

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ — 1983

ТОМ LII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541-16

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IVa, Va ПОДГРУПП

Ивановский А. Л., Губанов В. А., Курмаев Э. З.,  
Швейкин Г. П.

Проведена систематизация результатов изучения электронной структуры и химической связи в нестехиометрических бинарных соединениях на основе переходных металлов IVa, Va подгрупп. Рассмотрены основные феноменологические модели, а также данные расчетов на основе зонных и кластерных моделей распределений электронной плотности; обсуждены изменения химической связи, вызванные наличием точечных вакансий в металлоидной и металлической подрешетках. Данные расчетов сопоставлены с результатами исследований нестехиометрических соединений методами рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии и с рядом физико-химических свойств. Обсуждены применимость и корректность подходов в рамках зонной и кластерной моделей к изучению электронных процессов в кристалле, обусловленных образованием точечных вакансий.

Библиография — 159 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	705
II. Зонные и кластерные модели расчетов электронного строения твердых тел	706
III. Электронное строение и химическая связь в стехиометрических бинарных соединениях переходных металлов	707
IV. Рентгеновские эмиссионные и фотоэлектронные спектры соединений $MX$	713
V. Электронная структура нестехиометрических карбидов, нитридов и оксидов $d$ -металлов	717
VI. Проявление электронной структуры нестехиометрических соединений в рентгеновских эмиссионных и фотоэлектронных спектрах	722
VII. Химическая связь в нестехиометрических соединениях вида $MX_x$	726
VIII. Электронная структура и физико-химические свойства нестехиометрических соединений	727

## I. ВВЕДЕНИЕ

Соединения переходных металлов (ПМ) IVa, Va подгрупп периодической системы с легкими  $s$ - и  $p$ -элементами (углеродом, азотом, кислородом) составляют обширный класс веществ, обладающих комплексом уникальных физико-химических свойств. Им присущи свойства кристаллов с ковалентным типом химической связи (тугоплавкость, высокая твердость, коррозионная и радиационная устойчивости), которые сочетаются со специфическими электро- и теплопроводными, магнитными и сверхпроводящими свойствами [1—10].

Особенность монокарбидов, мононитридов и монооксидов ПМ — наличие протяженных областей гомогенности, где при сохранении структуры (типа B1) возможны значительные изменения содержания дефектов (точечных вакансий) в обеих подрешетках. Даже для стехиометрических составов количество вакансий может достигать 15—25 ат.% и резко увеличивается при отклонении составов от эквиатомных: ряд

соединений (например, карбид ванадия) не может быть получен в нормальных условиях в строго стехиометрическом составе. Кроме того, в некоторых бинарных соединениях ( $\text{VO}_x$ ,  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{VC}_x$  и т. д.) имеет место частичное упорядочение, а также кластеризация дефектов, что может приводить к образованию индивидуальных фаз ( $\text{V}_6\text{C}_5$ ,  $\text{V}_8\text{C}_7$ ,  $\text{VO}_{1,3}$  и др.) [1—10].

Отклонение от стехиометрии приводит к значительным изменениям всех физико-химических свойств рассматриваемых соединений. Поэтому понятен интерес к вопросам электронного строения нестехиометрических фаз, а также к электронным процессам, которыми сопровождается в кристалле образование точечных вакансий.

Корректное описание электронной структуры нестехиометрических фаз должно отразить (по сравнению с идеальным кристаллом) изменения: 1) в плотности электронных состояний, 2) в положении уровня Ферми, 3) химической связи вблизи дефекта; а также установить: 1) природу вакансационных состояний, их положение в общем энергетическом спектре и степень локализации, 2) заряд вакансии.

В данной работе предпринята попытка систематического рассмотрения существующих к настоящему времени моделей электронного строения дефектных бинарных соединений  $M\text{X}_x$  ( $M$  — металл,  $X$  — неметалл) как феноменологических, так и основанных на результатах количественных квантовохимических расчетов. Обсуждается применимость различных методов и приближений, используемых для описания энергетического спектра электронов в химической связи в комплектных и дефектных соединениях, проводится их сопоставление с результатами исследований соединений  $M\text{X}_x$  методами рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии.

## II. ЗОННЫЕ И КЛАСТЕРНЫЕ МОДЕЛИ РАСЧЕТОВ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При расчетах электронной структуры конденсированных фаз в настоящее время используют две альтернативные модели — зонную и кластерную. Оба подхода основаны на решении одноэлектронного уравнения Шредингера

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{кул}}(\mathbf{r}) + V_{\text{обм}}(\mathbf{r}) \right\} \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

(где  $\nabla^2$  — оператор кинетической энергии,  $V_{\text{кул}}(\mathbf{r})$  — кулоновская потенциальная энергия электрона и  $V_{\text{обм}}(\mathbf{r})$  — обменно-корреляционный потенциал), однако принципиально отличаются основными приближениями.

В методах расчета энергетических зон [11] первостепенное внимание уделяется особенностям энергетического спектра, обусловленным учетом трансляционной симметрии; при этом твердое тело рассматривается как бесконечно протяженный регулярный кристалл. Волновая функция  $\Psi_i$  представляется в виде комбинации делокализованных периодических функций типа блоховских, а получаемый в результате расчета электронный спектр образует непрерывные энергетические зоны, соответствующие основному состоянию идеального бездефектного кристалла. Поэтому данный подход применим к соединениям, обладающим зонами любой ширины, и позволяет получать «точные» значения ширины и энергии зон, а наиболее корректное описание в рамках зонных методов получают характеристики, связанные с делокализованными электронными состояниями (кинетические свойства).

Основным недостатком данного подхода следует считать тот факт, что любое отклонение от модели идеального кристалла (поверхность, примеси, дефекты, возбужденные состояния и др.), имеющее место в подавляющем большинстве реальных твердых тел, нарушая трансляционную периодичность системы, приводит к значительным трудностям в расчетах энергетических зон таких неупорядоченных систем.

Напротив, кластерные методы молекулярных орбиталей [12—14] описывают электронную структуру в виде набора дискретных уровней энергии  $\varepsilon_j$ , которые получаются в результате решения уравнения (1) для сравнительно небольшой группы атомов (кластера), выбранной внутри кристалла. Эти методы сохраняют понятие атомной орбитали и реализуются в достаточно простых расчетных схемах, применимых к соединениям со сколь угодно сложной кристаллической структурой и составом. Поэтому кластерные методы используются прежде всего для расчетов электронных состояний и эффектов химической связи в разупорядоченных твердых телах, содержащих дефекты, примеси, дислокации и т. д. Кластерные методы наиболее пригодны для описания кристаллов с узкими зонами, при этом наиболее точные оценки получают характеристики, обусловленные локализованными состояниями.

К недостаткам кластерных подходов следует отнести трудность расчета кинетических параметров, а также описания систем с широкими зонами.

В настоящее время существует достаточно много конкретных методов зонных (присоединенных плоских волн (ППВ), ортогонализованных плоских волн (ОПВ), функции Грина, метод псевдопотенциала и т. д.) и кластерных (полуэмпирические и *ab initio* методы ССП МО ЛКАО, методы  $X_\alpha$ -рассеянных волн ( $X_\alpha$ -РВ),  $X_\alpha$ -дискретного варьирования ( $X_\alpha$ -ДВ),  $X_\alpha$ -ЛКАО и др.) расчетов. Следует заметить, что, поскольку число вводимых приближений даже в неэмпирических методах достаточно велико, а некоторые из них часто проблематичны, то возникает необходимость в экспериментальной проверке корректности получаемых результатов. Наиболее прямые из них — рентгеновские эмиссионные и фотоэлектронные спектры. Поэтому, приступая к изложению результатов конкретных расчетов, мы будем рассматривать их в совокупности с данными спектральных исследований, что позволит оценить корректность существующих моделей электронного строения тугоплавких фаз.

Прежде чем перейти к рассмотрению электронного энергетического спектра (ЭЭС) нестехиометрических соединений, мы кратко остановимся на основных данных, относящихся к комплектным (идеальным) бинарным фазам, в сопоставлении с которыми в дальнейшем будут обсуждаться изменения электронного спектра, вносимые наличием структурных вакансий.

### III. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ранние представления об электронном строении тугоплавких соединений были сформулированы в виде двух феноменологических моделей, каждая из которых опиралась на ряд экспериментальных фактов [3, 5, 7—9]. Согласно первой [15, 16], фазы внедрения рассматривались как твердые растворы металлоидов в матрице металла, где основные эффекты химической связи обусловлены коллективизацией *d*-электронов металла. Другая модель, учитывая высокую твердость, тугоплавкость и хрупкость этих соединений, предполагала определяющий вклад ковалентного взаимодействия металлов — металлоидов [17—20].

Успехи в построении реальной структуры ЭЭС бинарных фаз, а также установление индивидуальных особенностей электронного строения конкретных соединений, связаны с проведением количественных квантовохимических расчетов. К настоящему времени зонная структура идеальных бинарных соединений изучена практически всеми известными зонными и кластерными методами. В табл. 1 приведены наиболее важные из выполненных расчетов, с указанием метода и рассмотренного объекта, и работы по изучению ЭЭС этих соединений методами рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии.

Первый расчет Бильца [21] для TiC, TiN и TiO по методу сильной связи показал, что валентная зона MX содержит две подполосы, где

ТАБЛИЦА 1

**Работы по квантовохимическим расчетам и по рентгеновской эмиссионной (РЭ) и фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии  
бинарных комплектных тугоплавких фаз**

Соединения	Зонные расчеты				Кластерные расчеты		РЭ-спектры	РФЭ-спектры
	сильная связь	ППВ	метод функции Грина	эмпирический псевдопотенциал	полуэмпирические	$x_\alpha$		
TiC	[21, 23, 26, 27, 53, 54]	[24, 34—37, 45—48]	—	[28, 29]	[67, 68, 70]	[57, 58, 60, 64, 65]	[77, 80—82, 84]	[34, 89]
TiN	[21, 53, 54]	[24, 35—37, 46]	—	—	[67, 70]	[60, 64]	[77, 78, 81, 82, 101, 158]	[92, 94, 95]
TiO	[21]	[24, 33, 35—37, 46]	—	—	[70]	[60, 64]	[77, 81—84]	[99]
VC	[26, 27, 53]	[34—40]	—	—	[67—69]	[59, 60, 64]	[80, 84, 85]	[34, 90]
VN	—	[35—39]	—	—	[67—69]	[59, 60, 64]	[78, 80, 85]	[96]
VO	—	[33, 35—37]	—	—	[69]	[60, 64]	[80, 85]	[100]
ZrC	[26, 27]	[34]	—	[29]	[62]	[58, 62]	[78, 79, 84]	[34]
ZrN	—	—	—	—	[62]	[62]	[78, 79]	—
«ZrO»	—	—	—	—	[62]	[62]	—	—
NbC	[26, 27]	[34, 42—44]	—	[30]	[71]	[61]	[79, 84, 86—88, 98]	[34, 89, 97]
NbN	[32]	[41, 43]	—	[30, 31]	[71]	[61]	[79, 86—88, 158]	[97]
NbO	—	—	—	—	—	[61, 66]	[66, 87, 88]	[66]
HfC	[26, 27]	[34, 49, 50, 52]	[55]	—	—	[63]	[84]	[34]
HfN	—	—	[56]	—	—	[63]	—	—
TaC	[26, 27]	[34, 49, 50, 52]	[55]	—	—	[63]	[84]	[34]
TaN	—	[51]	[56]	—	—	[63]	—	—

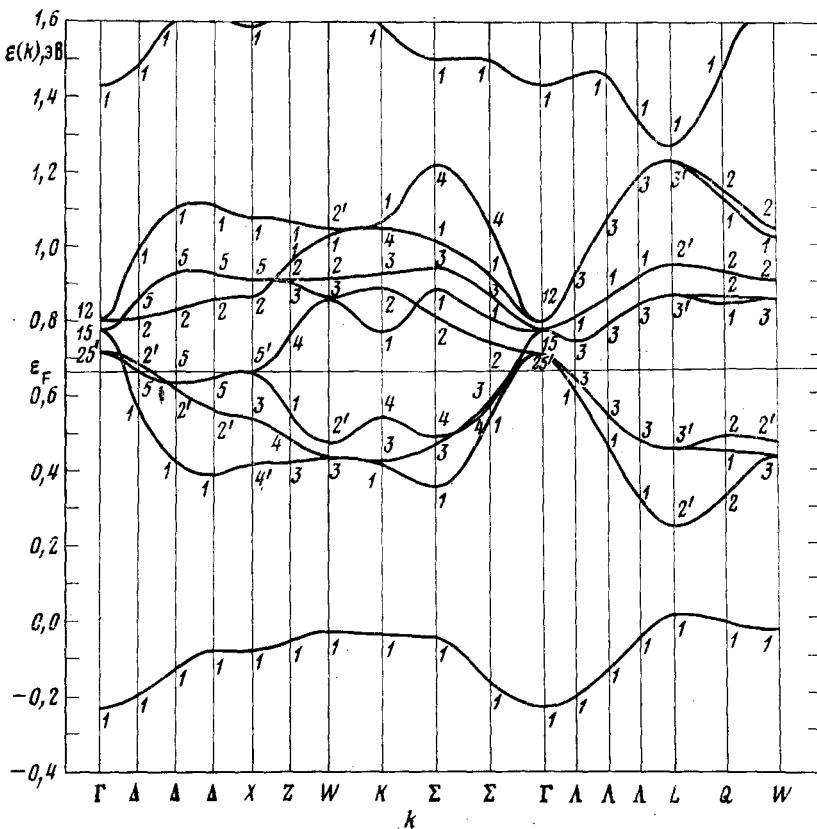


Рис. 1. Зонная структура карбида титана (ППВ-расчет [36])

происходит как М—Х-, так и М—М-связывание. Однако использованные в расчете [21] приближения (оценка двухцентровых интегралов из данных для чистых металлов и др.) привели к «усредненности» полученной зонной структуры; это было использовано затем в так называемой модели «квазижесткой полосы», в рамках которой общая форма зон для карбидов, нитридов и оксидов  $d$ -металлов сохраняется и учитываются лишь изменения в заполнении энергетических полос, связанные с вариацией концентрации валентных электронов в зависимости от конкретного состава соединения.

