462, 463, 645
- Корреляция многочастичная 223, 224, 357, 363,
- , параметр 183, 185, 206, 223, 224, 240, 377, 438
- парная 185, 186, 192–200, 203, 357, 363
- , учет в вероятности многочастичной фигуры 192–204
- Коэффициент переоценки 11, 200, 439, 440, 441, 461, 462
- Кратность позиции 35, 327, 369, 452, 453, 464

- Критерий Ландау для фазовых переходов второго рода 109, 346, 347, 348, 364, 424, 425, 434, 691
- Лифшица устойчивости сверхструктур 425
- Кронекера символ 12, 38, 473
- Кюри закон 734, 736, 739
- константа 734, 736,
  - парамагнетизм 736, 737, 740
- Ландау диамагнетизм 724, 726, 727
- Лауэ единица 236, 237
- фон 206, 207
- Лопиталя правило 478
- Магнитная восприимчивость 240–243, 706–743
- , влияние нестехиометрии 724–728
  - , влияние упорядочения 715–724, 728–733
  - , карбиды 708–733
  - $\text{HfC}_y$  714, 721–723
  - $\text{NbC}_y$  240, 241, 711, 713–717, 720, 725, 726, 730
  - $\text{TaC}_y$  240, 710, 711, 714, 717, 718, 725, 726, 730
  - $\text{TiC}_y$  240, 709, 711, 714, 718–721
  - , оксиды 734–741
  - $\text{TiO}_y$  734, 735, 736–740
  - $\text{VO}_y$  734, 735
  - нитриды 725, 728
- Матрица отражения 25
- поворота 25, 30, 31
- Металлокарбонаты  $\text{M}_8\text{C}_{12}$  512, 513, 523, 540, 542
- $\text{Hf}_8\text{C}_{12}$  523, 526
  - $\text{Nb}_8\text{C}_{12}$  540
  - $\text{Ta}_8\text{C}_{12}$  542
  - $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  513, 514
  - $\text{V}_8\text{C}_{12}$  536
  - $\text{Zr}_8\text{C}_{12}$  523
- Метод Бете 436, 438
- Брэгга–Брентано 67, 141
  - вариации кластеров 186, 187, 356, 365, 436, 438–444, 447, 448, 454, 455, 456, 461, 484, 485, 509, 548
  - ионного туннелирования 252, 253, 265
  - Ито 125
  - Кардано 201
  - Кларка 227
  - кластерно-вариационный 357
  - Кнудсена 401
  - Корринги–Кона–Ростокера 88, 656, 686, 693, 726
  - Ленгмюра 402, 403
  - молекулярной динамики 484
  - Монте–Карло 133, 187, 252, 301, 484, 485, 486, 509, 510, 548
  - Спаркса–Бори 259
  - статических концентрационных волн 186, 278, 284, 357, 431–436, 444, 447, 484, 485
  - Уоррена 816
  - Фарадея 736
  - флуктуационных волн 204
  - функций Грина 87, 251, 656
  - функционала параметров порядка 186, 444, 447–480, 485, 486, 615, 616, 488, 509, 512, 774, 788
  - , вероятность  $i$ -конфигурации фигуры  $s$  449, 451–454, 464, 465
  - , – в неупорядоченном кристалле 456
  - , – в упорядоченном кристалле 464, 465
  - , вероятность подфигуры 465–467
  - , выбор базисной кластерной фигуры 461–463
  - , комбинаторная энтропия 454, 455, 476
  - , основные приближения 447–455
  - , разложение энтальпии (теплоты) образования в степенной ряд 457–459
  - , свободная энергия 467–474
  - , – кристалла с любой степенью порядка 455
  - , – нестехиометрического соединения с любой степенью порядка 467, 468, 469
  - , –, равновесие неупорядоченной и упорядоченной фаз 476, 487, 488
  - , –, равновесие упорядоченных фаз 476, 477, 488
  - , –, энергия кластера 455–461
  - CALPHAD (Thermo-Calc) 483
- Механосинтез 64
- Микроскопия электронная высокого разрешения 148, 149, 152, 154–156
- , –, упорядоченный монооксид титана 147, 149–154, 155, 156
  - , –, вакансионный канал 147–154
- Микротвердость 71, 799–818
- , влияние нестехиометрии 799, 800
  - , влияние упорядочения 808–813, 814, 815, 816
  - , карбиды 71, 799–813, 816–818
  - $\text{HfC}_y$  71, 800, 816
  - $\text{NbC}_y$  71, 800, 816, 817, 818
  - $\text{TaC}_y$  71, 800, 816, 817, 818
  - $\text{TiC}_y$  71, 800–812
  - $\text{ZrC}_y$  71, 800, 817, 818
  - $\text{VC}_y$  71, 800, 812, 813, 817, 818

