

УДК 541.12.034.2+536.5

СТРУКТУРНЫЕ ВАКАНСИИ В СОЕДИНЕНИЯХ
ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА*Гусев А. И., Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П.*

Систематизированы результаты исследования соединений переменного состава на основе тугоплавких металлов IVa—Va подгрупп (оксидов, нитридов, карбидов, оксикарбидов, оксинитридов, карбонитридов). Рассмотрены вопросы, связанные с атомным упорядочением в этих соединениях, реализацией структурно-неоднородного строения, а также регулированием концентрации вакансий при сохранении исходного химического состава и типа кристаллической структуры в условиях высоких давлений и температур. Обсуждены особенности термодинамики образования структурных вакансий в соединениях переменного состава.

Библиография — 123 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2067
II. Атомное упорядочение в соединениях переменного состава	2068
III. Структурно-неоднородное строение соединений переменного состава	2072
IV. Заполнение структурных вакансий в соединениях переменного состава	2074
V. Термодинамика образования структурных вакансий	2077

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние 15—20 лет во многих хорошо изученных двойных системах типа М—С, М—N, М—О (М—переходные металлы IVa, Va подгрупп) был обнаружен ряд новых соединений как постоянного, так и переменного составов, в том числе с упорядоченной структурой. Многие из них получены путем регулирования концентрации вакансий в кристаллической решетке и их перераспределения. В частности, это относится к так называемым соединениям типа фаз внедрения на основе тугоплавких металлов.

Характерной особенностью соединений переменного состава такого типа является наличие в них плотноупакованной подрешетки чистого металла, которая служит матрицей для различных атомов, внедряющихся в ее межузельные пустоты и образующих неметаллическую подрешетку. В этом смысле чистые металлы формально можно рассматривать как особое состояние соединений переменного состава, при котором все междоузлия не заполнены. В этом случае незаполненные междоузлия следует представлять не как простые дырки в кристаллической решетке, а как некий эквивалент атомов внедрения. При частичном заполнении неметаллической подрешетки незаполненные межузельные пустоты, или структурные вакансии, могут диффундировать по решетке и вести себя и в некоторых других отношениях подобно реальным атомам внедрения.

Структурные вакансии, как и атомы внедрения, способны влиять практически на все свойства соединений переменного состава типа фаз внедрения [1—8]. В связи с этим дефектность кристаллической структуры следует считать одним из самых важных свойств карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов, а также твердых растворов на их основе [1, 4—15]. Указанные вещества, обладающие широкими областями гомогенности, можно рассматривать, таким образом, как химические образования, в состав которых входят атомы металла и неметалла, а также структурные вакансии [5, 8], присутствующие в неметаллической или в металлической подрешетке или в обеих одновременно. Уже в 1969 г. в работе [4] было отмечено, что вакансии (наряду с атомами металла и

неметалла) являются самостоятельными компонентами системы и иногда влияют на свойства вещества больше, чем сами атомы.

В настоящее время в научной литературе наряду с термином «соединения переменного состава» широкое распространение получил термин «нестехиометрические соединения», который не всегда трактуют однозначно. Ранее [4] было высказано мнение, что замена понятия «соединения переменного состава» термином «нестехиометрические соединения» нецелесообразна. Согласно [4], нестехиометрическое соединение — это соединение с нецелочисленными индексами, поэтому такой термин применим только для соединений постоянного состава, имеющих химическую формулу с дробными индексами. Если следовать такой точке зрения, то соединение постоянного состава $\text{Cu}_{34}\text{Sn}_8$, формула которого при упрощении имеет дробные индексы (например, $\text{Cu}_{15,5}\text{Sn}_4$ или $\text{Cu}_{3,875}\text{Sn}$), нужно в зависимости от формы записи считать стехиометрическим либо нестехиометрическим. То же самое относится к многочисленным органическим соединениям с молекулярной структурой, часто имеющим сложный химический состав, который можно изобразить формулами как с целочисленными, так и с дробными индексами. Тем не менее такие соединения, состав которых подчиняется закону кратных отношений, не являются нестехиометрическими.

Достаточно реальный и обоснованный подход к определению понятия «нестехиометрическое соединение» развит в работе [5], авторы которой нестехиометричность связывают с нарушением идеальной кристаллической структуры. Согласно [5], все соединения с геометрически правильной кристаллической решеткой являются стехиометрическими.

По нашему мнению, к стехиометрическим соединениям могут быть отнесены все соединения постоянного состава с фиксируемой дифракционными методами идеальной решеткой. Целочисленные индексы в формуле стехиометрического соединения могут иметь любую (не только малую) величину, которую определяют на основании данных химического анализа и структурных исследований. Под нестехиометрическими соединениями следует понимать химические соединения, имеющие область гомогенности, ширина которой поддается определению аналитическими методами (к их числу, в первую очередь, относятся и соединения со структурными вакансиями в элементарной ячейке). Распределение взаимозамещаемых атомов разных сортов (или атомов и структурных вакансий) в каждой из подрешеток нестехиометрического соединения может быть статистическим или упорядоченным.

Совершенно ясно, что используемые в научной литературе термины «соединения переменного состава» и «нестехиометрические соединения» равнозначны по содержанию. По-видимому, обладающие широкими областями гомогенности карбиды, нитриды, оксиды переходных металлов правильно было бы называть нестехиометрическими соединениями переменного состава типа фаз внедрения. Такое название наиболее полно отражает особенности кристаллического строения обсуждаемых веществ (размещение атомов внедрения в междоузлиях металлической подрешетки, наличие области гомогенности), однако является слишком длинным, поэтому в настоящей работе будет использоваться более краткий термин «соединения переменного состава».

II. АТОМНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В СОЕДИНЕНИЯХ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Ранее считалось, что структурные вакансии в кристаллической решетке соединений переменного состава в области их гомогенности распределены статистически. Такое представление распространяли, в частности, на всю температурную область существования монокарбидов и моонитридов переходных металлов IVa и Va подгрупп, что нашло отражение в диаграммах состояния, приведенных, например, в монографиях [1, 9, 11, 12, 16]. Однако позднее были получены многочисленные

данные, свидетельствующие о существовании как ближнего, так и дальнего порядка в кристаллической решетке этих соединений и их твердых растворов.

Основываясь преимущественно на кристаллографических соображениях, авторы работы [17] высказали предположение о наличии восьми возможных типов упорядоченных структур, в частности, карбидных: M_2C , M_5C_3 , M_8C_5 , M_3C_2 , M_4C_3 , M_5C_4 , M_6C_5 , M_8C_7 ($M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$). К настоящему времени большая часть из них уже получена. В случае многокомпонентных соединений и твердых растворов число возможных вариантов структур, естественно, должно возрастать. Во всяком случае для систем $M-C$, $M-N$, $M-C-O$, $M-N-O$, $M-C-N$ обнаружено уже более 70 упорядоченных фаз, образованных на основе базисных структур с гранецентрированной кубической (ГЦК), объемноцентрированной кубической (ОЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллическими решетками. Обнаружение большого числа сверхструктур, перечисленных в табл. 1, обусловлено как применением высокочувствительных дифракционных методов (особенно нейтронографии), так и использованием длительного (сотни часов) отжига исследуемых образцов при относительно низких (1300 К и меньше) температурах.

По-видимому, кинетика процесса перехода порядок — беспорядок существенно зависит от предыстории образца. Действительно, согласно [69], упорядочению нестехиометрических соединений способствуют примеси водорода. По данным [70], то же самое происходит и при одновременном внедрении небольших количеств кислорода и азота в кристаллическую решетку гексагональных карбидов Nb_2C и V_2C . Предположение о том, что примеси кислорода, азота и водорода способствуют упорядочению, высказывалось также в [71, 72]. Согласно [73], для нестехиометрических соединений системы $V-C$ переход порядок — беспорядок зависит и от микроструктуры образца. Кроме того, по данным [27] имеются две различные кубические формы монооксида титана $TiO_{1,00}$ (одна типа NaCl со статическим распределением вакансий и другая с частично упорядоченным распределением вакансий и утроенным параметром решетки), которые устойчивы в интервалах температур 1500—2100 и 1250—1500 К соответственно. Третья, моноклинная модификация $TiO_{1,00}$ с полностью упорядоченным распределением вакансий, стабильна при температуре ниже 1250 К. Однако несмотря на то, что в работах [74, 75] препараты вида TiO_n синтезировали при 1270 [74] и 1070 К [75], никакого упорядочения для соединения $TiO_{1,00}$ (а также других составов TiO_n , указанных в [26, 27]) не наблюдалось. Во всей области гомогенности (при использовании «рентгенографически равновесных препаратов») была зафиксирована только одна кубическая структура типа NaCl.

Приведенные в табл. 1 данные позволяют считать, что при упорядочении нестехиометрических монокарбидов переходных металлов V группы образуются в основном фазы состава M_6C_5 , имеющие подробные моноклинную или тригональную структуры. Общей структурной особенностью упорядоченных фаз нестехиометрических монокарбидов переходных металлов IV и V групп является последовательное чередование в направлении $[111]_{NaCl}$ (или эквивалентных ему направлениях) полностью и частично заполненных углеродных плоскостей.

Характерной особенностью упорядочения в низших карбидах M_2C является чередование перпендикулярно оси с углеродных плоскостей с разной степенью заполнения атомами углерода.

Из табл. 1 видно также, что упорядоченные фазы нестехиометрических кубических моонитридов титана, ванадия и ниобия имеют тетрагональные структуры и заметно отличаются от соответствующих упорядоченных карбидов. В элементарных ячейках упорядоченных нитридов титана и ниобия вакансии размещаются в узлах объемноцентрированной тетрагональной решетки. В кубических монооксидах в зависимости от содержания кислорода и условий термообработки могут образовываться разнообразные упорядоченные фазы с кубической, тетрагональной, ромбической и моноклинной решетками.

Характеристики упорядоченных фаз, образующихся в нестехиометрических карбидах, нитридах оксидах и их твердых растворах