В работе [22] при расчете TiC были учтены лишь  $d$ -функции металла, которые расщепляются в кристаллическом поле на  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -составляющие. В результате М—М-связь оказалась сильнее, чем в чистом металле, хотя игнорирование Ti—C и C—C-взаимодействий делает такое утверждение весьма спорным. Это отмечено в работе [23], авторы которой обменные интегралы оценивали исходя из спектроскопических данных. В полученной зонной структуре TiC  $e_g$ -состояния Ti располагались (по энергии) ниже, чем в чистом металле, образуя широкую полосу Ti—C-взаимодействий; такое расположение зон должно приводить к возрастанию энергии связи и к большим, чем для титана, температурам плавления. Полученные электронные конфигурации атомов свидетельствовали о переносе  $\sim 1,25$  электронов углерода к атому титана.

Наоборот, в ППВ-расчетах TiC, TiN и TiO [24] перенос заряда имеет обратное направление. Валентная полоса сформирована  $2p(X)$ - и  $3d(Ti)$ -состояниями, а уровень Ферми находится для TiC в области малых значений плотности электронных состояний  $N(\varepsilon)$ . С ростом атомного номера  $z$  металлоида избыточные электроны заселяют  $t_{2g}$ -подобные состояния металла, увеличивая  $\varepsilon_F$ . Во многом согласуются с [24] результаты работы [25], где также был сделан вывод о переносе заряда (менее 1 электрона) в направлении Ti→C.

Наибольшее число расчетов бинарных фаз MX относится к 70—80-м годам. В работах [26, 27] установлены некоторые закономерности строения ЭЭС карбидов IVa, Va подгрупп, однако в расчетах из базиса необоснованно исключались  $(n+1)p$ -состояния металла. Авторы работ [28—31] при расчете ЭЭС для TiC, ZrC, NbC и NbN применяли метод эмпирического псевдопотенциала. Метод ППВ использован в [32, 33] для построения зонных структур оксида Ti, V, а также NbN. Автор работы [34] рассчитал ЭЭС для монокарбидов ПМ IVa, Va подгрупп и нашел удовлетворительным согласие полученной формы плотностей состояний с рентгеновскими фотоэлектронными спектрами карбидов.

Наиболее корректные расчеты в рамках зонных моделей широкого ряда бинарных соединений вида MX ( $M=Sc, Ti, V, Nb; X=C, N, O$ ) самосогласованным методом ППВ с  $X_\alpha$ -обменным потенциалом выполнены в работах Некеля с сотр. [35—45].

На рис. 1 представлены дисперсионные кривые  $\varepsilon(k)$  для карбида титана по данным ССП ППВ-расчета [36]; эти кривые образуют характерную для рассматриваемых соединений структуру валентной зоны: низкоэнергетическая подполоса составлена в основном  $2s$  (C)-состояниями, и отделена от  $3d(Ti) - 2p(C)$ -смешанных состояний интервалом  $\sim 3$  эВ, затем следует подполоса  $3d, 4s$ -состояний металла и свободная  $3d, 4s$ -полоса. Уровень Ферми располагается в области перекрывания  $p, d$ - и  $d, s$ -полос, что обусловливает металлические свойства соединений.

Изменения вкладов отдельных состояний в валентную зону в ряду карбид, нитрид, оксид видны из рис. 2, где приведено энергетическое распределение парциальных плотностей электронных состояний  $g_i(\varepsilon)$  для MX ( $M=Ti; X=C, N, O$ ) [36]:

$$g(\varepsilon) = g_s^X(\varepsilon) + g_p^X(\varepsilon) + \bar{g}_d^M(\varepsilon)$$

Ряд методологических вопросов, связанных с возможностью применения локальных (клusterных) моделей к описанию электронных свойств тугоплавких соединений, рассмотрен в [58, 59]. Отмечено, что основные закономерности строения ЭЭС и трансформации валентной полосы в ряду карбид, нитрид, оксид хорошо воспроизводятся в клusterных расчетах. Более того, применение зонных и клusterных методов одного уровня приближения (ППВ и  $X_\alpha$ -ПВ), выполненные с использованием одинаковых исходных параметров, дают близкие не

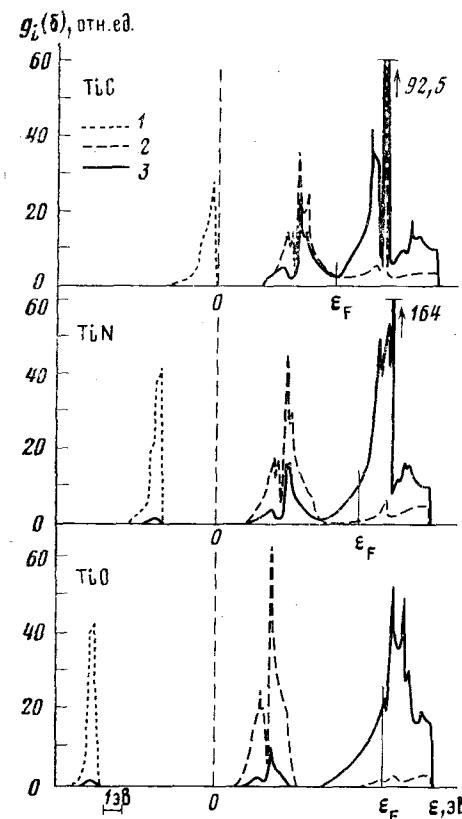


Рис. 2. Парциальные плотности валентных состояний [36] для TiX ( $X=C, N, O$ ); 1 и 2 —  $2s$ - и  $2p$ -состояния X, 3 —  $3d$ -состояния Ti

только в качественном, но и в количественном отношении результаты расчета электронных пространственно-энергетических распределений [59], что свидетельствует о корректности описания особенностей ЭЭС тугоплавких соединений с использованием локальных моделей. Отсюда следует, что определяющую роль в формировании энергетического спектра и механизма химического связывания в этих системах играет ближний порядок. К этому же выводу приводят и рассмотрение распределений полной зарядовой плотности в кристаллах MX, что позволяют выполнить карты распределения зарядовой плотности, построенные для

карбида титана по результатам  $X_{\alpha} = \text{ДВ-расчета}$  кластера  $\text{CTi}_8\text{C}_{12}\text{Ti}_8$  [132], а также для  $\text{NbC}$  и  $\text{NbN}$  с использованием метода псевдопотенциала [30].

Основные закономерности строения и изменения валентных полос в рядах бинарных соединений, вытекающие из данных расчетов в рамках зонных [26—56] и кластерных [57—71] подходов, перечислены ниже.

1. Низкоэнергетическая  $2s(X)$ -полоса, содержащая малые вклады  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -состояний металла, при переходе от оксидов к карбидам, от

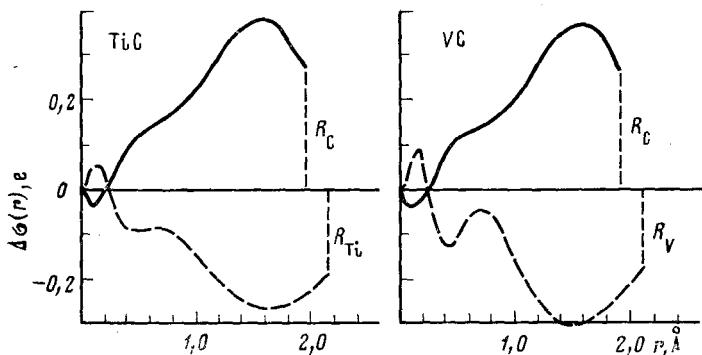


Рис. 3. Разности между кристаллической (ППВ) и суммой атомных зарядовых плотностей в  $\text{TiC}$  и  $\text{VC}$  [36]

металлов IVa подгруппы к металлам Va подгруппы уширяется и сдвигается в сторону высоких энергий. Для карбидов и нитридов  $\text{Hf}$ ,  $\text{Ta}$  (оксиды этих металлов со структурой  $\text{B}1$  нестабильны) получено [55, 56, 63], что  $4f$ -состояния имеют остоятельный характер и в химической связи практически не участвуют.

2. Основная валентно-связующая полоса сформирована сильным смешиванием  $2p(X)-d(M)$ -функций и резко уширяется при переходе от оксидов к карбидам, в меньшей степени — при замене металла IVa подгруппы на металл Va подгруппы. Суммарная ковалентность в соединениях Va-металлов выше, чем IVa-металлов, и растет для более тяжелых металлов в подгруппах.

3. Высокоэнергетическая частично заполненная полоса проводимости имеет преимущественно  $nd(M)$ -характер с примесью  $2p(X)$ -,  $(n+1)p(M)$ - и  $(n+1)s(M)$ -функций, и резко уширяется при переходе от оксида к карбиду, при этом значение  $\epsilon_F$  сдвигается в низкоэнергетическую область с уменьшением плотности состояний на уровне Ферми  $N(\epsilon_F)$ .

Перераспределение отдельных атомных состояний при образовании фаз внедрения приводит к частичному переносу заряда между атомами металла и неметалла, обусловливая ионную составляющую химической связи.

В литературе существуют серьезные разногласия относительно направления и величины переносимого в  $\text{MX}$  заряда. В работах [22, 23] перенос заряда был определен в направлении  $\text{X} \rightarrow \text{M}$ . Авторы [72, 73] на основе анализа рентгенографических данных предполагают, что степень ионизации атомов в  $\text{MX}$  велика (например, для  $\text{Ti}$  в  $\text{TiC}$  близка к +4). Поэтому утверждается, что электростатическая энергия достигает ~90% от общей энергии сцепления кристалла. Однако большинство кластерных и зонных расчетов, а также рентгеновские эмиссионные и фотоэлектронные данные по прецизионным измерениям сдвигов внутренних уровней для широкого ряда карбидов, нитридов и оксидов (см. [36, 37, 53, 54, 57—70]), а также гл. IV данного обзора позволяют опровергнуть вывод [72, 73] о значительной локализации избыточных зарядов на атомах. На рис. 3 приведены разности радиальных зарядовых плотностей, полученных в ППВ-расчетах [36] для кристаллов

$(\sigma_{\text{крест}})$  и суперпозициями атомных плотностей ( $\sigma_{\text{ат}}$ ) для TiC и VC:

$$\Delta\sigma(r) = \sigma_{\text{крест}}(r) - \sigma_{\text{ат}}(r)$$

Тогда избыток зарядов в атомных сферах (величина эффективного локализованного на атоме заряда)

$$q^{\text{ЭФФ}} = Q_{\text{крест}} - Q_{\text{ат}} = \int_0^R \Delta\sigma(r) dr$$

невелик ( $\sim 1e$ ). В настоящее время с уверенностью можно говорить о направлении переноса заряда M $\rightarrow$ X. В ряду карбид, нитрид, оксид величина  $q^{\text{ЭФФ}}$  несколько возрастает (см. табл. 2), увеличивая кулонов-

ТАБЛИЦА 2

Заселенности орбиталей и заряды ( $q^{\text{ЭФФ}}$ ) на атомах металла, в карбидах, нитридах и оксидах Ti, V, Zr, Nb [69—71]

Соединение	$3d_\sigma$	$3d_\pi$	$3d$	$q^{\text{ЭФФ}}$	Соединение	$4d_\sigma$	$4d_\pi$	$4d$	$q^{\text{ЭФФ}}$
TiC	0,85	0,44	2,97	0,50	ZrC	0,70	0,49	2,77	0,23
TiN	0,53	0,62	2,93	0,64	ZrN	0,42	0,71	2,89	0,42
TiO	0,31	0,79	3,02	0,78	«ZrO»	0,26	0,80	2,91	0,59
VC	0,97	0,70	4,05	0,39	NbC	0,78	0,79	3,95	0,24
VN	0,61	0,90	3,91	0,54	NbN	0,51	0,95	3,88	0,40
VO	0,35	1,05	3,96	0,67	NbO	0,34	1,14	4,10	0,54

скую составляющую связи, однако остается много меньше принимаемой в ионной модели (+2, +3 и +4 для металлов в MO, MN и MC соответственно).

Анализ атомного и орбитального составов каждого типа состояний в различных энергетических интервалах спектра [35—37, 57, 59, 63, 64, 69—71] позволил сделать выводы о характере отдельных межатомных взаимодействий и их относительного вклада в комбинированный ковалентно-металлически-ионный тип химической связи, реализующейся в тугоплавких фазах. Кристаллическое поле приводит к расщеплению  $d(M)$ -состояний на двух- ( $e_g$ ) и трехкратно ( $t_{2g}$ ) вырожденные. Состояния  $t_{2g}$  расположенные вблизи  $\epsilon_F$ , ответственны за M—M-связь, и весьма делокализованы, хотя и имеют некоторые характерные для взаимодействий связующего типа сгущения электронной плотности вдоль направления M—M [62, 63]. Вследствие такой диффузности M—M-взаимодействия достаточно слабы. Основные эффекты химической связи обусловлены сильным взаимодействием  $nd(M)$ - и  $2p(X)$ -функций, которое формирует межатомные связи  $\sigma$ - и  $\pi$ -типов, образуемые пространственно-ориентированными орбитальными  $e_g(d_{x^2-y^2}, z^2)$ - и  $t_{2g}(d_{xy}, yz, zx)$ -симметриями. В результате тугоплавкие соединения являются в высокой степени ковалентными с относительно малой долей ионной составляющей.

Доля  $\sigma$ -связывания наиболее высока в карбиде титана, заселенность  $\pi$ -орбиталей вдвое выше заселенности  $\sigma$ -орбиталей. В ряду карбид, нитрид, оксид происходит резкое перераспределение заселеностей  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталей, что приводит к ослаблению  $\sigma$ -связи (табл. 2). Вследствие этого происходит дестабилизация решетки оксидов, уменьшение (по сравнению с карбидами) их тугоплавкости и микротвердости [60, 67, 69—71].

Отмеченные особенности ЭЭС и зарядовых распределений использовались для интерпретации рентгеновских эмиссионных [34, 39, 44, 58—71], фотоэлектронных [34, 40, 58—64, 66, 71] спектров и спектров порогового потенциала [40], а также при изучении магнитной восприимчивости [76], температуры перехода в сверхпроводящее состояние [43], электронной теплопроводности [121, 122], коэффициентов Холла [120], комптоновских профилей рассеяния [74] для построения Ферми-поверхности [34, 75].

Подчеркнем также, что во всех цитированных работах расчеты проверены для идеальных стехиометрических соединений и в ряде случаев ( $TiO$ ,  $VO$ ,  $VC$ , « $ZrO$ ») имели модельный характер.

#### IV. РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ СОЕДИНЕНИЙ МХ

Прежде чем перейти к описанию особенностей строения электронного спектра нестехиометрических соединений, остановимся на вопросе соответствия имеющихся расчетов для комплектных соединений  $MX$  с экспериментальными данными.