- WC 72, 816, 817, 818
- , монооксид титана  $\text{TiO}_y$  813–816
- Миллера индексы 67, 119, 248, 255
- Многогранник Вороного (Дирихле–Вороного) 644
- Модель кластерная переходного состояния (ближнего порядка замещения) 209–211
- сверхпроводимости квазидвумерная 751–754
- субрегулярных растворов 566–575
- теплоемкости суперпозиционная 256, 756–760
- Монооксид ванадия 18, 53, 77, 80, 606, 607, 608, 705, 706, 707, 734, 735
- , область гомогенности 76
- , упорядоченные фазы 136
- , ядерный магнитный резонанс 225
- ниобия 18, 19, 80
- , область гомогенности 76
- , упорядоченные фазы 136
- титана 18, 53, 77, 80, 137–164, 212, 240, 347, 351, 606–609, 653, 654, 663, 672–681, 707
- , концентрация структурных вакансий 77
- , магнитная восприимчивость 734, 735, 736–740
- , микротвердость 813–816
- , область гомогенности 19, 76
- , период решетки 76, 140, 637, 641,
- , степень гомогенности 141
- , теплоемкость 710, 784–799
- , упорядоченные фазы 135, 136, 137, 138, 323, 326–334
- , фаза  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  137, 138–147, 167, 286, 323–326
- ,--, ближний порядок смещения 164
- ,--, диффузное рассеяние 161, 162, 163, 240
- ,--, вакансионный канал 147–154
- ,--, двойники 155, 159
- ,--, двойникование 155, 156–159
- ,--, наблюдение (визуализация) структурных вакансий 146, 147, 148
- , электросопротивление 697–705
- Мультиплетность 185, 189, 192, 193, 223, 241, 357, 358, 439, 441, 462, 463, 645
- Найта сдвиг 222, 224, 225, 231
- Нестехиометрия 7, 8, 10, 13, 14, 17, 18, 20, 60, 107, 335, 391, 401, 483, 485, 636, 637, 639, 697, 713, 726, 741, 743, 799, 803, 814
- Нитрид ванадия 72, 76, 133, 224, 390
- , испарение 390–394
- , микротвердость 72
- , область гомогенности 76
- , сверхпроводимость 72
- , упорядоченные фазы 133, 135
- , ядерный магнитный резонанс 224
- вольфрама 79
- , область гомогенности 76
- гафния 72, 75, 79
- , микротвердость 72
- , область гомогенности 75
- , сверхпроводимость 72
- молибдена 76, 79
- , область гомогенности 76
- , ниобия 18, 72, 76, 135, 164, 225, 396, 755
- , ближний порядок 165
- , диффузное рассеяние 164
- , испарение 396–398
- , микротвердость 72
- , область гомогенности 76
- , сверхпроводимость 72
- , упорядоченные фазы 135, 137
- , ядерный магнитный резонанс 225
- тантала 72, 76, 79
- , микротвердость 72
- , область гомогенности 76
- , сверхпроводимость 72
- титана 72, 75, 133, 384
- , испарение 384–387
- , микротвердость 72
- , область гомогенности 75
- , сверхпроводимость 72
- , упорядоченные фазы 133, 134
- тория 75, 79
- , область гомогенности 75
- урана 76, 80
- , область гомогенности 76
- хрома 76, 79
- , область гомогенности 76
- , циркония 72, 75, 79, 216, 217
- микротвердость 72
- область гомогенности 75
- сверхпроводимость 72
- Обозначения (точечных и пространственных) групп симметрии Баукарта–Вигнера–Смолюховского 40
- Вигнера–Зейтца 35, 36
- Ковалева 28, 30, 40
- международные (Германа–Могена) 26, 27, 29, 30, 35
- Шенфлиса 26, 29, 30, 35
- Оксид высший 17
- Оператор проектирования 451, 452
- Осаждение из газовой фазы 64
- Ось винтовая 35
- симметрии 24, 25
- инверсионная 24, 26