Таблица 1

Упорядоченная фаза	Тип решетки неупорядоченной базисной фазы	Содержание неметалла, ат. %	$T_{уст}$, К	Сингония	Периоды решетки, Å	Пространственная группа	Ссылки
Ti ₆ O	ГПУ	~ 14,5	1090—1100	Г	—	—	[18—22]
Ti ₃ O	ГПУ	~ 25,0	~ 1670	Г	$a=5,1411$; $c=9,5334$	—	[23, 24]
Ti ₂ O	ГПУ	~ 33,3	~ 1270	Г	$a=2,9593$; $c=4,8454$	$P3m1$	[23, 24]
TiO _{0,7}	ГЦК	~ 41,2	870—1260	Р	$a=a_0/\sqrt{2}$; $b=3a_0/\sqrt{2}$	—	[25, 26]
TiO	ГЦК	~ 50,0	~ 1250	М	$a=9,355$; $b=5,868$; $c=4,135$; $\gamma=107^\circ 32'$	$A2/m$	[27]
TiO	ГЦК	~ 50,0	1250—1500	К	$a=12,54$	$Fm3m$, $F\bar{4}3m$	[27]
TiO _{1,20}	ГЦК	~ 54,5	~ 1090	Р	$a=2,981$; $b=9,086$; $c=3,986$	—	[27]
TiO _{1,25}	ГЦК	~ 55,6	~ 1050	Т	$a=6,642$; $c=4,156$	—	[27]
Zr ₆ O	ГПУ	~ 14,3	~ 1070	Г	—	—	[28]
ZrO _y	ГПУ	~ 23,0	~ 710	Г	—	—	[29]
Zr ₃ O	ГПУ	~ 25,0	870—1070	Г	$a=5,5629$; $c=31,1850$	$R32$	[28]
ZrO ₂	ГПУ	25,9—29,2	~ 770	Г	$a=a_0\sqrt{3}$; $c=c_0$	$R3_12$	[30]
Hf ₆ O	ГПУ	~ 14,3	~ 1070	Г	—	—	[31]
HfO _{1/6}	ГПУ	~ 14,0	~ 690	Г	—	—	[29]
Hf ₃ O	ГПУ	~ 25,0	~ 1070	Г	—	—	[31]
V ₈ O	ОЦК	~ 12,5	—	ТК	$a=b=3,114$; $c=2,994$; $\alpha=\beta=90,3^\circ$; $\gamma=90^\circ$	—	[32]
β -V ₄ O	ОЦК	16,0—20,0	≤ 2210	Т	$a=2,98$; $c=3,36$	$I4/mmm$	[33]
β' -V ₁₆ O ₃	ОЦК	14,0—16,0	≤ 940	Т	$a=11,96$; $c=6,62$	$I4/mmm$	[33]
ϵ -V ₃ O	ОЦК	22,0—28,0	≤ 1640	М	$a=16,68$; $b=16,50$; $c=17,60$; $\beta=90^\circ 20'$	$P2_1/c$	[33]
γ -V ₂ O	ОЦК	32,0—36,0	≤ 1730	М	$a=32,47$; $b=20,49$; $c=20,56$; $\beta=129^\circ 40'$	$C2/m$, $C2$	[33]
V ₅₂ O ₆₄	ГЦК	54,5—56,5	~ 870	Т	$a=11,72$; $c=8,245$	—	[35]
VO _{1,27}	ГЦК	~ 56,0	< 1070	Т	$a=16,623$; $c=16,515$	—	[34]
Nb ₆ O	ОЦК	~ 14,3	570—770	Т	$a=3,384$; $c=3,274$	—	[36]
Nb ₄ O	ОЦК	~ 20,0	770—970	Т	$a=6,65$; $c=3,32$	—	[37]
Nb ₂ O	ОЦК	~ 33,3	670—770	Т	$a=6,645$; $c=4,805$	—	[36]
NbO ₂	Г	~ 66,6	~ 1520	Т	$a=13,71$; $c=5,985$	$I4_1/a$	[38]
Ta ₆ O	ОЦК	~ 14,3	< 770	Т	$a=3,363$; $c=3,254$	—	[39, 40]
Ta ₄ O	ОЦК	~ 20,0	< 770	Р	$a=3,61$; $b=3,27$; $c=3,20$	—	[39]
Ta ₂ O	ОЦК	~ 33,3	> 720	Т	$a=6,675$; $c=4,721$	—	[39]
δ' -Ti ₂ N	Т	~ 33,3	~ 770	Т	$a=4,226$; $c=8,452$	—	[41]
δ'' -Ti ₂ N	Т	~ 37,0	≤ 1070	Т	$a=4,144$; $c=8,781$	—	[42]
α -V(N)	ОЦК	~ 3,8	~ 570	Р	$a=12,52$; $b=12,10$; $c=2,988$	—	[43]
β -V(N)	ОЦК	~ 7,2	~ 1520	Т	$a=a_0/\sqrt{2}$; $c=c_0$	—	[39]