Наиболее прямыми экспериментальными методами, позволяющими получать информацию о характере распределения электронных состояний по всей глубине валентной полосы и об энергетике остальных уровней, являются спектральные — методы рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) и рентгеновской эмиссионной (РЭ) спектроскопии. К настоящему времени спектральные исследования проведены для большинства из обсуждаемых в данном обзоре тугоплавких соединений (см. табл. 1). Необходимо отметить, что обширная литература по этому вопросу буквально «засорена» искаженными данными; не является исключением и монография [126]. Мы не ставим целью полностью разобраться в причинах противоречий в экспериментальных данных и можем только высказать ряд предположений, основанных на собственном опыте изучения РЭ- и РФЭ-спектров соединений переходных металлов. С одной стороны, ошибки в калибровке приборов неизбежно ведут к ошибкам при сопоставлении спектров разных серий и компонентов; с другой стороны, ошибки могут быть обусловлены изменением приповерхностных слоев исследуемого вещества в процессе электродного возбуждения рентгеновских спектров.

В табл. 1.3 приведены только те экспериментальные данные, которые, по мнению авторов, заслуживают внимания и полезны при обсуждении рассматриваемых вопросов. Читателей же, интересующихся библиографией работ по этой тематике, мы отсылаем к монографии

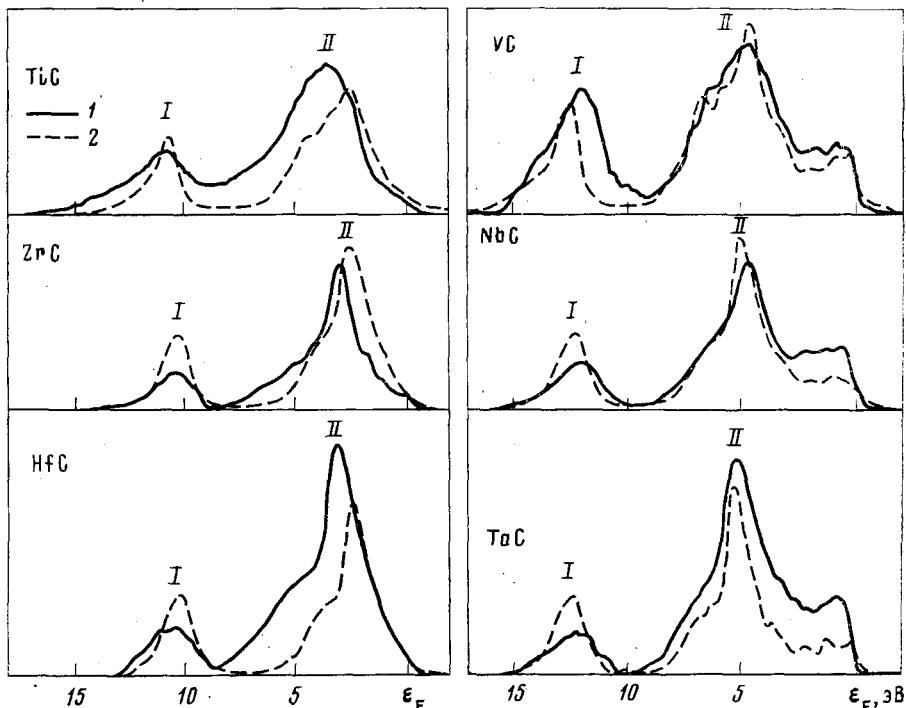


Рис. 4. Экспериментальные (1) и теоретические (2) РФЭ-спектры карбидов переходных металлов IVa и Va подгрупп [34]

ТАБЛИЦА 3

Работы по квантовохимическим расчетам и рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии нестехиометрических соединений на основе *d*-металлов

$MX_x$	Зонные расчеты		Кластерные расчеты		РЭ-спектры	РФЭ-спектры
	ВК-ППВ	КП	$X_\alpha$	полуэмпирические		
TiC <sub>x</sub>	—	[124, 128]	[132]	[117, 129, 130, 136]	[129, 136, 137, 158]	[130, 138, 139, 147]
TiN <sub>x</sub>	—	[125]	—	[129]	[142, 158]	[106]
TiO <sub>x</sub>	[120]	[128]	—	[129, 131]	[85, 129, 131, 142, 143]	[99, 149]
VC <sub>x</sub>	[34, 121, 122]	[127]	—	[129]	[85, 145]	[34, 147, 150]
VN <sub>x</sub>	—	—	[134]	[129]	[144, 145]	[106]
VO <sub>x</sub>	—	—	—	[129]	[85]	—
NbC <sub>x</sub>	—	[127]	[133, 134]	[129, 135]	[87, 88, 146]	[98, 147, 148]
NbN <sub>x</sub>	—	—	—	[129]	[145, 146]	[148, 159]
ZrC <sub>x</sub>	[34]	—	—	[129]	—	[34]
HfC <sub>x</sub>	—	[127]	—	[117]	—	—
TaC <sub>x</sub>	[34]	—	—	—	—	[34]

[126], где достаточно полно цитируются отечественные и зарубежные работы.

Измерение рентгеновских фотоэлектронных спектров позволяет (с точностью до различий в сечениях фотоионизации электронных подоболочек) получать сведения о распределении полной плотности занятых электронных состояний в широком интервале энергий [102]. Были исследованы РФЭ-спектры TiC [34, 89, 91–93], TiN [92, 94, 95], VC [34, 90], ZrC [34], NbC [34, 89, 97], NbN [97], NbO [96], HfC и TaC [34]. Серия РФЭ-спектров валентной полосы карбидов *d*-металлов была получена в [34]; параметры этих спектров затем сравнивались с зонными ППВ-расчетами (см. рис. 4). Поскольку элементы матрицы, опи-зывающей вероятности переходов в данной энергетической области, предполагались постоянными, то интегральное распределение интенсивности фотоэлектронов по энергии непосредственно сопоставлялось с расчетными плотностями состояний. В ряду TiC, ZrC, HfC увеличивается относительная интенсивность пика II (рис. 4), что связано с увеличением сечения рассеяния *d*-электронов в последовательности 3*d*(Ti), 4*d*(Zr), 5*d*(Hf), вносящих основной вклад в эту область спектра. Проведенные расчеты с использованием сечений ионизации подоболочек (по Скофилду [103]) оказались в хорошем соответствии с экспериментом.

Для карбидов металлов Va подгруппы в области высоких энергий возникает отчетливый «наплыв», связанный с появлением дополнительного *d*-электрона, причем, как и для карбидов переходных металлов IVa подгруппы, отношение общих интенсивностей пиков I и II увеличивается с ростом атомного номера металла. Некоторые отличия в форме теоретических и экспериментальных РФЭ-спектров VC связаны в первую очередь с тем, что расчет был выполнен в предположении комплектного VC.

В работе [58] на примере TiC, VC рассмотрены сравнительные возможности зонных и кластерных подходов к описанию РФЭ-спектров. Для построения спектра в кластерном приближении использовалась схема Гелиуса [104], где интенсивность отдельных пиков ( $I_i$ ) определялась с учетом атомных сечений ионизации  $\sigma_i$ :

$$I_i \sim \sum_i C_{ii}^2 \sigma_i$$

где  $C_{ii}$  — коэффициенты МО в ЛКАО-разложении волновой функции. Было показано, что в рамках кластерных подходов воспроизведение формы спектров для рассматриваемого класса веществ с достаточно ло-

ТАБЛИЦА 4

Изменения энергий остовных уровней ( $\Delta E$ , эВ [105]) и заряды ионов в карбидах ПМ ( $q^{\text{зФФ}}$  [34])

Карбид	$-\Delta E_C$	$\Delta E_M^*$	$q_M^{\text{зФФ}} [105]$	$-q_C$	$q_M$	$\langle  q_{C, M}  \rangle^{**}$
TiC	3,3	1,3	0,40	0,25	0,13	0,19
ZrC	3,7	—	0,45	0,27	0,08	0,17
HfC	4,0	—	0,48	0,26	0,04	0,15
VC	2,6	1,8	0,32	0,15	0,17	0,16
NbC	2,9	1,2	0,35	0,17	0,24	0,20
TaC	2,9	1,6	0,35	0,16	0,27	0,22

\* Приведены значения  $\Delta E_M$  для  $2p_{3/2}$  (Ti),  $2p_{3/2}$  (V),  $3d_{3/2}$  (Nb) и  $4f_{7/2}$  (Ta).

\*\* Среднее значение абсолютных величин  $q_C$  и  $q_M$ .

кализованными зонами может быть выполнено не менее точно, чем на основе зонных расчетов.

Наряду с данными по строению валентной зоны метод РФЭ-спектроскопии позволяет проводить измерения величин сдвигов уровней энергии электронов остова, вызванных образованием смешанных состояний в конденсированных фазах, и является эффективным средством анализа как характера химической связи, так и степени переноса заряда между атомами [102].

В табл. 4 приведены величины изменений энергии  $\Delta E$  внутренних уровней карбидов переходных металлов и оценки зарядов атома  $q^{\text{зФФ}}$  по данным Рамквиста [105] и Ихары [34]. Видно, что для всех карбидов сдвиги энергии уровней атомов углерода имеют отрицательное, а атомов металла — положительное значение (относительно энергий соответствующих уровней нейтральных атомов). Следовательно, на металлоиде концентрируется частичный отрицательный, а на металле — положительный заряд. Расхождение в значениях  $q^{\text{зФФ}}$  по данным [34] и [105] связано, по-видимому, с различной степенью чистоты обработки поверхности образца, поскольку при плохом шлифовании поверхности [105] наблюдается тенденция к увеличению  $\Delta E$ .

Измерения сдвигов  $1s(N)$ - и  $2p(M)$ -уровней в ряду ScN, CrN, TiN, VN [106] показали, что в нитридах на атоме металла также локализован незначительный положительный заряд, который уменьшается при переходе от ScN к VN.

Непосредственные расчеты уровней энергий электронов остова выполнены для TiC, VO, TiO [107, 108] неэмпирическими методами  $X_\alpha$ -РВ и  $X_\alpha$ -ДВ в полном базисе. Учет эффектов релаксации (перестройки электронной оболочки под действием дырок на внутренних и валентных уровнях) был проведен в схеме переходного состояния Слэтера [109]. Сопоставление с диаграммами МО «нерелаксированного» расчета показало, что энергии валентных состояний остаются при этом практически неизменными и могут быть использованы при расчете энергий эмиссионных переходов. Эффекты релаксации становятся определяющими для внутренних уровней; с их учетом удалось достаточно точно рассчитать абсолютные значения энергии остовых состояний в согласии с РФЭ-данными.

Более детальные сведения об электронных энергетических спектрах тугоплавких соединений, касающиеся распределения парциальных состояний отдельных компонентов, позволяет получить метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии [110]. Несмотря на то, что рентгеновские эмиссионные  $K$ ,  $L$ ,  $M$ -спектры тугоплавких соединений исследовались в многочисленных работах (см. [110]), их корректная интерпретация была выполнена после появления зонного расчета TiC, TiN, TiO [24] и расшифровки природы длинноволновых сателлитов в спектрах соединений, содержащих углерод, азот и кислород [81, 111]. Дальней-

шее уточнение интерпретации РЭ-спектров было проведено на основе кластерных расчетов [66, 69, 70].

На рис. 5 в качестве примера приведены серии  $CK_{\alpha}$ -,  $NK_{\alpha}$ -,  $(V)L_{III}$ -,  $(V)K_{B_6B''}$ -спектров VC, VN [39], соответствующие эмиссионным переходам  $2p \rightarrow 1s$  (для C, N);  $3d$ ,  $4s \rightarrow 2p$  и  $4p \rightarrow 1s$  (для V). Их совмещение в

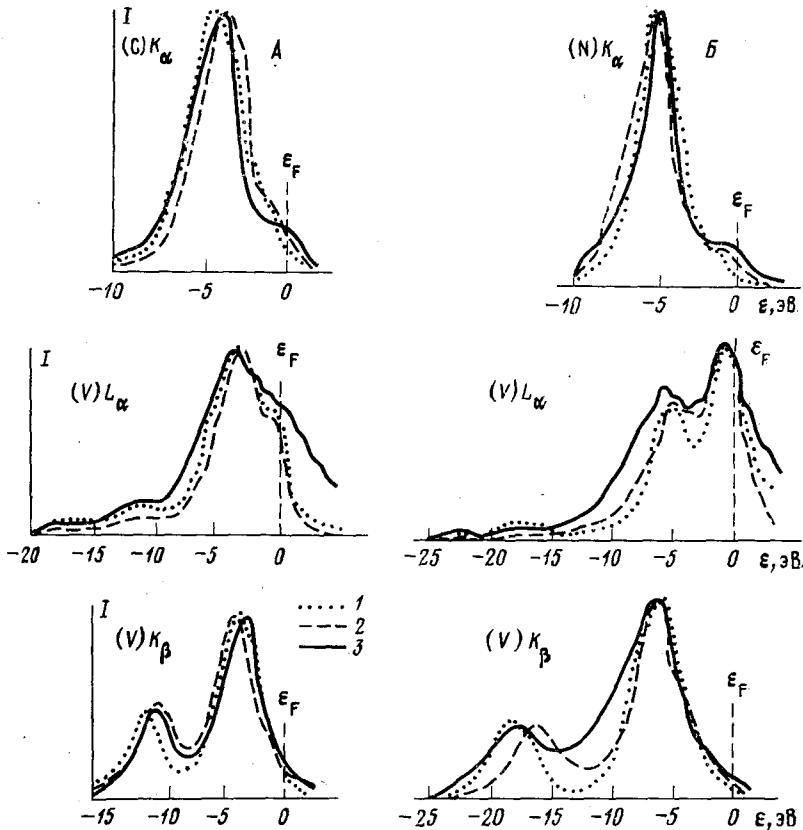


Рис. 5. Рентгеновские эмиссионные спектры VC (A) и VN (B); 1 —  $X_{\alpha}$ РВ-, 2 — ППВ-расчеты, 3 — эксперимент [59]

единой энергетической шкале с учетом различия энергий связи электронов остова показывает, что для этих соединений характерно сильное  $2p(X)-d(M)$ -взаимодействие. При переходе от VC к VN наибольшие изменения претерпевает  $(V)L_{III}$ -полоса; наблюдается отщепление и резкий рост интенсивности высокоэнергетического элемента структуры, что отражает увеличение электронной концентрации в нитриде и заселение более высоколежащих орбиталей. В  $(V)K_{B_6B''}$ -спектре VN подполосы  $K_{B_6}$  и  $K_{B''}$  заметно сдвигаются в сторону длинных волн, что связано с понижением энергии  $2p(N)$ - и  $2s(N)$ -состояний по сравнению с энергией  $2p(C)$ - и  $2s(C)$ -состояний.