- Относительная разность электронных плотностей 562, 563, 564  
Отражение скользящее 35
- Паули парамагнетизм 724, 725, 729, 739, 740  
Переходное состояние 162, 164, 209, 210, 216, 220  
Период решетки 75, 76, 101, 637–650  
—, влияние нестехиометрии 101, 641–644  
—, влияние упорядочения 637–640, 648  
—, —, феноменологическая модель 644, 645  
— NbC<sub>y</sub> 638, 646  
— TaC<sub>y</sub> 638, 646  
— ThC<sub>y</sub> 637, 641  
— TiC<sub>y</sub> 639, 640, 647  
— TiO<sub>y</sub> 641  
— VC<sub>y</sub> 637, 638, 639, 646, 648, 650  
Плоскость симметрии 24, 25, 26  
Плотность электронная 562, 563  
Поверхностная сегрегация 581, 590–595  
—, необходимое условие 590  
—, энергия 591  
Позитрон быстрый 659  
—, информационная глубина 661  
—, источники 659, 661, 682  
—, коэффициент абсорбции 661  
— медленный 659  
—, состояние  
—, — локализованное 662  
—, — свободное (делокализованное) 661  
—, термализация 661  
—, электронно-позитронная аннигиляция и ее методы 659  
—, —, время жизни позитронов 659, 660, 662, 663, 664–681  
—, —, металлическая вакансия 662, 671, 676, 679  
—, —, углеродная вакансия 666, 668, 669, 671, 686  
—, —, скорость аннигиляции 666, 667  
—, —, доплеровское уширение 659, 660, 663, 681  
—, —, угловая корреляция аннигиляционного излучения 659, 660, 663, 681–686  
Полная ширина на половине высоты (FWHM) 67  
Полуширина 67, 68, 815, 816  
Порог смещения 154, 217, 558, 670  
Правило фаз Гиббса 380  
— Хэгга 70  
— 15 % 562  
Превращение (переход) беспорядок–порядок  
—, канал 279–281  
—, род 346–348, 420, 424, 431, 432, 434
- Приближение Бете первое 438  
— Бете второе 438  
— Бете–Гуггенхейма 356, 436  
— квазихимическое 436, 438  
— многокластерное 442  
— однокластерное 442  
— среднего поля 436, 447, 453, 455, 478
- Распад твердых растворов 563, 569–574, 578–581, 586, 588, 590, 591, 595, 601  
—, —, максимальная температура 563, 565, 574, 600  
—, —, состав раствора, соответствующий вершине купола распада 563, 565, 573  
Распределение биномиальное 184, 192, 241, 454, 457, 643  
— Больцмана 676, 701, 740  
— Гаусса 66, 67, 223, 676  
— частот дебаевское 256, 757  
Рассеяние дебаевское 209  
— диффузное 65, 161–165, 204–220, 234, 235–237, 239, 240, 242–245, 247, 257–259, 262, 264, 373, 509, 579  
— когерентное 57, 236, 237  
— некогерентное 236  
— упругое нейтронов 236, 237, 240, 242, 246, 258, 259, 262, 509  
Рекристаллизация собирательная 803, 805  
Рентгеновские спектры 651–658  
— фотоэлектронные 654  
— — TaC<sub>y</sub> 654–657  
— — TiO<sub>y</sub> 654  
— — эмиссионные 651, 652, 654, 657  
— —, NbC<sub>y</sub> 651, 652  
— —, —, влияние упорядочения 652, 653  
— —, TaC<sub>y</sub> 657, 658  
— —, TiO<sub>y</sub> 654  
Решетка Браве 32, 35, 36, 37, 39, 43, 56, 427  
— Изинга 281, 337, 427, 431, 438, 439, 448–452, 454, 462  
— обратная 24, 36–49, 56, 66, 120, 130, 143, 156, 158, 159, 209, 210, 212–216, 218, 219, 220, 235, 247, 259, 275, 280, 281, 282, 284, 287, 288, 304, 346, 347, 425, 431, 432, 434  
— прямая 38
- Самодиффузия 18  
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез 64, 68, 694  
Сверхпроводимость 71, 72, 743–755  
—, влияние нестехиометрии 743, 745  
—, влияние упорядочения 745–748, 750, 752, 753, 754  
—, карбид 71, 743–754  
— NbC<sub>y</sub> 71, 745–751