α' -V ₈ N	ОЦК	~ 11,0	—	Т	$a=b=3,114; c=2,994; \alpha=\beta=90,5^\circ; \gamma=90^\circ$	—	[32]
α'' -V ₈ N	ОЦК	~ 11,0	—	Т	$a=6,228\sqrt{2}; c=2,994$	—	[32]
δ' -VN _y	ГЦК	44,0—47,0	≤ 790	Т	$a=8,150; c=8,150$	—	[44]
δ' -NbN _y	ГЦК	~ 43,0	≤ 1670	Т	$a=4,382; c=8,632$	14/mmm	[44]
Ta ₈ N	ОЦК	~ 11,1	580—650	Т	$a=b=4a_0; c=4,024a_0$	—	[45]
Ta ₃₈ N ₅	ОЦК	~ 11,6	580—650	Т	$a=b=6a_0; c=2,08a_0$	—	[45]
δ -Ti ₂ C	ГЦК	33,0—40,0	≤ 1470	К	$a=8,634$	Fd3m	[46]
Ti ₈ C ₅	ГЦК	37,0—43,0	≤ 1370	ТГ	$a=6,115; c=14,90$	R3m	[44]
δ' -TiC _y	ГЦК	34,2—41,5	670—1460	К	$a=2a_0$	Fd3m	[47]
δ' -ZrC _y	ГЦК	39,0—43,0	≤ 1370	ТГ	$a=6,630; c=16,26$	—	[44]
ZrC _y	ГЦК	38,6—42,5	670—1470	К	$a=2a_0$	—	[47—49]
β' -V ₂ C	ГПУ	~ 33,0	~ 1800	Г	$a=4,997; c=4,658$	—	[50]
V ₆ C ₅	ГЦК	~ 45,5	~ 1370	М	$a=5,09; b=10,81; c=8,81; \gamma=109^\circ 47'$	—	[51]
V ₆ C ₅	ГЦК	~ 45,5	≤ 1270	ТГ	$a=5,09; c=14,40$	P3 ₂	[52]
δ' -VC _y	ГЦК	~ 46,6	≤ 1500	К	$a=8,330$	P4 ₃ 32	[44]
δ'' -VC _y	ГЦК	45,0—47,0	≤ 1520	М	$a=a_0\sqrt{3}/2; b=a_0\sqrt{6}; c=3a_0/\sqrt{2}; \gamma=109^\circ 28'$	—	[50]
Nb ₂ C	ГПУ	~ 33,3	≤ 1470	Р	$a=10,906; b=4,969; c=3,096$	Pnma	[53, 54]
Nb ₂ C	ГПУ	~ 33,3	> 1470	Г	$a=a_0\sqrt{3}; c=c_0$	—	[53]
Nb ₄ C ₃	ГЦК	~ 43,0	—	К	$a=4,440$	—	[55]
Nb ₆ C ₅	ГЦК	42,8—45,5	—	ТГ	—	—	[56]
Nb ₆ C ₅	ГЦК	44,7—46,8	≤ 1370	М	$a=c=5,4605; b=9,4579; \alpha=\gamma=90^\circ; \beta=109,47^\circ$	C2/m	[57, 58, 66]
Ta ₂ C	ГПУ	~ 33,3	< 1900	Г	$a=a_0; c=c_0$	P3m1	[59]
Ta ₄ C ₃	ГЦК	~ 43,0	—	К	$a=4,42$	—	[55]
Ti ₂ CO	ГЦК	~ 41,1	—	К	$a=a=2a_0$	Fd3m	[60]
TiC _{0,5} O _{0,5}	ГЦК	—	—	К	$a=4,280$	—	[61]
TiC _x N _y	ГЦК	$x+y \leq 0,72$	—	К	$a=2a_0$	Fd3m	[48, 49, 62—64]
ZrC _x N _y	ГЦК	$x+y \leq 0,74$	—	К	$a=2a_0$	Fd3m	[48, 49, 62—64]
VC _{0,5} O _{0,5}	ГЦК	—	—	М	$a=8,28; b=4,14; c=4,20; \beta=90^\circ 41'$	—	[65]
VC _x N _y	ГЦК	46,6	1300	К	$a=2a_0$	P3 ₁ 2	[67]
VC _x N _y	ГЦК	45,5	1500	ТГ	$a=a_0\sqrt{3}/2; c=2a_0/\sqrt{3}$	—	[68]

Обозначения: К — кубическая, Т — тетрагональная, Г — гексагональная, ТГ — тригональная, Р — ромбическая, М — моноклинная, ТК — триклинная, ГПУ — гексагональная плотноупакованная ОЦК — объемноцентрированная, кубическая, ГЦК — грансоцентрированная кубическая; a_0, b_0, c_0 — периоды решетки неупорядоченной базисной фазы; $T_{уст}$ — температурный интервал устойчивости

В целом анализ приведенных в табл. I данных показывает, что упорядочение в нестехиометрических соединениях типа фаз внедрения является достаточно распространенным явлением, связанным с перераспределением атомов неметалла по октаэдрическим междоузлиям подрешетки металла.

III. СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНОЕ СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Говоря о предыстории образцов, которая влияет на скорость перехода порядок — беспорядок, мы имеем в виду наличие имеющихся в исходных препаратах или вносимых в них в процессе синтеза примесей, использование различных видов отжига (гомогенизирующего, рекристаллизационного, для снятия напряжений) разной продолжительности, применение разнообразных режимов закалки.

Это можно наглядно проиллюстрировать, в частности, с помощью результатов полного и детального исследования ближнего и дальнего порядка в нестехиометрическом карбиде ниобия NbC_x методами ЯМР [57, 76, 78], структурной нейтронографии, рентгенографии [57, 58] и магнитной восприимчивости [57, 77]. Авторы указанных работ показали, что в закаленных при 1800—2300 К образцах NbC_x уже имеется некоторый ближний порядок, но степень упорядочения довольно мала. Хотя она и увеличивается при понижении температуры до точки перехода, однако дальний порядок не образуется. Структурный фазовый переход, связанный с упорядочением атомов углерода и структурных вакансий в неметаллической подрешетке NbC_x , начинается вблизи 1300 К. Спектры ЯМР на ядрах ^{93}Nb в NbC_x и магнитная восприимчивость образцов карбида ниобия, содержащих упорядоченную фазу Nb_6C_5 , существенно иные, чем при неупорядоченном состоянии карбида ниобия [76—78].