Корреляции между результатами расчетов зонными методами и данными РЭ-спектроскопии обычно проводят с использованием парциальных плотностей состояний  $g(\epsilon)$ . В работах [39, 44, 112] для расчета интенсивностей РЭ-спектров были учтены также радиальные вероятности эмиссионных переходов. Полученные результаты  $X_{\alpha}$ -РВ и ППВ-расчетов РЭ-спектров для VC, VN приведены на рис. 5. Видно, что как и для случая РФЭ-спектров, основные особенности РЭ-спектров описываются при расчетах малых кластеров весьма удовлетворительно как по энергетическому положению максимумов, так и по их относительной интенсивности в полном согласии с данными ППВ-расчетов [59].

Проведенные в работах [59—64, 69—71] построения теоретических РЭ-спектров карбидов, нитридов, оксидов Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta позво-

лили дать полную интерпретацию имеющихся экспериментальных данных, а также получить форму ряда неизвестных линий.

Таким образом, комплексное использование данных теоретических расчетов и спектральных методик позволило получить ценную информацию о ЭЭС и о химическом взаимодействии в тугоплавких соединениях и, как будет показано в дальнейшем, оказалось эффективным подходом при изучении пространственно-энергетических перераспределений электронных состояний, связанных с возникновением структурных дефектов.

## V. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КАРБИДОВ, НИТРИДОВ И ОКСИДОВ $d$ -МЕТАЛЛОВ

Факт значительного влияния решеточных вакансий на весь комплекс физико-химических свойств тугоплавких соединений известен давно [3–10]. Попытки связать наблюдаемые зависимости (типа свойство—дефектность) с изменениями электронного спектра привели к созданию ряда качественных моделей зонной структуры нестехиометрических фаз, а также обусловили проведение численных расчетов.

### 1. Феноменологические модели

Первая попытка учесть влияние переменной концентрации вакансий на ЭЭС соединений  $MX_x$  была предпринята в рамках уже упоминавшейся модели жестких зон. При этом предполагалось, что вакансия вносит общее возмущение в кристалл и не влияет на форму кривой  $N(\epsilon)$ , а меняется лишь заполнение полос в зависимости от концентрации валентных электронов. Авторы работы [23], исходя из расчетов комплектного  $TiC$ , в соответствии с указанным предположением нашли, что с ростом концентрации металлоидных вакансий ( $N_{\square}$ ) уровень Ферми для соединений вида  $TiC_x$  сдвигается в низкоэнергетическую сторону, проходя для состава  $TiC_{0.5}$  через значение, соответствующее максимуму плотности состояний связующей  $p-d$ -полосы. Отметим, что этот вывод находится в резком противоречии с полученными в последствии РЭ- [129, 136, 137, 158] и РФЭ- [130, 138, 139] данными (в цитируемых работах было установлено противоположное направление сдвига  $\epsilon_F$ ).

В рамках обсуждаемой модели автор работы [113] объясняет высокие равновесные концентрации вакансий в  $TiO_x$  общим уменьшением концентрации валентных электронов (по сравнению с комплектным составом), приводящим к понижению  $\epsilon_F$  и общей энергии системы и к стабилизации структуры. Однако такое пренебрежение индивидуальными особенностями структуры полос конкретных соединений приводит к положению (в общем случае — неверному), что введение вакансий должно стабилизировать любое соединение.

Наоборот, в электронно-валентной модели [114] предполагается, что дефект — это локальное возмущение электронных состояний в кристалле. При удалении из октамеждоузлия металлической матрицы атома неметалла часть ранее экранированных  $M-M$ -связей переходит в неэкранированные, проходящие через центр вакансий, а освобождающиеся при разрыве  $M-X$ -связей  $d$ -электроны заполняют высокоэнергетические локальные уровни вакансий. С ростом  $N_{\square}$  локальные уровни сливаются в зону; в результате для монокарбидов переходных металлов IVa значение  $\epsilon_F$  линейно растет, тогда как для монокарбидов металлов Va подгруппы эта зависимость предполагается более сложной. Данная модель позволила качественно объяснить изменения ряда кинетических и магнитных свойств монокарбидов в области гомогенности [115].

К теории [114] близка модель Ихары [34], в которой предлагается рассматривать ЭЭС дефектных карбидов как суперпозицию плотностей состояний для комплектного соединения и для гипотетического металла с гранецентрированной кубической решеткой, кластеры которого возникнут в структуре карбида при превращении углеродных узлов в угле-

родные ваканси. Тогда наличие сильных М—М-связей должно привести к стабильности значения  $\epsilon_F$ .

Если в перечисленных выше моделях степень зарядового состояния ваканси не конкретизировалась, то в [116] предложена модель высокозаряженной ваканси (заряд равен —2 для  $TiO_x$ ), которая должна компенсировать уменьшение энергии Маделунга в дефектных кристаллах и приводить к энергетической стабилизации значительной равновесной концентрации ваканси.

В модели конфигурационной локализации электронов [9] в качестве основного параметра, определяющего электронные свойства системы, вводится статистический вес атома со стабильными конфигурациями (СВАСК), характеризующий отклонение электронных конфигураций атомов конкретного соединения от энергетически наиболее устойчивых (т. е. свободных, полузаполненных и полностью заполненных) конфигураций. Для атомов неметаллов, входящих в рассматриваемые соединения, стабильность связи будет определяться квазистойчивой конфигурацией  $sp^3$ , а для переходных металлов максимальной стабильности связи будет отвечать конфигурация  $d^5$ . Тогда изменения вкладов отдельных атомных состояний в М—М- и М—Х-связи при отклонении состава от стехиометрического в рамках обсуждаемой модели будут определяться СВАСК  $sp^3$  и  $d^5$ . Например, для составов  $TiC_{1,0}$  и  $TiC_{0,67}$  полуэмпирические оценки этих параметров [117] дают (в %): 40,13 и 39,50 (СВАСК  $sp^3$ ) и 36 и 52 (СВАСК  $d^5$ ) соответственно, что свидетельствует об ослаблении вкладов  $p$ -состояний в наиболее сильные связи М—Х и о некотором усилении М—М-взаимодействия в дефектных карбидах, и качественно коррелирует с ростом металлических свойств (увеличением магнитной восприимчивости, низкотемпературной электронной теплоемкости, электропроводности) и с понижением микротвердости и  $T_{\text{пл}}$  в малоуглеродных карбидах.

Рассмотренные феноменологические модели электронной структуры нестехиометрических фаз, позволившие качественно описать некоторые из экспериментально установленных зависимостей физико-химических свойств соединений МХ в области гомогенности, естественно, не дают какой-либо количественной характеристики пространственно-энергетических изменений ЭЭС, а вводимые параметры (типа СВАСК, концентрации валентных электронов) пригодны лишь для грубых качественных оценок. Поэтому дальнейшее развитие и уточнение представлений о природе химической связи, межчастичных взаимодействий и ЭЭС потребовало проведения корректных квантовохимических расчетов конкретных соединений.

## 2. Расчеты на основе зонных моделей

К настоящему времени выполнен ряд расчетов с использованием зонных методов для нестехиометрических соединений (см. табл. 3). Первый численный расчет [119] (методом сильной связи) для  $TiC_x$  ( $x = 1,0; 0,8; 0,6$ ), в котором наличие вакансий учтено явным образом, привел к заключению об увеличении  $\epsilon_F$  с возрастанием степени дефектности соединения по неметаллу. Следующая группа расчетов для  $TiO_x$  [120],  $VC_x$ ,  $ZrC_x$ ,  $HfC_x$  [34, 121, 122] была проведена в приближении виртуального кристалла (ВК-ППВ), предложенном автором работы [123]. В этом методе наличие вакансий учитывалось в выражении для потенциала и матричных элементах в виде функции их концентрации. Было получено, что для всех рассмотренных соединений в случае возникновения вакансий (как по металлической, так и по металлоидной подрешеткам) новые валентные состояния, которые можно было бы интерпретировать как вакансационные уровни [114], не образуются. Для оценки энергетики образования вакансий в  $TiO_x$  авторы [120] в качестве средней энергии различных композиций использовали разность между фиксированной для всех составов энергией дна зоны проводимости и  $\epsilon_F$ . Тогда, согласно [120], наиболее стабильным становится оксид, имеющий  $\sim 15\%$  вакансий по обеим подрешеткам. Было получено

также [34], что с уменьшением содержания X энергия зон  $2s(X)$ - и  $2p(X)$ -типов увеличивается, тогда как для зоны  $d(M)$ -типа изменяется достаточно мало;  $\epsilon_F$  уменьшается.

Отметим, что эти результаты не нашли подтверждения в данных РФЭ-спектроскопии [34]: заметных сдвигов основных пиков спектра не наблюдается, и отмечается рост плотности высокогенеретических  $d$ -состояний. Такое несоответствие связано в первую очередь с тем, что использование в ВК-ППВ-расчетах дефектных соединений [34, 120—122] потенциалов идеального кристалла может быть эффективным лишь при

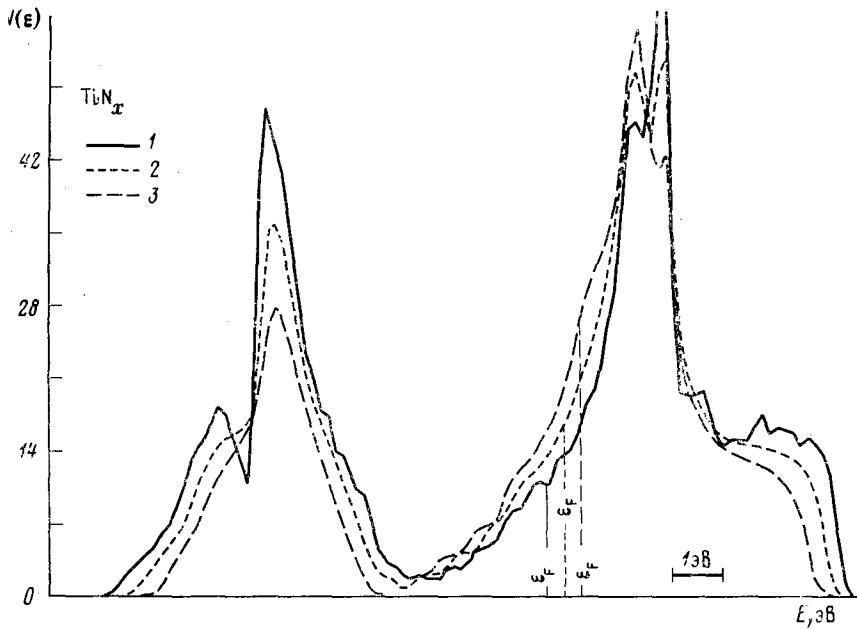


Рис. 6. Полная плотность состояний  $TiN_x$ , КП-расчет [125] при  $x=0,0$  (1);  $0,2$  (2) и  $0,4$  (3)

весьма малых концентрациях вакансий. В данном случае это условие не соблюдается.

Более надежными представляются данные соединений расчетов  $TiC_x$  [124] и  $TiN_x$  [125] по методу когерентного потенциала (КП). В [124, 125] из базиса исключались  $2s$ -состояния С и N, которые относились к остальным. С ростом  $N_{\square}$  получены увеличение  $\epsilon_F$  и некоторая деформация вида энергетической зависимости плотности состояний (рис. 6). Это связано с тем, что при увеличении  $N_{\square}$  в  $TiC_x$  общее число атомов углерода в  $p$ -состоянии уменьшается, как  $N_p=6-6x$ , в то время как число удаляемых  $p$ -электронов составляет  $N_{pe}=2-2x$ . При этом энергия уровня Ферми повышается, переходя в область большей плотности состояний  $t_{2g}$ -типа. В результате  $N(\epsilon_F)$  растет, как и в модели жесткой зоны, однако причина этого принципиально иная, поскольку в модели жесткой зоны значение  $\epsilon_F$  понижается и основные вклады в  $N(\epsilon_F)$  обусловлены  $e_g$ -состояниями.

В последующих расчетах методом ЛКАО-КП для  $NbC_x$ ,  $TaC_x$  и  $HfC_x$  ( $0,7 \leq x \leq 1$ ) [127] было отмечено, что в спектре субстехиометрических карбидов не образуется новых структур, которые можно было бы отождествить с дефектными уровнями вакансий, и основные эффекты сводятся к некоторым изменениям электронной плотности  $N(\epsilon)$ , по сравнению с комплектными соединениями, а энергетические положения основных пиков спектра  $N(\epsilon)$  в отличие от расчетов [34, 120—122], остаются достаточно устойчивыми. Для всех карбидов значение  $\epsilon_F$  сдвигается вверх, причем наиболее значительно для  $HfC_x$ :  $\Delta\epsilon_F$  составляет 2,53 эВ для  $HfC_{0,7}$  по сравнению с 0,87 эВ для  $TaC_{0,7}$  и с 0,72 эВ для

$\text{NbC}_{0.7}$ . Основную причину этого авторы [127] видят в распределении зарядов в карбидах. Для комплектных составов имеет место перенос  $\sim 1e$  в направлении  $M \rightarrow C$ . Следовательно, при удалении атома  $C$  в системе освобождается  $\sim 5$  состояний, тогда как кристалл покидают только 4 электрона, поэтому 1 электрон переходит обратно к металлу, заполняя его  $d$ -зону.

Расчеты параметров электронной структуры нестехиометрических соединений  $M\text{X}_x$  [128] были использованы для оценки энергий образования дефектов в  $\text{TiC}$  и  $\text{TiO}$ . За возникновение вакансий ответственны следующие основные факторы: 1) изменение средней энергии зон, 2) энергетическая ширина полос, 3) возникновение новых уровней, связанных с дефектами, 4) значение энергии Ферми. Рассматривалось гипотетическое бинарное соединение  $AB$ , структура полос которого имеет вид двух разделенных энергетической щелью зон, соответствующих состояниям компонентов  $A$  и  $B$ . Было показано [128], что возникновение вакансий в подрешетке атомов с более низкой энергией электронных состояний может приводить к появлению в области энергий ниже  $\epsilon_F$  дополнительных дефектных уровней, переход высокоенергетических электронов на которые понижает общую энергию системы. Этот стабилизирующий эффект дефектных уровней должен еще более усилиться за счет возрастания  $\epsilon_F$  в случае повышения  $N_{\square}$ . Тогда для определенных концентраций вакансий общая энергия системы может иметь минимум, соответствующий равновесному содержанию дефектов. Расчет для  $\text{TiC}_x$  и  $\text{TiO}_x$  (методом Корнинг—Кона—Ростокера в приближении усредненной  $T$ -матрицы) дает, что энергия образования вакансий составляет  $0,0 \pm 1,4$  эВ для  $\text{TiC}$  и  $14 \pm 1,4$  эВ для  $\text{TiO}$ . В  $\text{TiC}_x$ , в отличие от оксида, не было обнаружено располагающихся ниже уровня Ферми вакансационных состояний.