- $TaC_y$  71, 753, 754
- $TiC_y$  71, 743, 744
- $ZrC_y$  71, 744
- WC 72, 754, 755
- , квазидвумерная модель 751–754
- Сверхструктура типа  $M_2X$  289–294
  - $M_3X_2$  296–302
  - $M_4X_3$  304–306
  - $M_6X_5$  308–316
  - $M_8X_7$  317–321
  - $Fe_3N$  76, 79, 115, 116, 123, 133, 135, 530, 532, 552, 559
  - WC 443
- Сильно нестехиометрическое соединение 7, 10, 20, 53, 60, 69, 70–166
  - , ближний порядок 220–245
  - , испарение 379–412
  - , равновесные условия превращения беспорядок–порядок 474–477
  - , радиационная стойкость 71
  - , сверхпроводимость 71, 72
  - , типы сверхструктур 289–322
  - , твердость 71, 72
  - , тугоплавкость 71, 72
- Симметрия кристаллов 24–57
- Сингония 28
- Синтез методом твердофазной диффузии 64
- Система скольжения 806, 807
  - трансляций 32
  - базоцентрированная 32
  - гранецентрированная 32
  - объемноцентрированная 32
  - примитивная 32
- Смещения атомов 245–265
  - динамические (тепловые) 245, 247, 251–254, 256
  - локальные 251, 254–257
  - статические 245, 246, 247, 249, 251–254, 256, 257
  - вблизи вакансии 251, 257–265
- Сплав AgMn 359
  - CuAu 359, 361, 363, 366, 367, 368, 431
  - $Cu_3Au$  357, 359, 361, 363, 366, 367, 368
  - $CuAu_3$  361
  - CuBe 359, 367
  - CuZn ( $\beta$ -латунь) 57, 359, 366, 367, 368, 429
  - FeAl 359
  - Nb-Ta 243, 244
  - Nb-Ti 244
  - Ti-Ta 244
  - V-Nb 244
  - V-W 244
- Структура длиннопериодическая 132
  - октаэдрическая 82–86
  - типа  $A13$  ( $\beta$ -Mn) 85, 86
  - $B1$  (NaCl) 80, 81
  - $Cr_2AlC$  84, 85, 86
  - $D8_8$  ( $Mn_5Si_3$ ) 82, 83, 84, 85
  - $E2_1$  (тип перовскита  $CaTiO_3$ ) 83, 85, 86
  - $L'3$  ( $W_2C$ ) 80, 81
- Сульфид железа  $Fe_{0.85}S$  17
  - меди  $Cu_{1.73}S$  17
- Температура характеристическая Дебая 92, 250, 256, 748, 756, 760, 761, 762, 773, 786, 796
  - Эйнштейна 256, 612, 613, 614, 748, 772, 773, 796
- Теорема Блоха 37
- Теория Бете 356
  - Горского–Брэгга–Вильямса 357, 428–431
  - Ландау фазовых переходов второго рода 421–424
  - протекания (перколяции) 102, 103, 106, 643
  - , задача сфер 103
  - , критический объем 103
  - , порог протекания (критическая вероятность) 103
- Теплоемкость 755–798
  - , влияние нестехиометрии 758, 759
  - , влияние упорядочения 774, 775
  - , карбид 761, 762
  - $NbC_y$  762–768, 772, 773, 776, 777
  - $TaC_y$  761, 762, 768–772, 773, 776, 777
  - $TiC_y$  760, 778–781
  - $VC_y$  755, 760, 761, 778, 781–783
  - карбонитрид титана 783, 784
  - монооксид титана  $TiO_y$  710, 784–799
  - нитрид титана  $TiN_y$  783, 784
  - суперпозиционная модель 256, 756–760
  - решеточная 748, 755, 756, 758, 759
  - электронная 748, 749, 750, 755, 756, 758, 759, 760, 798, 799
- Термическое разложение 64
- Точечные элементы симметрии 24–26
  - второго порядка 26
  - , — инверсия (центр инверсии, центр симметрии) 26
  - , —, оси (повороты) инверсионные 26
  - первого порядка 26
  - , —, оси симметрии (оси простые) 26
  - , —, плоскость симметрии 24, 25, 26
  - , —, тождественное преобразование 24, 25, 26
- Точка лифшицевская 39, 40
- Тройные нестехиометрические соединения 81, 83, 84
  - , области гомогенности 83, 84