С другой стороны, спектры ЯМР и магнитная восприимчивость почти не меняются при изменении содержания в образцах упорядоченной фазы, т. е. очень слабо зависят от параметра дальнего порядка. Отсюда следует [57, 77], что в образцах карбида ниобия, содержащих упорядоченную фазу и полученных в разных режимах термообработки, параметр ближнего порядка α для NbC_x любого состава практически одинаков и близок к максимально возможному. Это подтверждается расчетом α из данных о магнитной восприимчивости [57, 77]. Следовательно, вблизи температуры перехода в двухфазной области равновесным является состояние карбида ниобия с большой степенью ближнего порядка, приблизительно равной для обеих фаз. При дальнейшем понижении температуры количество неупорядоченной фазы уменьшается вплоть до полного ее исчезновения.

Анализ соотношения ближнего и дальнего порядка в NbC_x показал [57], что наличие даже максимально возможной для данного состава степени ближнего порядка является лишь необходимым, но недостаточным условием появления дальнего порядка. Из этого следует, что формирование ближнего или дальнего порядка в карбиде ниобия может происходить по разным механизмам, причем за возникновение дальнего порядка могут быть ответственны только дальнедействующие взаимодействия (возможно, фононная подсистема), тогда как за ближний — взаимодействия, распространяющиеся на расстояния порядка межатомных (электронная подсистема).

При исследовании методом ЯМР нестехиометрических соединений ванадия [79] также выявлено влияние атомов внедрения C, N и O на степень ближнего порядка в расположении вакансий. В VC_x и VN_x характер ближнего порядка определяется взаимным отталкиванием вакансий. Внедрение атомов кислорода в кристаллическую решетку монокарбида ванадия приводит к статистическому распределению вакансий при взаимно упорядоченном распределении атомов углерода и кислорода в оксикарбиде $VC_{0,5}O_{0,5}$. Внедрение атомов водорода в VC_x и VN_x не оказывает влияния на характер ближнего порядка. Таким образом, из дан-

ных работы [79] можно сделать вывод, что ответственными за формирование ближнего порядка являются взаимодействия атомов ванадия с ближайшими соседями.

Приведенные выше результаты (особенно данные [57]) показывают, что приготовленные в различных условиях соединения переменного состава могут обладать структурно-неоднородным строением. Иначе говоря, в образцах в зависимости от условий синтеза и термообработки могут присутствовать участки с различной степенью или типом упорядочения и разным характером сопряжения разнородных областей. Количественное соотношение и размеры таких участков также могут быть различными. На этот факт применительно к фазам внедрения пока еще обращается мало внимания, хотя для металлических сплавов по данному вопросу накоплен достаточно богатый материал (см., например, [80]). Характер структурно-неоднородного строения образца может, очевидно, сильно влиять на физико-химические свойства вещества, которые часто пытаются объяснить только на электронном уровне. В этой связи проблема достижения состояния, близкого к равновесному, приобретает особое значение для решения основной задачи физико-химического анализа — исследования зависимости состав — строение — свойство.

Большинство сплавов и твердых растворов, используемых в современной технике, находятся в гетерофазном состоянии и обладают, как правило, особыми физическими свойствами: высокой механической прочностью, твердостью и жаропрочностью, пониженной электропроводностью и т. п. Многочисленные структурные и физические исследования показывают, что свойства твердых растворов внедрения и замещения зависят от морфологии, субструктуры и характера сопряжения фаз. Для создания необходимой субструктуры используют различные методы термообработки: закалку, отжиг и др.

Нейтроннографические, рентгеновские и электронномикроскопические исследования показывают, что гетерофазные структуры очень разнообразны и отличаются друг от друга формой включений и их ориентацией относительно кристаллографических осей матричного кристалла, а также своим взаимным расположением. В металлических сплавах довольно часто отмечаются периодические или модулированные распределения включений; при этом фаза, выделяющаяся при распаде кубического однородного твердого раствора, может иметь такую же или более низкую симметрию. Периодичность распределения включений в некоторых случаях так высока, что вызывает появление дополнительной дифракционной картины.

В рамках обычных термодинамических представлений форму кристалла новой фазы обычно связывают с его поверхностным натяжением; такая точка зрения приводит к выводу, что выделяющиеся кристаллы должны представлять собой правильные многогранники. Однако при исследовании твердых сплавов на основе фаз внедрения (карбидов, нитридов, карбонитридов) показано, что кристаллы новой фазы очень часто имеют форму пластин или игл, а в металлических сплавах установлено даже существование правильных сеток, образуемых выделяющимися фазами. В то же время с точки зрения классической термодинамики фазовых превращений свободная энергия двухфазной системы зависит от суммарного объема каждой из фаз, но не зависит от взаимного расположения включений и площади их границ; отсюда следует, что распределение включений должно было бы быть хаотическим.

Особенности фазовых превращений в твердом теле не могут быть поняты, если не учитывать упругих напряжений, возникающих при этих превращениях. Без такого учета невозможно объяснить ориентационные соотношения, форму и взаимное расположение участков матричной и выделяющейся фаз. Однако это направление в изучении нестехиометрических соединений типа фаз внедрения и их твердых растворов развито к настоящему времени недостаточно. Одним из немногих исследований, посвященных изучению влияния энергии упругой деформации при образовании твердых растворов карбидами и нитридами, является работа

[81], в которой установлены корреляции между энергией упругой деформации, температурой распада твердых растворов и возможностью формирования ближнего и дальнего порядка. Было показано, в частности, что ближний порядок наблюдается в твердых растворах соединений переменного состава в том случае, если максимальная энергия упругой деформации составляет примерно 3—5 кДж/моль. Таким образом, зная величину энергии упругой деформации, можно судить о степени искажения кристаллической решетки и возможном типе ближнего порядка, о существовании скрытой области распада твердых растворов, т. е. о таких структурных особенностях твердых растворов, которые оказывают заметное влияние на физико-химические свойства этих растворов.