Из рассмотренных выше результатов зонных расчетов для соединений  $M\text{X}_x$  [34, 120—122, 124, 125, 127, 128] можно сделать вывод, что в рамках этого подхода могут быть описаны общие изменения энергетики и структуры зон, а также положение уровня Ферми. В то же время вопросы перестройки химической связи в дефектных соединениях, а также проблемы, касающиеся природы собственно вакансационных состояний, остаются во многом неясными. Решение такого рода задач, связанных с локальными изменениями электронных состояний вблизи дефекта, удалось провести с привлечением кластерных моделей.

### 3. Расчеты в рамках кластерной модели

Систематические расчеты ЭЭС дефектных по неметаллу карбидов, нитридов и низших оксидов  $3d$ -,  $4d$ -металлов с использованием полуэмпирического метода ССП МО ЛКАО в кластерном приближении выполнены в работах [71, 129—131, 136]. Вакансии моделировались удалением атомов  $X$  из рассчитываемого фрагмента  $[M\text{X}_6]$  (нейтральная по заряду вакансия). Было обнаружено, что с увеличением  $N_{\square}$  полосы  $2s(X)$ - и  $2p(X)$ -состояний систематически сужаются. Появление вакансии наиболее заметно отражается на состояниях атомов металла ближайшего окружения, когда часть генетически связанных с ними  $d$ -электронов переходит на более высокоенергетические уровни, что приводит к резкому увеличению энергии Ферми для соединений на основе металлов IVa подгруппы. Для соединений переходных металлов Va подгруппы уровень Ферми сдвигается существенно меньше.

Основные изменения плотности состояний имеют место вблизи  $\epsilon_F$  [130, 131] вследствие возникающих в дефектных соединениях эффектов взаимодействий  $nd-(n+1)p$ -орбиталей  $M$ . Кроме того, изменяется их заселенность за счет увеличения заряда кластера согласно модели переменной валентности; эта модель [129, 136] предполагает выполнение для соединений нестехиометрических составов условия общей электронейтральности кристалла  $\sum_i x_i I_i = 0$ , где  $x_i$  — степень комплектности  $i$ -подрешетки,  $I_i$  — валентность (зарядовое состояние) образующих ее ато-

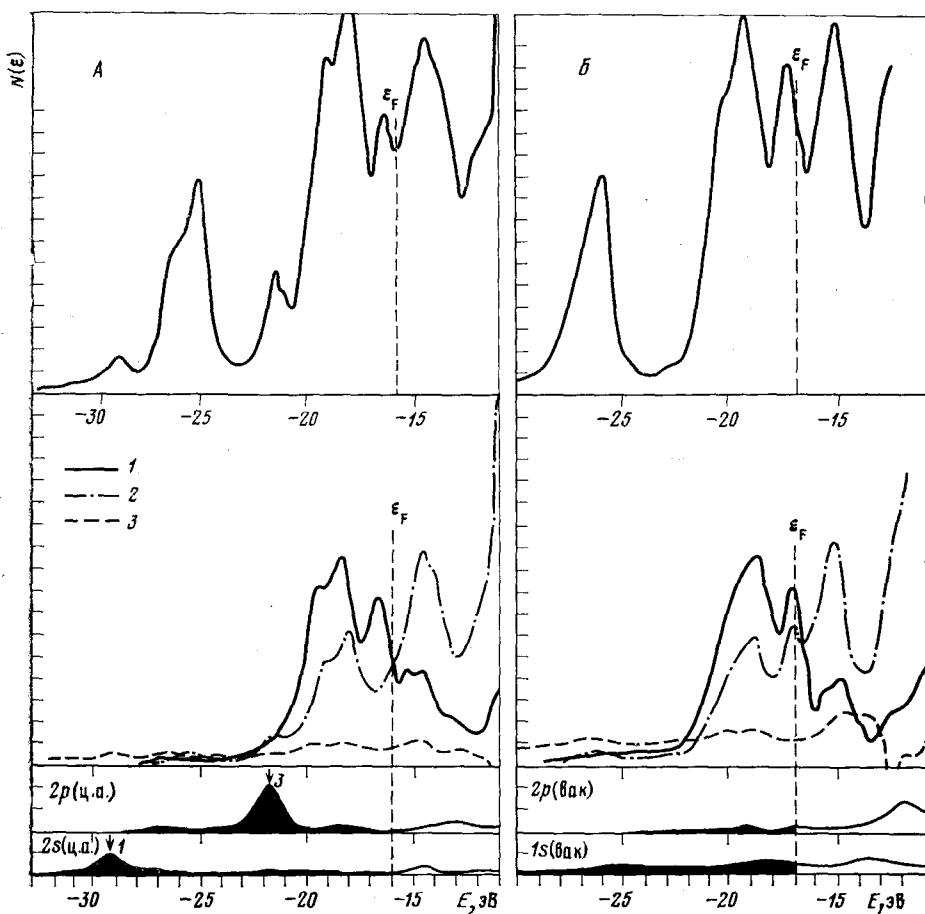


Рис. 7. Полная и парциальные плотности состояний в комплектном  $\text{CTi}_6\text{C}_{12}\text{Ti}_8$  (A) и дефектном  $\square\text{Ti}_6\text{C}_{12}\text{Ti}_8$  (B) кластерах, моделирующих карбид титана,  $\text{X}\alpha\text{ДВ-расчет}$  [132]; 1 —  $2p$  (C), 2 —  $3d$  (Ti), 3 —  $4s+4p$  (Ti). Внизу приведены распределения  $s$ - и  $p$ -состояний центрального атома углерода (ц. а.) и вакансии (вак.).

мов, тогда (поскольку, например, в  $\text{TiC}_x$  атомы углерода сохраняют свое окружение) в дефектных соединениях для зарядового баланса мы должны предположить меньшую, чем в комплектном карбиде, валентность Ti, в результате чего кластер с вакансиями получает частичный отрицательный заряд. При этом валентность атома С считается постоянной, что соответствует наблюдаемой стабильности энергетического положения  $1s(\text{C})$ -уровня в  $\text{TiC}_x$  [139].

Справедливость обсуждаемой модели была подтверждена при сопоставлении результатов кластерных расчетов субстехиометрических карбидов титана с их рентгеновскими эмиссионными спектрами [136]. Расчеты были проведены в двух вариантах: в предположении постоянной и измененной валентности титана. В последнем случае в нестехиометрическом карбиде наблюдается заполнение следующих по энергии металлических  $d$ -орбиталей, что соответствует обнаруженным для образца  $\text{TiC}_{0.65}$  коротковолновым «наплыкам» на  $(\text{Ti})L_{\alpha}$ - и  $\text{Ti}K_{\beta\beta''}$ -полосах эмиссионного спектра. При условии постоянной валентности Ti этот эффект не наблюдается. Электронный энергетический спектр дефектных по неметаллу соединений  $\text{NbC}_x$  [133, 134] и  $\text{VN}_x$  [134] изучался с использованием метода  $X_{\alpha}\text{-РВ}$ . Металлоидная вакансия моделировалась пустой «muffin-tin» сферой. Получено, что при введении вакансии уровень Ферми незначительно (на  $\sim 0.19$  эВ для  $\text{NbC}_x$  [133]) повышается. Изменение парциальных плотностей состояний связано с некоторым перераспределением состояний ближайших к вакансии атомов и практически не влияет на более удаленные атомы, что свидетельствует о высокой стабильности вакансии.

кой степени локализации вносимых единичными вакансиями возмущений электронного распределения. Перестройка  $d$ -состояний ближних к вакансиям атомов металла приводит к появлению в сфере вакансии незначительного ( $0,7-0,8e$ , в отличие от предположения [116] о высокозаряженном дефекте) заряда. В спектре заполненных состояний возникает дополнительный уровень энергий, расположенный на  $\sim 1,5$  эВ ниже  $\epsilon_F$ .

Вопросы, связанные с электронной природой вакансии в  $TiC_x$ , были рассмотрены также с помощью неэмпирического метода  $X_\alpha$ -ДВ в работе [132]. Расчет проводили для 27-атомного кластера, в качестве граничных условий использовали псевдопотенциал внешних 96 атомов. Собственно вакансационные состояния учитывались путем введения в базис эффективных  $1s$ -,  $2p$ -функций, центрированных на дефекте. В общем спектре состояний эти «вакансационные» функции дают малый вклад в заполненную полосу (см. рис. 7), локализуясь в свободной зоне проводимости и внося возмущение в основном в спектр антисвязывающих состояний. Изменение структуры состояний вблизи уровня Ферми при введении углеродной вакансии связано с перераспределением  $d$ -состояний ближайших атомов металла, как это отмечалось и в [129-134].

Следовательно, вакансационные функции пространственно локализованы в пределах первой координационной сферы, а энергетически — много выше  $\epsilon_F$  (на 8–10 эВ), и наличие углеродных вакансий не приводит к образованию каких-либо новых заполненных локализованных состояний.

Что касается заряда вакансии, то дополнительные электроны из «оборванных» связей не захватываются ваканссией (что видно из сравнения карт полной зарядовой плотности для комплектного и дефектного кластеров [132]), а попадают в  $3d$ -полосу металла. Подобные выводы следуют из расчета кластеров, моделирующих вакансию по металлу [132]. Тогда, если нет значительной локализации электронов на вакансии, подтверждается представление [129, 130, 136] о непрерывно меняющейся валентности металла

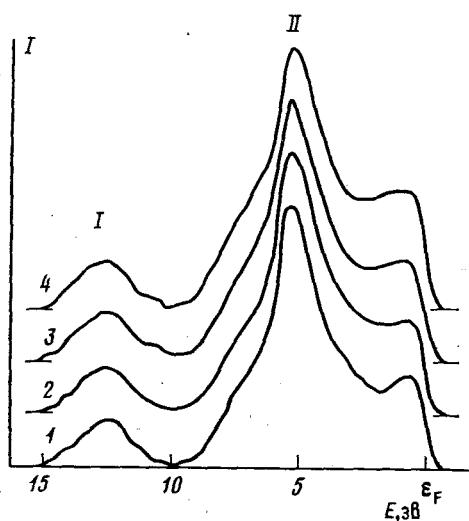


Рис. 8. РФЭ-спектры валентной полосы нестехиометрического  $TaCx$  [34] для следующих значений  $x$ : 1 – 1,0; 2 – 0,95; 3 – 0,9; 4 – 0,8

в соответствии с изменением заселенности  $3d$ -состояний металла при увеличении дефектности соединения.

Таким образом, строгие неэмпирические  $X_\alpha$ -ДВ-расчеты подтверждают возможность моделирования электронного строения нестехиометрических фаз переходных металлов путем удаления соответствующих атомов из рассчитываемого фрагмента, а также справедливость выводов (см. выше), сделанных для других соединений  $MX_x$  на основе данных полуэмпирических методов МО ЛКАО [71, 129–131, 136].

## VI. ПРОЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕНТГЕНОВСКИХ ЭМИССИОННЫХ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ

Изучению РФЭ-спектров нестехиометрических соединений  $MX_x$  долгое время препятствовали трудности синтеза достаточно больших монокристаллов; в наибольшей степени это относится к изучению валентных полос. Поэтому первые изменения РФЭ-спектров нестехиометриче-

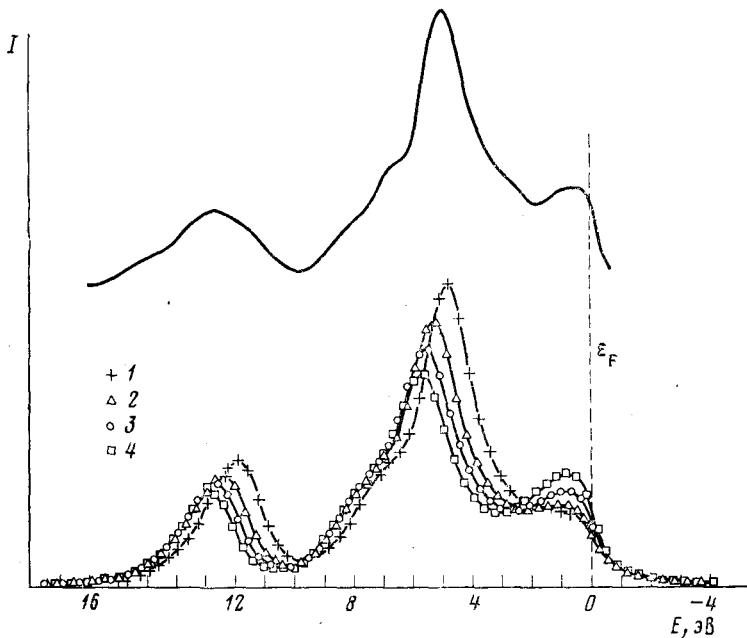


Рис. 9. Расчетные РФЭ-спектры  $TaCx$  [127] при  $x$ , равном: 1 — 1,0; 2 — 0,9; 3 — 0,8, 4 — 0,7

ских соединений ограничивались изучением закономерностей, связанных с изменением энергий связи оставных уровней [140, 147]. Измерения же РФЭ-спектров валентных зон стали возможны главным образом после успехов в синтезе монокристаллов и до сих пор ограничены сравнительно небольшим числом объектов (см. табл. 3). Недавно в работах [34, 150] было показано, что, исследуя горячепрессованные образцы нестехиометрических соединений, можно получать поверхность образцов, близких к металлическим, и проводить измерения валентных полос РФЭ-спектров.

Рассмотрим результаты исследований соединений  $MX_x$  методом РФЭ-спектроскопии. Вариация состава  $ZrCx$ ,  $TaCx$  ( $0,6 \leq x \leq 1,0$ ) не привела к принципиальным изменениям в форме спектров этих карбидов [34]. Были установлены лишь незначительные изменения энергии и уширение пика II (см. рис. 8), а также некоторое увеличение интенсивности «наплыва» на коротковолновом склоне этого пика, что свидетельствует о росте заполнения  $t_{2g}$ -подобной полосы при уменьшении содержания углерода. Ранее уже отмечалось, что этот факт противоречит выводам ВК-ППВ-расчетов [34]. Наоборот, применение более строгого метода КП позволило описать изменение формы РФЭ-спектров  $NbCx$ ,  $HfCx$  и  $TaCx$  [127] в согласии с экспериментом: для всех соединений с ростом  $N_{\square}$  был получен некоторый сдвиг полос, а также существенный рост интенсивности близкой к  $\epsilon_F$  подполосы (рис. 9).