- , структуры 83–86
- Угол скольжения 48
- Упорядочение 7–9, 56, 106, 107
- , влияние на дифракционный спектр 56–57, 284–289
- , ---, карбид ниобия  $\text{NbC}_y$  124–126
- , ---, карбид тантала  $\text{TaC}_y$  128, 129
- , ---, монооксид титана  $\text{TiO}_y$  142, 144, 145
- как перераспределение атомов 106, 107
- карбида ванадия  $\text{VC}_y$  112, 113, 115–123
- карбида вольфрама  $\text{W}_2\text{C}_y$  114, 132, 133
- карбида ниобия  $\text{NbC}_y$  113, 114, 124–126
- карбида тантала  $\text{TaC}_y$  114, 127–132
- монооксида титана  $\text{TiO}_y$  135, 136, 137–164
- твердых растворов 165–167
- Уравнение Вульфа–Брэгга 47, 66, 247
- давления азота над испаряющимся нитридом 381–383
- изобары Вант–Гоффа 411
- Клапейрона–Клаузиуса 420
- равновесия фаз 418, 419
- Шредингера 37, 483
- Эренфеста 420
- Условие выбора базисного кластера 440, 461
- критической смешиваемости 572, 600
- Ландау для фазовых переходов второго рода 422–425
- минимума свободной энергии 430, 469–474
- нормировки вероятностей 200, 201, 365, 441, 442
- на парную связь 193
- на состав 193, 368, 429, 464, 467, 729
- общее 189, 275, 357, 429, 439, 467, 729
- потери устойчивости однородного твердого раствора 432, 433
- равновесия фаз 418, 419, 486–488, 489, 493
- Фаза внедрения 69
- несоразмерная 114, 127–132
- типа  $\zeta\text{-M}_4\text{C}_{3-x}$  108, 109, 122, 530, 531, 532, 534, 535, 542, 616
- Фактор Дебая–Валлера 248, 252, 255
- Лоренца 50, 247, 284, 288
- повторяемости 50, 51, 52, 55, 56, 247, 287
- рассеяния атомный 49, 50, 52, 53, 54, 57, 152, 204, 206, 248, 284, 288
- структурный 49, 50, 51, 52, 55, 56, 57, 65, 155, 247
- Ферми поверхность 89, 97, 162, 213, 220, 756,
- уровень 88–94, 514, 518, 654, 655, 656, 692, 693, 698, 707, 708, 709, 711, 712, 720, 726, 805, 808
- , плотность состояний 89–99, 518, 692, 693, 708–710, 711, 720, 725, 726, 727, 728, 747, 748, 749, 750, 756, 760, 761, 786, 805
- , ---, карбид  $\text{TiC}_y$  712, 727, 808
- энергия 89–96, 653, 685, 686, 693, 727, 750, 807
- Фигура перекрытия 438, 439, 449, 457, 461
- , последовательность 439, 444, 457, 461
- , особая 439, 440, 441
- Формула Стирлинга 16, 430, 441, 612
- Фриделя осцилляции 100, 258, 263, 642
- Функция Блоха–Грюнайзена 699, 701
- волновая 37, 422, 653, 676
- Лагранжа 472, 473
- разрешения 66, 141, 660, 682, 683
- , полуширина 67, 141, 663, 682
- распределения атомов (вакансий) 117, 130, 143, 144, 148, 149, 278, 280, 281, 365, 366, 368, 369, 421, 431, 434, 436, 448, 450, 454, 455, 484
- , число значений 152, 279, 349, 369, 435, 463, 465, 469, 472–474, 487
- , расчет 281–284
- , для сверхструктур
- , ---, ---, моноклинные  $\text{Li}_3\text{Ni}_4\text{O}_8$  и  $\text{Li}_2\text{Ni}_3\text{O}_6$  339, 342
- , ---, ромбоэдрическая  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  337
- , ---, ---, типа  $\text{M}_2\text{X}$  290, 291, 292, 294
- , ---, ---, типа  $\text{M}_3\text{X}_2$  296, 297, 299, 301
- , ---, ---, типа  $\text{M}_4\text{X}_3$  305
- , ---, ---, типа  $\text{M}_6\text{X}_5$  283, 309, 312, 313
- , ---, ---, типа  $\text{M}_8\text{X}_7$  319, 321
- , ---, ---,  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  282, 283
- , ---, ---,  $\text{Ti}_5\text{O}_5\text{324}$
- –  $\text{Ti}_3\text{O}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  328, 331, 332
- , ---  $\text{Ti}_4\text{O}_5$  334
- распределения частот 11, 256, 757, 758
- Хевисайда 593, 683
- Фурье компонента 435
- преобразование 235, 284
- пространство 38
- ряд 37, 48, 65
- сумма 210
- Шенфлиса символы 26, 29
- Штернхаймера коэффициенты 231
- Эвальда сфера 247
- Электросопротивление 687
- , влияние нестехиометрии 687, 688, 691, 696
- , влияние упорядочения 688, 689, 691, 694–696
- карбид 688
- $\text{NbC}_y$  688, 696, 697
- $\text{TaC}_y$  688
- $\text{TiC}_y$  688, 690–694