IV. ЗАПОЛНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ВАКАНСИЙ В СОЕДИНЕНИЯХ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Самостоятельное значение имеют вопросы, связанные с заполнением структурных вакансий в кристаллической решетке соединений переменного состава при высоких давлениях и температурах. Впервые идея о существовании такой возможности была высказана авторами [82], изучавшими монооксид FeO_y в условиях термобарической обработки. Позднее в работе [83] при одновременном воздействии на вещество высоких давлений (7,74 ГПа) и температур (1920 К) удалось получить бездефектный монооксид FeO_y (в исходном состоянии образец содержал ~14% вакансий в каждой из подрешеток). При этом наблюдалось заметное увеличение плотности образца и периода решетки. Частичное или полное заполнение вакансий в результате термобарической обработки удалось осуществить и на других объектах [84—92]. Например, это достигнуто для монооксидов титана и ванадия, оксикаридов титана, ванадия, ниобия, а также оксинитридов титана и ванадия (табл. 2).

Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что только совместное воздействие температуры и давления приводит к заполнению вакансий. Заполнение вакансий в той или иной дефектной подрешетке может происходить вплоть до предельной степени заполнения, когда все узлы подрешетки заняты атомами соответствующего сорта, а вакансии отсутствуют. Необходимо отметить, что заполнение вакансий происходит лишь в условиях статического нагружения. Динамическое (ударное) сжатие не приводит к исчезновению структурных вакансий. Приведенные в табл. 2 данные, а также результаты работ [84—92] указывают на определенную пространственно-временную последовательность процессов, происходящих при термобарической обработке, т. е. на диффузионный механизм заполнения вакансий.

В результате термобарической обработки происходит не только заполнение вакансий, но и изменение зарядового состояния атомов. Это подтверждается тем, что рентгеновские эмиссионные спектры образцов составов $\text{TiO}_{0,88}$ и $\text{TiO}_{1,27}$ после термобарической обработки (табл. 2) меняют свою форму [6, 92]. Понижение концентрации структурных вакансий и изменение зарядового состояния атомов вследствие термобарической обработки должны сказываться на свойствах соединений переменного состава. Длительное время полагали, что достигнутое при высоких температуре и давлении состояние вещества можно изучать только при этих же условиях, так как при понижении давления до нормального это состояние не сохраняется.

Установлено [88], что зафиксированное после снятия высоких давлений и температур состояние сохраняется сколь угодно долго и при обычных условиях; это позволяет изучать характеристики подвергнутого термобарической обработке вещества с помощью широко известных методов.

Изменение свойств можно, в частности, проиллюстрировать на примере монооксида $\text{VO}_{0,91}$ [93, 94]. После термобарической обработки его магнитная восприимчивость, которая вначале подчинялась закону Кюри — Вейсса, становится независимой от температуры; существенным

Таблица 2

Химический состав, периоды решетки (a), плотность (ρ) и число формульных единиц в элементарной ячейке (n) монооксидов, оксикарбидов и оксинитридов титана и ванадия до (I) и после (II) обработки при давлении p и температуре T в течение времени τ

Состав	a , Å		ρ , г/см ³		n		Условия термобарической обработки			Ссылки
	I	II	I	II	I	II	p , ГПа	T , К	τ , мин	
TiO _{0,88}	4,1890	4,2107	4,93	5,50	3,52	4,01	9,0	1470	2	[84]
TiO _{1,27}	4,1667	4,1742	4,79	4,90	3,06	3,15	9,0	1510	3	[84]
TiC _{0,44} O _{0,57}	4,2910	4,3080	4,84	5,15	3,70	3,98	9,0	1470	1	[85, 86]
TiC _{0,22} O _{0,44}	4,2416	4,2471	4,91	5,00	3,92	4,01	7,74	1970	5	[90]
TiC _{0,42} O _{0,44}	4,2864	4,2909	4,82	4,90	3,81	3,92	7,74	1870	5	[90]
TiC _{0,30} O _{0,74}	4,2574	4,2739	4,84	5,16	3,55	3,83	7,74	1870	5	[90]
TiC _{0,19} O _{0,81}	4,2333	4,2566	4,87	5,22	3,52	3,84	7,74	1870	5	[90]
TiN _{0,37} O _{0,51}	4,2270	4,2448	5,14	5,32	3,82	4,00	9,0	1670	2	[85, 86]
TiN _{0,45} O _{0,28}	4,2260	4,2329	5,07	5,14	3,93	4,00	7,74	1270	5	[89]
TiN _{0,32} O _{0,40}	4,2206	4,2260	5,07	5,10	3,91	3,96	9,0	1870	5	[89]
TiN _{0,22} O _{0,46}	4,2110	4,2222	5,10	5,15	3,93	4,00	9,0	2070	5	[89]
VO _{0,91}	4,0447	4,1203	5,70	6,21	3,48	4,00	9,0	1870	1,5	[88]
VO _{0,97}	4,0574	4,1030	5,63	6,10	3,41	3,82	9,0	1870	1,5	[88]
VO _{1,01}	4,0689	4,1073	5,62	5,90	3,40	3,67	9,0	1770	1,5	[88]
VO _{1,07}	4,0874	4,1123	5,53	5,75	3,34	3,54	7,74	1670	2	[88]
VC _{0,62} O _{0,16}	4,1307	4,1519	5,64	5,75	3,78	3,93	7,74	1670	7	[87]
VN _{0,56} O _{0,21}	4,0820	4,0920	5,94	6,02	3,92	4,00	9,0	2070	1,5	[91]
VN _{0,57} O _{0,33}	4,1100	4,1351	5,89	6,03	3,84	3,99	9,0	2070	1	[91]
VN _{0,46} O _{0,50}	4,1161	4,1375	5,77	5,92	3,71	3,87	9,0	2070	1	[91]
VN _{0,51} O _{0,46}	4,1203	4,1351	5,89	5,98	3,73	3,87	9,0	1870	2	[91]