При сравнении формы линий образцов  $NbC_{0,98}$  и  $NbC_{0,85}$  [98] в спектре последнего было обнаружено возникновение отдельного нового пика в области на  $\sim 1,9$  эВ ниже  $\epsilon_F$ , происхождение которого авторы [98] связывают с наличием электронной плотности  $p$ -типа, локализующейся в сфере С-вакансии [133].

Влияние вариации числа дефектов на РФЭ-спектр  $TiCx$  было изучено в [138, 139]; обнаружено, что с ростом  $N_{\square}$  полуширина основного пика, отражающего зону  $p-d$ -связывания, увеличивается. Этот эффект был объяснен на основе кластерных МО-расчетов [130] как увеличение вклада  $3d$ -электронов в высокоэнергетическую часть заполненной зоны. Хотя это подтвердилось в дальнейших специальных исследованиях ( $Ti$ ) $L_a$ =рентгеновских эмиссионных спектров малоуглеродистых образцов  $TiCx$  [136], форма и величина уширения полос РФЭ-спектров [138] нуждаются в уточнении, поскольку использованные образцы со-

ТАБЛИЦА 5

Энергия связи ( $\Delta E$ ) и химические сдвиги ( $\delta$ ) основных уровней  
 $3d_{5/2}$  (Zr) и  $4f_{7/2}$  (Ta) в  $ZrC_x$  и  $TaC_x$  [34]

$ZrC_x$			$TaC_x$		
1,0	179,3	0,4	1,0*	23,7	1,9
0,9	179,3	0,4	0,95	23,6	1,8
0,8	179,1	0,2	0,9	23,6	1,8
0,6	178,9	0,0	0,8	23,3	1,5
			0,7	23,3	1,5
			0,6	22,9	1,1

\* Для  $1s$  (C)-уровня в  $TaC_x$  получено значение  $\Delta E = 283,0$  эВ,  $\delta = -2,2$  эВ, в остальных случаях 283,1 и  $-2,1$  эВ соответственно; в случае  $ZrC_x$  при всех исследуемых значениях  $x$  для  $1s$  (C)-состояния  $\Delta E = 281,7$  эВ,  $\delta = -3,6$  эВ.

держали примесь W, наличие которой (вследствие высокого сечения фотоионизации  $5d$  (W)-электронов) могло искажить спектры.

Фотоэлектронные спектры  $TiO_x$  ( $x=0,93; 1,15$  [149];  $0,84 \leq x \leq 1,22$  [99]) обнаружили падение интенсивности высокоэнергетического пика, отражающего в основном  $3d$  (Ti)-состояния, с ростом содержания кислорода.

Интересные данные об изменении зарядов атомов в нестехиометрических соединениях были получены при измерениях энергетических сдвигов внутренних уровней в РФЭ-спектрах  $NbC_x$  [148],  $NbN_x$  [148],  $TiC_x$  [138, 139, 147],  $TaC_x$ ,  $ZrC_x$  [34]. Смещение внутренних уровней в малоуглеродистых образцах  $TiC_x$  было отмечено в работе [140, 147]. Систематическое исследование данного эффекта [138, 139] по сдвигу  $Ti\ 2p_{3/2}$ -уровня показало, что с ростом  $N$  этот сдвиг уменьшается (рис. 10), что свидетельствует об изменении электронных конфигураций внешних оболочек Ti. Кластерные МО ЛКАО расчеты [130] подтвердили сделанное предположение. Из рис. 10, где приводятся величины эффективных зарядов  $q_{Ti}$  [130] для кластеров, содержащих различное число вакансий, видно, что  $q_{Ti}$  убывает с уменьшением  $x$ , что соответствует изменениям энергии связи  $E[2p_{3/2}(Ti)]$ .

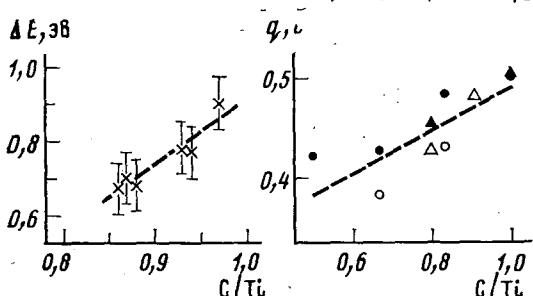


Рис. 10. Сдвиги для  $\Delta E 2p_{3/2}$  (Ti)-уровней [139] и значения  $q^{\text{эфф}}$  титана [130] в  $TiC_x$

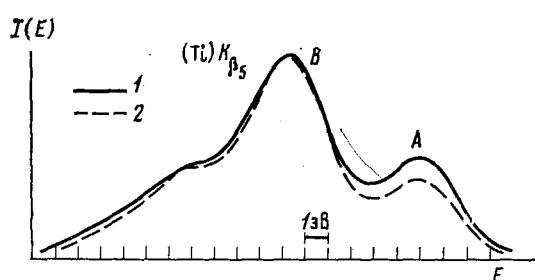


Рис. 11.  $(Ti)K_{\beta_5}$ -полосы в соединениях  $TiO_{0,88}$ :  
1 — нормальное давление, 2 — повышенное (90 кбар) [131]

Подобные результаты для  $ZrC_x$ ,  $TaC_x$  были получены в работе [34] (см. табл. 5). Следует отметить достаточно монотонный характер изменения сдвигов  $\Delta E[3d_{5/2}(\text{Zr})]$  и  $\Delta E[4f_{7/2}(\text{Ta})]$ , тогда как энергия  $1s$  (C)-уровней остается практически неизменной, что можно связать с постоянством ближайшего окружения углерода в дефектных карбидах и неизменностью его зарядового состояния.

Попытка исследовать перестройку отдельных состояний в  $TiC_x$  с вариацией  $N$  (путем изменения энергии возбуждающего излучения) не дала положительных результатов [139]. Поэтому наиболее перспективно применение метода рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

Наибольшее число публи-

кий посвящено изучению методам РЭ-спектроскопии ЭЭС нестехиометрических оксидов и карбидов (см. табл. 3). Для  $TiO_x$  ( $x=0,912; 1,026; 1,19$ ) с ростом  $x$  наблюдалось смешение «центра тяжести» (О)  $K_{\alpha}$ -полосы в сторону меньших и  $(Ti)L_{\alpha}$ -полосы в сторону больших энергий, что свидетельствует [142] об уменьшении зарядовой плотности в сферах Ti и O вблизи  $\epsilon_F$  и росте ее для более глубоких состояний. Интересные результаты о перестройке  $4p(Ti)$ -подобных состояний были получены в [131] при изучении  $(Ti)K_{\beta\beta''}$ -спектров в  $TiO_x$ . В области нестехиометрических составов был обнаружен высоконергетический элемент структуры  $K_{\beta\beta''}$ , интенсивность которого увеличивалась с ростом  $N_{\square}$ . Расчет [131] позволил интерпретировать этот эффект как следствие  $3d-4p$ -смешивания атомных орбиталей титана на одном узле, возникающего за счет понижения симметрии ближнего окружения излучающего атома при возникновении вакансий. Прямое подтверждение данной трактовки получила в результате экспериментов на образцах, подвергнутых термобарической обработке [131], когда заполнение вакансий (при сохранении состава  $TiO_{0,88}$ ) привело к заметному понижению интенсивности  $K_{\beta\beta''}$ -подполосы (рис. 11). Это позволило предложить [131] метод рентгеновской эмиссии для оценки концентрации вакансий.

Увеличение плотности  $3d(Ti)$ -состояний вблизи  $\epsilon_F$  для карбидов титана с ростом  $N_{\square}$  было получено при анализе  $(Ti)L_{\alpha}$ -полос [136, 137] и нашло прямое подтверждение в кластерных [129, 136] и зонном [124] расчетах. Аналогичный вывод можно сделать из вида  $(Nb)L$ -спектров  $NbC_x$  [145]. Что касается распределения  $4p(Ti)$ -состояний, то  $TiK_{\beta\beta''}$ -полосы для всех составов  $TiC_x$  оказались идентичными [126]. Однако более тщательные исследования  $TiC_{1,0}$  и  $TiC_{0,65}$  [136] обнаружили в

*ТАБЛИЦА 6*  
Заселенность ( $\alpha$ ) орбиталей, межатомных связей и заряды на атомах металлов для некоторых нестехиометрических тугоплавких соединений переходных металлов [71, 129]

Соединения	[MX <sub>4</sub> ] (MX <sub>0,85</sub> )						[MX <sub>4</sub> □ <sub>2</sub> ] (MX <sub>0,66</sub> )						
	(n+1)s	(n+1)p	nd	q(M)	$\alpha(M-X)$	(n+1)s	(n+1)p	nd	q(M)	(n+1)s	(n+1)p	nd	$\alpha(M-X)$
ZrC <sub>x</sub>	0,327	0,669	2,773	+0,235	0,619	0,360	0,675	2,792	+0,172	0,514; 0,616(2); 0,689(2)	0,405	0,602	2,894 +0,139 0,563 (2); 0,701 (2)
NbC <sub>x</sub>	0,315	0,780	3,747	+0,458	0,558	0,327	0,662	3,884	+0,127	0,503; 0,662(2); 0,729(2)	0,359	0,585	3,966 +0,092 0,867(2); 0,649(2)
TiN <sub>x</sub>	0,224	0,202	2,931	+0,642	0,330	0,221	0,495	2,982	+0,602	0,328; 0,411(2); 0,331(2)	0,212	0,476	3,050 +0,562 0,421 (2); 0,447(2)
NbN <sub>x</sub>	0,277	0,433	3,882	+0,408	0,411	0,283	0,329	4,012	+0,376	0,316; 0,383(2); 0,445(2)	0,349	0,367	3,874 +0,413 0,521 (2); 0,599(2)
VO <sub>x</sub>	0,154	0,219	3,968	+0,660	0,208	0,318	0,163	4,075	+0,630	0,197; 0,233(2); 0,256(2)	0,123	0,140	4,153 +0,585 0,239(2); 0,294(2)

форме  $(\text{Ti})K_{\beta_5}$ -полосы отчетливый «наплыв»  $K^1_{\beta_5}$ , отсутствующий в случае  $\text{TiC}_{1,0}$ , что прямо свидетельствует о возникновении  $3d$ — $4p$ -взаимодействий.

Гораздо хуже изучены РЭ-спектры нестехиометрических нитридов. Тем не менее, имеющиеся рентгеновские эмиссионные  $L_\alpha$ - и  $K_{\beta_6\beta''}$ -спектры для некоторых соединений состава  $\text{TiN}_x$  [142, 158],  $\text{VN}_x$  [144, 145], а также расчеты формы спектров кластерными МО- [129] и зонным КП- [125] методами позволяют сделать вывод, что для всех тугоплавких соединений на основе переходных металлов изменение валентной полосы с ростом числа неметаллических вакансий имеет общий характер: расчет плотность  $d(M)$ -состояний вблизи уровня Ферми, в этой области увеличивается вклад  $p(M)$ -, а также (чистично) вклад  $2p(X)$ -электронов. Последнее подтверждает форма ряда  $(X)K_\alpha$ -спектров  $\text{TiC}_x$ ,  $\text{VC}_x$  [85, 129, 137],  $\text{TiN}_x$ ,  $\text{VN}_x$  [126, 142, 145],  $\text{TiO}_x$  [142, 143], на коротковолновом склоне которых с ростом  $N_\square$  наблюдается отчетливый «наплыв».

## VII. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ $M_x$

Остановимся на вопросе об изменении химической связи в нестехиометрических соединениях. Как отмечалось выше (гл. III), связь в соединениях рассматриваемого класса имеет комбинированный ковалентно-металлически-ионный характер, существующие модели отличаются друг от друга предполагаемыми величинами вкладов различных типов взаимодействий в суммарную энергию связи.

Результаты зонных расчетов [119—122, 124, 125, 127, 128] позволяют сделать некоторые выводы об изменении различных вкладов в связь в зависимости от содержания дефектов. Так, рост ширины и заселенности  $d$ -полосы металла [124, 125, 127, 128] можно трактовать как усиление  $M$ — $M$ -взаимодействий, тогда как сужение  $2p(X)$ -полосы вызывает ослабление взаимодействия  $2p(X)$ — $d(M)$ -функций (ковалентной составляющей  $M$ — $X$ -связи).

Простую «энергетическую картину» такого рода перераспределений можно предложить [124], учитывая тот факт, что при разрыве  $M$ — $C$ -связей  $d$ -состояния сдвигаются вверх по энергиям на  $\sim 2,7$  эВ ( $\text{TiC}_x$ ) при переходе  $e_g \rightarrow t_{2g}$  ( $d_e \rightarrow d_1$ ). Этот эффект — увеличение отношения заселеностей  $N^M(t_{2g})/N^M(e_g)$  (т. е. усиление  $M$ — $M$ -связи) при росте  $N_\square$  авторы [127] связывают с переносом заряда, когда дополнительный электрон, перешедший в карбиде к атому углерода, при удалении последнего возвращается в  $d_1(M)$ -полосу.

В изучении химической связи гораздо более информативными оказались кластерные МО-подходы, которые позволяют наглядно описать генезис и структуру межчастичных взаимодействий и количественно оценить вклады отдельных типов связи. В табл. 6 приведены индексы электронной структуры по данным кластерных МО-расчетов ряда карбидов, нитридов и оксидов  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$  [129]. Видно, что как и в комплектных, в дефектных соединениях основную роль в химическом связывании играет взаимодействие металлических  $nd$ -функций с  $2p$ -состояниями лигантов. С ростом  $N_\square$  заселенности единичных  $M$ — $X$ -связей растут, но суммарное количество электронов, осуществляющих связи металла с ближними лигандами (в пересчете на атом металла), уменьшается (от 2,45 для  $\text{TiC}_{1,0}$  до 1,61 для  $\text{TiC}_{0,5}$ ). Кроме того, с введением дефектов заселенности отдельных связей становятся существенно анизотропными.

С ростом дефектности локализованный на атомах заряд  $q^{\phi\phi}$  быстро уменьшается, что еще больше снижает роль ионной составляющей химической связи [117, 129, 130, 132, 136].