- $VC_y$  688, 695, 696
- $ZrC_y$  694, 695
- монооксид титана  $TiO_y$  697–705
- оксикарбид титана 706
- остаточное 687, 692, 693, 699, 703, 704
- Элемент-представитель 41, 43, 46
- Энергия взаимобмена 566, 568, 569, 570, 575–578
- границ раздела фаз 591–595
- свободная Гельмгольца 483
- смещения избыточная 566, 568, 570–572, 595
- упругой деформации 563–565
- Энтропия конфигурационная 200, 201, 377, 383, 385, 431, 441, 476, 495, 496, 497, 533, 536, 610, 612
- , максимум 200, 201
- Ядерный магнитный резонанс 220, 221–234
  - , карбиды 221–223, 225–234
  - ,  $NbC_y$  225–234
  - ,  $VC_y$  221–223
  - , нитриды 224
  - ,  $NbN_y$  225
  - ,  $VN_y$  224
  - , оксид ванадия 225
- Ячейка Браве 32, 33, 35, 36, 37, 39, 43, 56
- Вигнера–Зейтца 32, 35, 36, 39, 73, 592, 644,
  - трансляционная 758
  - элементарная 28, 32, 39, 47, 48, 49, 52, 54, 86, 641,
  - , приведенный объем 574
  - , примитивная 32, 33, 38, 48, 125, 126, 788
  - , центрированная 32–34

Научное издание

*ГУСЕВ Александр Иванович*

**НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, БЕСПОРЯДОК, БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК  
В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ**

Редактор *М.Б. Козинцова*

Оригинал-макет: *М.С. Ярыкина*

Оформление переплета: *А.Ю. Алехина*

Подписано в печать 20.12.06. Формат 70×100/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 69,1.

Уч.-изд. л. 72. Тираж 600 экз. Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»

МАИК «Наука/Интерпериодика»

117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90

E-mail: [fizmat@maik.ru](mailto:fizmat@maik.ru), [fmlsale@maik.ru](mailto:fmlsale@maik.ru);

<http://www.fml.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов

в ОАО «Чебоксарская типография № 1»

428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15



9 785922 106092