Изменение отдельных межчастичных связей вблизи вакансий становится понятным при сравнении карт волновых функций, которые соответствуют  $\sigma$ - и  $\pi$ -типам взаимодействий в комплектном и дефектном карбидах титана [132]: из этого сопоставления следует, что возникновение вакансии не приводит к образованию новых связей, проходящих через центр вакансии. Интерференция состояний ближайших атомов

металла и вакансии достаточно сложна и может интерпретироваться как некоторое связывание вакансия — металл по  $\pi$ -типу. Однако, как следует из карт  $M-M$ -взаимодействий [132], эти связи остаются такими же, как и в идеальном карбиде, а сильные неэкранированные  $M-M$ -связи, идущие через центр вакансии [114], не образуются.

Подобные выводы получены при расчете кластеров, моделирующих вакансию по металлу [132]: нет локализации электронов на вакансии, и вблизи нее отсутствуют какие-либо связывающие состояния. Очевидно, этим можно объяснить известную нестабильность металлических вакансий в карбиде титана.

Рассмотренные выше на примере  $TiC_x$  закономерности изменения химической связи остаются справедливыми и для других дефектных соединений  $MX_x$  [129—131, 135] (см. табл. 6).

В ряду карбид—нитрид—оксид увеличивается заселенность  $t_{2g}$ -подобных орбит (усиливается  $M-M$ -взаимодействие), однако во всей области гомогенности связи  $M-X$  остаются определяющими, увеличивающиеся их анизотропия; общее число электронов, локализованных на  $M-X$ -связях, уменьшается.

Для соединений  $4d$ -металлов ( $Zr$ ,  $Nb$ ), как и в случае комплектных соединений, связь  $d(M)-2p(X)$  усиливается.

Для карбидов переходных металлов  $Va$  подгруппы было найдено, что ряд параметров (микротвердость, коэффициенты термического расширения и др.), имеют экстремум в области состава  $MX_{0.8}$  [9—10, 115].

Вероятно, это можно связать с наблюдаемым упорядочением вакансий в  $MX_x$  [151—154]. По-видимому, отмеченные эффекты найдут описание в дальнейших расчетах с использованием кластеров большего размера, когда станет возможен непосредственный учет упорядочения вакансий в кристаллической структуре.

### VIII. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

К настоящему времени выполнено большое число исследований различных физико-химических свойств дефектных тугоплавких соединений [3—10, 115]. Как правило, трактовка полученных данных основывается на простых качественных моделях, описанных выше, и попытки связать изменения наблюдаемых величин с параметрами рассчитанной электронной структуры, и, тем более, расчеты этих величин, весьма редки [127, 129—136]. Исключение составляет ряд отмеченных ранее работ по расчетам РЭ- и РФЭ-спектров. Причина этого заключается, с одной стороны, в сложности и трудоемкости проведения корректных квантовохимических вычислений электронного спектра дефектных фаз, а с другой — в трудности приготовления образцов с различным содержанием вакансий, когда исключается влияние микроструктуры (зерен, доменов и др.), а также примесей других элементов, и наблюдаемые изменения свойств можно надежно связать лишь с изменением концентрации дефектов [3—10].

Тем не менее ряд корреляций типа электронная структура — свойство был проведен [127, 129—136, 155, 156]. При рассмотрении подобных работ следует учитывать, прежде всего, тот метод, с привлечением которого были рассчитаны ЭЭС обсуждаемых соединений. Действительно, все многообразие физико-химических свойств, определяющих природу тугоплавких фаз, с учетом специфики их электронной структуры и характера химической связи можно условно разделить на две группы [9]. В первую войдут так называемые решеточные свойства — микротвердость ( $H_u$ ),  $T_{пл}$ , энергия атомизации, коэффициенты термического расширения и др. Ко второй группе следует отнести электрические и магнитные характеристики, обусловленные распределением и концентрацией высокоэнергетических делокализованных  $d$ -электронов. Тогда расчеты в рамках кластерных (локальных) моделей будут наиболее эффективны для описания первой группы свойств, а для процессов, где основную роль играют близкие к коллективизированным электроны в

периодическом поле кристалла (вторая группа), более предпочтительными будут подходы на основе зонной модели.

К сожалению, весьма ограниченный круг выполненных к настоящему времени зонных расчетов  $MX_x$  позволил провести лишь ряд качественных сопоставлений [127]: известные аномалии фононных спектров  $NbC_x$ ,  $TaC_x$  объясняются перераспределением плотности  $t_{2g}$ -подобных подполос, тенденции в изменении  $N(\epsilon)$  находятся в качественном согласии с изменением  $T_c$ ,  $\rho$ , коэффициента Холла, электронной теплоемкости.

Более точные корреляции выполнены с привлечением данных расчетов в рамках кластерных подходов [129—136]. Изменения «решеточ-

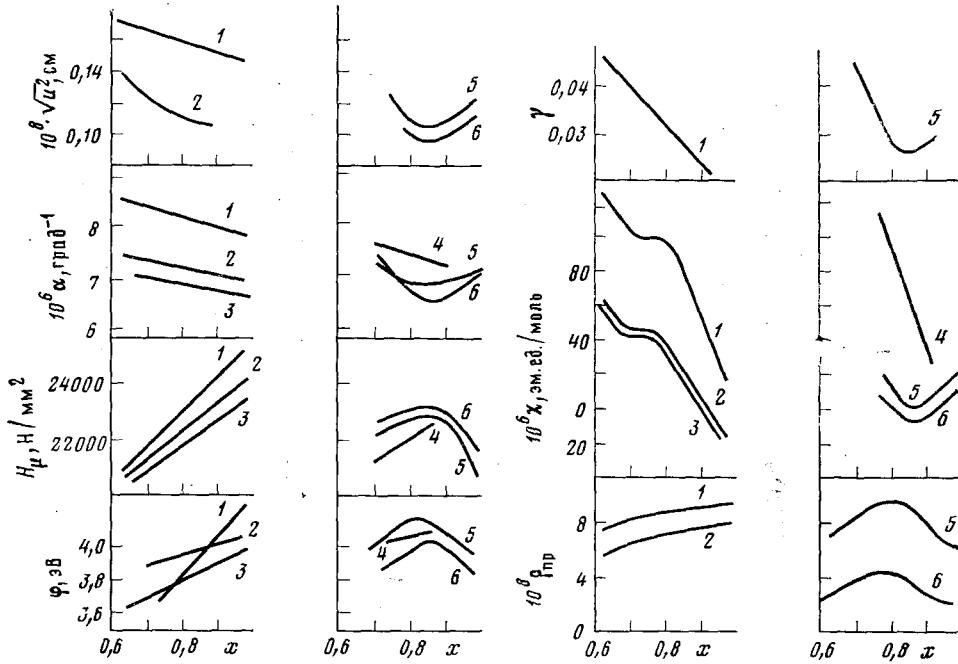


Рис. 12. Изменение амплитуды тепловых колебаний атомов ( $\sqrt{u^2}$ ), коэффициента термического расширения ( $\alpha$ ), микротвердости ( $H_\mu$ ), работы выхода ( $\varphi$ ), коэффициентов рекомбинации атомов водорода ( $\gamma$ ), магнитной восприимчивости ( $\chi$ ), приведенного электросопротивления ( $\rho_{\text{пр}}$ ) в пределах областей гомогенности карбидов металлов: 1 — Ti, 2 — Zr, 3 — Hf, 4 — V, 5 — Nb, 6 — Ta [9]

ных» свойств: уменьшение  $T_{\text{пл}}$ ,  $H_\mu$  и энергии атомизации с одновременным ростом амплитуды тепловых колебаний ( $\sqrt{u^2}$ ) и коэффициента термического расширения [157], происходящее с увеличением  $N_{\square}$  (рис. 12), связаны с общим ослаблением ковалентного  $M-X$ -взаимодействия за счет уменьшения общего числа электронов, локализованных на ближних связях  $M-X$ , и резким ростом анизотропии отдельных связей (см. табл. 6). С увеличением числа  $d$ -подобных электронов вблизи  $\epsilon_F$  согласуется наблюдаемый рост магнитной восприимчивости и падение  $\rho$ . Расчеты [129, 131, 132] выполнялись в предположении о неупорядоченности дефектов. Дальний порядок [152—154] (причем тип упорядочения может зависеть от состава) должен приводить к отклонению от монотонных зависимостей, как это наблюдается, например, для ряда параметров карбидов Va подгруппы металлов (см. рис. 12).

Определенным недостатком использованных в [129—136] для объяснения физико-химических свойств  $MX_x$  заселенностей перекрывания является то, что эти величины не могут быть непосредственно измерены в эксперименте. Развитая в работе [67] схема энергетической оценки стабильности химической связи в случае комплектных  $TiC$ ,  $TiN$ ,  $VC$ ,  $VN$  подтвердила выводы о характере изменения энергетики связи в ряду этих соединений, сделанные ранее на основе анализа заселенно-

стей связи; следует ожидать их распространение для описания энергетических эффектов связи в нестехиометрических соединениях.

Интересная область применения расчетов в рамках кластерной модели ЭЭС — их использование для интерпретации ЯМР-спектров  $MX_x$  [156]. Проведенные расчеты позволили связать наблюдаемые параметры ЯМР-спектров с изменением отношения заселенности перекрываения различного типа ( $\sigma$  и  $\pi$ ). Прямой квантовохимический расчет градиента напряженности электрического поля в  $VC_x$ ,  $VN_x$ ,  $VO_x$  показал, что его значение на ядрах определяется валентным вкладом  $3d(V)$ -электронов, причем рассчитанные константы квадрупольного взаимодействия, оказались в разумном согласии с экспериментальными величинами ( $v_Q = 0,48$  и  $0,164$  МГц для  $VO_x$  соответственно).

В работе [134] применение неэмпирического кластерного метода  $X_\alpha$ -РВ к расчету температур перехода в сверхпроводящее состояние для  $NbC_x$  и  $VN_x$  позволило получить величины  $T_c$  в хорошем качественном согласии с экспериментальными значениями. Эти результаты позволяют надеяться на существенный прогресс в области применения кластерных методов для расчета физико-химических характеристик дефектных фаз.

\* \* \*

Таким образом, к настоящему времени созданы основные модели и расчетные методы, позволяющие проводить корректные исследования ЭЭС дефектных фаз в широкой области концентрации структурных вакансий. Установлены основные особенности перестройки электронной структуры и межчастичных взаимодействий в соединениях  $MX_x$ . Дальнейшее развитие представлений об ЭЭС дефектных фаз должно включать учет упорядочения дефектов, двойной дефектности. Весьма важным вопросом является проведение энергетических оценок перестройки химической связи при возникновении вакансии. Это позволит непосредственно подойти к описанию механизмов структурных фазовых превращений в  $MX_x$ . Развитие формализма и проведение конкретных расчетов наблюдаемых физико-химических свойств в области гомогенности создаст предпосылки для теоретического моделирования дефектных составов, обладающих требуемым комплексом свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.
2. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Ред. Самсонов Г. В. М.: Металлургия, 1978.
3. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970.
4. Андреевский Р. А., Уманский Я. С. Фазы внедрения. М.: Наука, 1977.
5. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974.
6. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. т. I, II. М.: Мир, 1971.
7. Самсонов Г. В., Упадхая Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наукова думка, 1974.
8. Самсонов Г. В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1965.
9. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Электронная локализация в твердом теле. М.: Наука, 1976.
10. Williams W. S. In: Progress in Solid State Chemistry, v. 6. Ed. Reiss H., McCallin J. New York: Pergamon Press, 1971.
11. Каллюэй Дж. Теория энергетической зонной структуры. М.: Мир, 1969.
12. Messmer R., Watkins G. Phys. Rev. Letters, 1970, v. 25, p. 656.
13. Мессмер Р. В кн.: Полузэмпирические методы расчета электронной структуры, т. 2. Ред. Сигал Дж. М.: Наука, 1980, с. 272.
14. Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полузэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М.: Наука, 1978.
15. Dempsey K. Phil. Mag., 1963, v. B86, p. 285.
16. Kiessling R. Met. Rev., 1957, v. 2, p. 77.
17. Bernal D. Ergebnisse Techn. Röntgenkunde, 1954, v. 3, p. 148.
18. Hume-Rothery W. Adv. Phys., 1954, v. 3, p. 225.
19. Rundle R. Acta Cryst., 1948, v. 1, p. 180.
20. Krebs H. Z. anorg. allgem. Chem., 1955, B. 278, S. 89.
21. Bilz H. Z. Phys., 1958, B. 153, S. 33.
22. Costa P., Conte R. Nucl. Met. Symp., 1964. v. 10, p. 19.

23. Lye R., Logothetis E. Phys. Rev., 1966, v. B145, p. 622.
24. Ern V., Switendick A. Ibid., 1965, v. A137, p. 1927.
25. Conclin J., Silversmith D. Int. J. Quant. Chem. Symp., 1968, v. 2, p. 243.
26. Potorocha V. I., Tskhai V. A., Geld P. V. Phys. Stat. Solidi, 1971, v. 48, p. 119.
27. Потороха В. И., Цхай В. А., Гельд П. В. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 1118.
28. Alward J. F., Fong C. Y., El-Batanouny M., Wooten F. Solid State Commun., 1975, v. 17, p. 1063.
29. Alward J. F., Fong C. Y., El-Batanouny M., Wooten F. Phys. Rev., 1975, v. B12, p. 1105.
30. Chadi D. J., Cohen M. L. Phys. Rev., 1974, v. B10, p. 496.
31. Fong C. Y., Cohen M. L. Ibid., 1972, v. B6, p. 3633.
32. Mattheis L. F. Ibid., 1972, v. B5, p. 315.
33. Mattheis L. F. Ibid., 1972, v. B5, p. 290, 306.
34. Ichara H. Researches of Electrotechnical Laboratory, 1977, p. 775.
35. Neckel A., Schwarz K., Eibler R., Rastl P., Weinberger P. Microchim. Acta, 1975, v. 6, p. 257.
36. Neckel A., Schwarz K., Weinberger P., Eibler R., Rastl P. Ber. Bunsen-Gesellsch. phys. Chem., 1975, B. 79, S. 1053.
37. Neckel A., Schwarz K., Rastl P., Weinberger P., Eibler R. J. Phys. C., 1976, v. 9, p. 579.
38. Schwarz K., Rechter K., Neckel A. J. Phys. C: Solid State Phys., 1975, v. 8, p. 1663.
39. Schwarz K., Neckel A. Ber. Bunsen-Gesellsch. phys. Chem., 1975, B. 79, S. 1071.
40. Schwarz K., Neckel A., Bradshaw A. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 41, p. 311.
41. Schwarz K. Monatsh. Chem., 1971, B. 102, S. 1400.
42. Schwarz K. J. Phys. C: Solid State Phys., 1975, v. 8, p. 809.
43. Schwarz K. Ibid., 1977, v. 10, p. 195.
44. Schwarz K., Wimmer E. J. Phys. F: Metal Phys., 1980, v. 10, p. 1001.
45. Weinberger P. Theor. Chim. Acta, 1977, v. 44, p. 315.
46. Conclin J., Averill F. W., Hattox T. M. J. Phys. (Suppl.), 1972, v. 33, p. 213.
47. Bross H., Bohn G., Meister G., Shubö W., Ströhr H. Phys. Rev., 1970, v. B2, p. 3038.
48. Trebin H. R., Bross H. J. Phys. C: Solid State Phys., 1975, v. 8, p. 1181.
49. Klein B., Papaconstantopoulos D. A. Phys. Rev. Letters, 1974, v. 32, p. 1193.
50. Klein B., Boyer L. I., Papaconstantopoulos D. A. Solid State Commun., 1976, v. 20, p. 987.
51. Alekseev E. S., Arkhipov R. G., Popova S. V. Phys. Stat. Solidi, 1978, v. b90, p. k133.
52. Gupta M., Freeman A. Phys. Rev., 1976, v. B14, p. 5205.
53. Mochracheva L., Tshkay V., Geld P. Phys. Stat. Solidi, 1978, v. b87, p. 49.
54. Мочракева Л. П., Цхай В. А., Гельд П. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 885.
55. Weinberger P., Podloucy R., Malett C. P., Neckel A. J. Phys., C: Solid State Phys., 1979, v. 12, p. 801.
56. Weinberger P., Malett C. P., Podloucy R., Neckel A. Ibid., 1980, v. 10, p. 173.
57. Gubanov V. A., Connolly J. W. D. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 44, p. 139.
58. Gubanov V. A., Ivanovsky A. L., Shveikin G. P., Weber J. Solid State Commun., 1979, v. 29, p. 743.
59. Губанов В. А., Ивановский А. Л., Швейкин Г. П., Вебер Ж. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 913.
60. Губанов В. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Новосибирск: Институт неорг. химии СО АН СССР, 1978.
61. Gupta M., Gubanov V. A., Ellis D. E. J. Phys. Chem. Solids, 1977, v. 38, p. 499.
62. Ivanovsky A. L., Gubanov V. A., Zhukov V. P., Shveikin G. P., Weber J. Ibid., 1980, v. 41, p. 1333.
63. Жуков В. П., Ивановский А. Л., Губанов В. А., Швейкин Г. П., Вебер Ж. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 318.
64. Weinberger P. Theor. Chim. Acta, 1976, v. 42, p. 165.
65. Hori T., Adachi H., Imoto S. Trans. Japan Inst. Met., 1977, v. 18, p. 31.
66. Erbudak M., Gubanov V. A., Kurmaev E. Z. J. Phys. Chem. Solids, 1978, v. 39, p. 1157.
67. Жуков В. П., Губанов В. А., Ивановский А. Л., Швейкин Г. П. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 639.
68. Yip K. L., Kunz A. B., Williams W. S. Phys. Stat. Solidi, 1976, v. b75, p. 533.
69. Gubanov V. A., Kasimov B. G., Kurmaev E. Z. J. Phys. Chem. Solids, 1975, v. 36, p. 861.
70. Gubanov V. A., Kurmaev E. Z., Shveikin G. P. Ibid., 1977, v. 38, p. 201.
71. Ивановский А. Л. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: Институт химии УНЦ АН СССР, 1980.
72. Арбузов М. П., Хаенко Б. В. Порошк. металлургия, 1966, т. 4, с. 74.
73. Арбузов М. П., Хаенко Б. В. Укр. физ. ж., 1971, т. 16, с. 1421.
74. Seth A., Paakari T., Manninen S., Christensen A. N. J. Phys., C: Solid State Phys., 1977, v. 10, p. 3127.
75. Вольф Г. В., Широковский В. П. Физика металлов и металловед., 1980, т. 49, с. 67.
76. Eibler R., Neckel A. Monatsh. Chem., 1975, B. 106, S. 577.
77. Брытов И. А., Нешпор В. С., Ромашенко Ю. Н. Изв. СО АН СССР. сер. хим., 1975, вып. 4, с. 143.
78. Шулаков А. С., Зимкина Т. М., Фомичев В. А., Курмаев Э. З. Физ. тв. тела, 1973, т. 15, с. 2092.

79. Nemoshkatenko V. V., Krivitskii V. P., Nesenjuk A. P., Nikolaev A. S., Shpak A. J. Phys. Chem. Solids, 1975, v. 36, p. 227.
80. Брытов И. А., Курмаев Э. З., Немнов С. А. Физика металлов и металловед., 1968, т. 26, с. 366.
81. Немнов С. А., Колобова К. М. Там же, 1966, т. 22, с. 680.
82. Kurmaev E. C., Shveikin G. P., Nemnov S. A. Phys. Stat. Solidi, 1973, v. b60, p. k65.
83. Блохин М. А., Швецав А. И. Изв. АН СССР, сер. физ., 1962, т. 26, с. 429.
84. Holliday J. E. In: Soft X-Ray Band Spectra. Ed. Fabian D. J. London — New York: Acad. Press, 1968, p. 101.
85. Курмаев Э. З., Немнов С. А., Меньшиков А. З., Швейкин Г. П. Изв. АН СССР, сер. физ., 1967, т. 31, с. 996.
86. Källe E., Pessa M. J. Phys., F: Metal Phys., 1975, v. 8, p. 1985.
87. Немнов С. А., Курмаев Э. З., Минин В. И., Швейкин Г. П. Физика металлов и металловед., 1969, т. 28, с. 371.
88. Долгих В. Е., Курмаев Э. З., Черкашенко В. М., Швейкин Г. П. Там же, 1975, т. 40, с. 664.
89. Weaver J. H., Schmidt F. A. Phys. Letters, 1980, v. A77, p. 73.
90. Bradshaw A. M., Krause U. Ber. Bunsen-Gesellsch. phys. Chem., 1975, B. 79, S. 1095.
91. Johansson L. I., Hagström A. L., Jacobson B. E., Hagström S. B. E. J. Electron Spectr. Rel. Phen., 1977, v. 10, p. 295.
92. Johansson L. I., Stefan P. M., Shek M. L., Christensen A. N. Phys. Rev., 1980, v. B22, p. 1032.
93. Weaver J. H., Bradshaw A. M., van der Veen J. F., Himpel F. J., Eastman D. E., Politis C. Ibid., 1980, v. B22, p. 4921.
94. Johansson L. I., Stefan P. M., Shek M. L., Christensen A. N. Solid State Commun., 1980, v. 36, p. 965.
95. Johansson L. I., Callenas A., Stefan P. M., Christensen A. N., Schwarz K. Phys. Rev., 1980, v. B24, p. 1883.
96. Romand M., Roublin M. J. Paris XVIII Colloquium Spectr. Intern. Commun., 50, 1975, v. A138, p. 11.
97. Ichara H., Watanabe K. Solid State Commun., 1981, v. 38, p. 1211.
98. Höchst H., Steiner P., Hüfner S., Politis C. Z. Phys., 1980, B. 37, S. 27.
99. Ichikawa K., Terasaki O., Sagava T. J. Phys. Soc. Japan, 1974, v. 36, p. 706.
100. Franzen H. F., Umana M. X., McCreary J. R., Thorn R. J. J. Solid State Chem., 1976, v. 18, p. 363.
101. Чирков В. И., Блохин С. М., Вайнштейн Э. С. Физ. тв. тела, 1967, т. 9, с. 1116.
102. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрен И., Линберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971.
103. Scofield J. H. J. Electron Spectr. Rel. Phenom., 1976, v. 8, p. 129.
104. Gelius U. In: Electron Spectroscopy. Ed. Shirley D. A. Amsterdam: North-Holland, 1972, p. 311.
105. Ramqvist L. Jernkont. Ann., 1969, v. 153, p. 159.
106. Шульга Ю. М., Троицкий В. Н., Айазов М. И., Бородько Ю. Г. Ж. неорг. химии, 1976, т. 21, с. 2621.
107. Gubanov V. A. J. Electron. Spectr. Rel. Phenom., 1976, v. 9, p. 85.
108. Губанов В. А., Эллис Д. Е., Чирков А. К. Ж. структ. химии, 1976, т. 17, с. 956.
109. Слаттер Дж. Методы самоогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978.
110. Майзель А., Леонхард Т., Сарган Р. Рентгеновские спектры и химическая связь. Киев: Наукова думка, 1981.
111. Немнов С. А., Курмаев Э. З. Физика металлов и металловедение, 1969, т. 27, с. 816.
112. Karlsson G., Manne R. Phys. Scripta, 1971, v. 4, p. 119.
113. Denker S. P. J. Less-Common Met., 1968, v. 14, p. 1.
114. Гельд П. В. Послесловие редактора русского издания монографии [5].
115. Boruchovich A. Phys. Stat. Solidi, 1978, v. b46, p. 11.
116. Goodenough J. B. Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 2764.
117. Самсонов Г. В., Горячев Ю. Н., Охремчук Л. Н., Подчерняева И. А., Фоменко В. С. Изв. вузов, сер. физ., 1977, вып. 1, с. 42.
118. Shveikin G. P., Gubanov V. A., Kurmaev E. Z. Mat. Res. Bull., 1979, v. 13, p. 1433.
119. Weiss H. III Conf. Proszkow, Zakopane, 1971, p. 89.
120. Schoen J. M., Denker S. P. Phys. Rev., 1969, v. 184, p. 864.
121. Zbasnik J., Toth L. E. Ibid., 1973, v. B8, p. 492.
122. Neckel A., Rastl P., Schwarz K., Eibler-Mechtler R. Z. Naturforsch., A, 1974, B. 29, S. 107.
123. Schoen J. M. Phys. Rev., 1969, v. 184, p. 858.
124. Klima J. J. Phys., C: Solid State Phys., 1979, v. 12, p. 3691.
125. Klima J. Chzech. J. Phys., 1980, v. B30, p. 905.
126. Жураковский Е. А. Электронная структура тугоплавких соединений, Киев: Наукова думка, 1976.
127. Klein B. M., Papaconstantopoulos D. A., Boyer L. L. Phys. Rev., 1980, v. B22, p. 1964.
128. Huisman L. M., Karlsson A. E., Gelatt C. D., Ehrenreich H. Ibid., 1980, v. B22, p. 991.
129. Ivanovsky A. L., Gubanov V. A., Shveikin G. P., Kurmaev E. Z. J. Less-Common Met., 1981, v. 78, p. 1.

130. Ivanovsky A. L., Gubanov V. A., Kurmaev E. Z., Hagström A. L., Karlsson S. E., Johansson L. I. J. Electron Spectr. Rel. Phenom., 1979, v. 16, p. 415.
131. Швейкин Г. П., Ивановский А. Л., Губанов В. А., Курмаев Э. З., Трофимова В. А., Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Попова С. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 400.
132. Gubanov V. A., Kurmaev E. Z., Ellis D. E. J. Phys., C: Solid State Phys., 1981, v. 14, p. 5567.
133. Schwarz K., Rösch N. Ibid., 1976, v. 9, p. L433.
134. Reis G., Winter H. J. Phys., F: Metal Phys., 1980, v. 10, p. 1.
135. Самсонов Г. В., Горячев Ю. М., Подчерняева И. А., Охремчук Л. Н. Укр. физ. ж., 1977, т. 22, с. 265.
136. Курмаев Э. З., Буцман М. П., Трофимова В. А., Губанов В. А., Ивановский А. Л., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, с. 172.
137. Нешпор В. С., Ляховская И. И., Никитин В. П. Вестн. ЛГУ, сер. физ.-хим., 1972, с. 55.
138. Hagström A. L., Johansson L. I., Jacobsson B. E., Hagström S. M. B. Solid State Commun., 1976, v. 19, p. 647.
139. Johansson L. I. Photoelectron Spectroscopy Applied to Solid Compounds (Dissertation). Lincöping, Sweden, 1976.
140. Ramqvist L., Ehrling B., Käll E., Noreland E., Manne R. J. Phys. Chem. Solids, 1971, v. 32, p. 149.
141. Жураковский Е. А., Никитин Л. В., Любая Н. Д. Изв. АН СССР, неорг. матер., 1972, т. 8, с. 702.
142. Брытов И. А., Румш М. А., Паробец А. С. Физ. тв. тела, 1968, т. 10, с. 795.
143. Вайнштейн Э. Е., Чирков В. И. Докл. АН СССР, 1964, т. 381, с. 388.
144. Дзегановский В. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, Киев: ИПМ АН УССР, 1971.
145. Киндрат М. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, Киев: Институт металлофизики АН УССР, 1982.
146. Лишиц В. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, Донецкий университет, 1973.
147. Ramqvist L., Hamrin H., Johansson G., Gelius U., Nordling K. J. Phys. Chem. Solids, 1970, v. 31, p. 2669.
148. Kumashiro Y., Sakuma K., Kimura Y., Ichara H., Misawa S. J. Less-Common Met., 1980, v. 75, p. 187.
149. Heurich V. E., Ziegler H. J., Reed T. B. Phys. Rev., 1978, v. B17, p. 4121.
150. Черкашенко В. М., Ежов А. В., Буцман М. П., Курмаев Э. З., Митрофанов Б. В., Ивановский А. Л., Губанов В. А. Физ. металлов металловед., в печати.
151. Watanabe D. Castles J. R. Acta Cryst., 1967, v. 23, p. 307.
152. Andersson B., Gijonnes J., Terauchi A. R. J. Less-Common Met., 1978, v. 61, p. 273.
153. Terauchi J. B., Cohen A., Reed T. B. Acta Cryst., 1978, v. A34, p. 556.
154. Morinaga M., Cohen A. Ibid., 1979, v. A35, p. 745, 975.
155. Calais J. Adv. Phys., 1977, v. 26, p. 847.
156. Ивановский А. Л., Дмитриев А. В., Губанов В. А., Зайнулин Ю. Г., Плетнев Р. Н. Изв. АН СССР, сер. физ., 1981, т. 45, с. 1747.
157. Самсонов В. Г. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1973, т. 9, с. 2144.
158. Немошканенко В. В., Киндрат М. М., Кривицкий В. П., Мамко Б. П., Прокопенко В. М., Харламов А. Н. Металлофизика, 1981, т. 3, с. 37.
159. Schubert W. K., Shelton R. N., Wolf E. L. Phys. Rev., 1981, v. B24, p. 6278.

Институт химии Уральского  
научного центра АН СССР,  
Свердловск