образом изменяется и ее величина [94]. При рассмотрении влияния термобарической обработки на электронную структуру $\text{VO}_{0,91}$ (путем сопоставления расчетных данных, полученных по методу ССП МО ЛКАО в приближении МВГ, с рентгеноэмиссионными спектрами) выяснилось следующее. Изменение параметров электронной структуры (электронная конфигурация атомов, эффективные заряды, заселенность связей ближайших атомов) при изменении давления имеет монотонный характер. При этом с ростом давления величины заселенностей валентных орбиталей ванадия приближаются к таковым для нейтрального атома. Это подтверждается рентгеноэмиссионными данными, которые, в частности, свидетельствуют об уменьшении степени $p-d$ -гибридизации волновых функций атомов ванадия [93].

Использование высоких давлений и температур, особенно применительно к соединениям со структурными вакансиями в обеих подрешетках, способствовало решению другого важного вопроса, связанного с реализацией так называемых мнимых соединений, на существование которых впервые указывал еще Д. И. Менделеев [95]. Не останавливаясь на этом детально (подробнее см., например, [88, 92, 96—100]), отметим, что концепция о мнимых химических соединениях может быть использована в качестве еще одного химического инструмента, позволяющего прогнозировать не только области существования соединений переменного состава, но и возможность получения новых соединений.

В ряде работ изложены кристаллохимические условия получения мнимых химических соединений в фазах внедрения [88, 92, 98—102], согласно которым, в частности, термобарическая обработка может успешно применяться для изменения концентрации структурных вакансий вплоть до полной их ликвидации в одной или в двух подрешетках одновременно с образованием стехиометрических соединений. Так, отмечалось [88, 92, 98—100], что интервалы устойчивости кубических карбидов и нитридов металлов IVa—Va подгрупп могут быть смещены вплоть до составов M_2C , M_2N (нижняя граница) и $\text{MC}_{1,0}$, $\text{MN}_{1,0}$ (верхняя граница), которые в обычных условиях не реализуются. Наиболее детальное термодинамическое обоснование этого явления содержится в работах [101, 103—106]. Оно использовано для расчета термобарических условий образования стехиометрических бездефектных монооксида титана [103], карбидов циркония [101, 104, 106] и ванадия [105, 106].

Авторы работы [102] с использованием методики [107] в квазиоднокомпонентном приближении оценили условия образования при высоких p и T (табл. 3) кубической модификации низшего карбида ниобия Nb_2C , который обычно кристаллизуется в гексагональной сингонии. В этой работе оцененная разность свободных энергий ΔG гипотетического кубического карбида Nb_2C и реально существующего гексагонального карбида Nb_2C была приравнена величине $p\Delta V$, где ΔV — изменение объема кристалла при переходе из одной модификации в другую (наличие барического сжатия и термического расширения кристалла авторами [102] не учитывалось). Позднее [108] с применением этого же подхода были оценены условия термобарического синтеза и для кубических (типа NaCl) карбидов V_2C и $\text{VC}_{1,0}$. Как видно из табл. 3, необходимые значения p и T , обеспечивающие получение указанных соединений, весьма велики. Повидимому, завышенная оценка давления, необходимого для получения кубических карбидов Nb_2C , V_2C и $\text{VC}_{1,0}$, явилась следствием использованного в работах [102, 108] упрощенного подхода, пренебрегающего барическими и термическими эффектами. Согласно расчетам [105, 106], для термобарического синтеза бездефектного кубического карбида ванадия $\text{VC}_{1,0}$ при температурах 700, 1000 и 1300 К требуются давления 20, 27 и 37 ГПа соответственно, т. е. существенно меньше, чем получено в [108]. Вместе с тем все теоретические оценки [101—106, 108] влияния термобарической обработки на соединения переменного состава приводят к одному и тому же выводу о возможности понижения концентрации структурных вакансий или о получении новых модификаций этих соединений.

Условия образования кубических карбидов
 V_2C , $VC_{1,0}$, Nb_2C

Т, К	V_2C [108]		$VC_{1,0}$ [108]		Nb_2C [102]	
	ΔG , ккал/моль	p , ГПа	ΔG , ккал/моль	p , ГПа	ΔG , ккал/моль	p , ГПа
700	0,97	43,6	4,5	92,3	—	—
1000	1,77	79,6	10	205,0	5,0	205,0
1300	2,04	92,7	19	389,5	—	—
2000	—	—	—	—	7,0	285,0
3000	—	—	—	—	11,0	450,0

В целом проведенные к настоящему времени экспериментальные и теоретические исследования соединений переменного состава в термобарических условиях открывают ранее не известную возможность регулирования свойств вещества только за счет изменения концентрации вакансий в элементарной ячейке при сохранении исходных химического состава и структурного типа.

V. ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ВАКАНСИЙ

Из проведенного выше рассмотрения ясно, что структурные вакансии следует отличать от обычно описываемых в литературе точечных дефектов типа вакансий, образующихся либо при высокой температуре (термические вакансии), либо при облучении (френкелевские дефекты).

При описании точечных дефектов [109] энергия образования вакансий E принимается постоянной; при этом изменение свободной энергии кристалла при появлении n вакансий составит

$$\Delta G = nE - T\Delta S \quad (1)$$

где ΔS — изменение энтропии, связанное с введением в кристалл n вакансий. В случае точечных дефектов полагают, что вклад колебательной составляющей энтропии в ΔS пренебрежимо мал (это хорошо согласуется с экспериментальными данными по термическим вакансиям). Поэтому величина ΔS практически совпадает с конфигурационной составляющей энтропии, т. е.

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2)$$

где N — число узлов в кристалле; k — постоянная Больцмана.

В соответствии с условием минимума свободной энергии после простых преобразований уравнений (1), (2) можно найти равновесную концентрацию точечных дефектов типа термических вакансий:

$$c = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3)$$

Энергия образования термических вакансий в металлах и металлоподобных соединениях составляет $E \sim 1$ эВ (например, E составляет 1,27; 1,10 и 0,95 эВ для меди, серебра и золота соответственно [110]). При комнатной температуре такой величине E соответствует очень низкая относительная концентрация термических вакансий $c \sim 10^{-17}$, т. е. среднее расстояние между термическими вакансиями составляет почти миллиметр. При температуре 2000 К равновесная относительная концентрация термических вакансий составляет $c = 2 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, как отмечено в [109], равновесная концентрация термических вакансий в металлах ничтожно мала даже вблизи температуры плавления.

Для соединений типа фаз внедрения, таких как карбиды, нитриды, оксиды переходных металлов, высокая концентрация структурных вакансий является наиболее характерным свойством, поэтому понятие точечных дефектов для таких веществ, как и указывается в [111], лишено

смысла. Кроме того, в соединениях типа фаз внедрения (например, в оксидах) вакансии могут существовать в двух (неметаллической и металлической) — подрешетках одновременно; при этом влияние вакансий в каждой из них на свойства соединения различно [112]. Очевидно, что вакансии в соединениях переменного состава имеют нетермическую природу, и их существование самым тесным образом связано с особенностями структуры фаз внедрения; поэтому такие вакансии принято называть структурными.

Наличие большого числа структурных вакансий в соединениях переменного состава оказывает существенное влияние на их колебательную энтропию, пренебречь которым нельзя. Сущность термодинамического метода описания нестехиометрических соединений с учетом образования структурных вакансий [2, 3, 9, 13, 14, 113—116] заключается в следующем.

Пусть при некоторой температуре T в равновесии находится соединение, имеющее i неэквивалентных кристаллических подрешеток, каждая из которых содержит n_i вакансий и N_i занятых узлов. Свободная энергия $\Delta G(n)$ такого кристалла при постоянном давлении может быть записана в виде [3]

$$\Delta G(n) = \Delta G + \sum_0^{n_i} \Delta H_i dn_i - T \left(\Delta S_k + \sum_0^{n_i} \Delta S_i dn_i \right) \quad (4)$$

где $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ — свободная энергия бездефектного кристалла, ΔH — теплота образования бездефектного кристалла, ΔS — изменение энтропии при образовании бездефектного кристалла, ΔH_i — энергия образования структурных вакансий в i -той подрешетке кристалла, ΔS_i — изменение колебательной энтропии при образовании вакансий в i -той подрешетке, $\Delta S_k = k \sum \ln[(N_i + n_i)!/N_i!n_i!]$ — изменение конфигурационной составляющей энтропии при образовании вакансий.

Из выражения (4) следует, что теплота образования кристалла, имеющего структурные вакансии, отвечает выражению

$$\Delta H(n) = \Delta H + \sum_0^{n_i} \Delta H_i dn_i \quad (5)$$

а изменение энтропии имеет вид:

$$\Delta S(n) = \Delta S + \Delta S_k + \sum_0^{n_i} \Delta S_i dn_i \quad (6)$$

Поэтому выражение (4) можно записать через свободную энергию образования структурных вакансий:

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i \quad (7)$$

В общем случае выражение (4) предусматривает зависимость ΔH_i и ΔS_i от концентрации структурных вакансий, т. е. предполагает наличие взаимодействия между вакансиями. Если полагать, что ΔS_i пренебрежимо мало и взаимодействие между вакансиями отсутствует, т. е. в соответствии с приближением слабо взаимодействующих дефектов изменение энергии при образовании вакансий пропорционально их числу, то выражение (4) сводится к (2). Таким образом, формула (2) является частным случаем выражения (4), позволяющего описывать поведение как структурных вакансий, так и точечных дефектов; параметрами этого описания являются величины ΔH_i и ΔS_i .

При достижении равновесной для данной температуры концентрации вакансий $c_i = n_i/N_i$ свободная энергия $\Delta G(n)$ достигает минимума, т. е. $\partial \Delta G(n)/\partial n_i = 0$. Исходя из этого условия и используя приближение Стирлинга для разложения ΔS_i в ряд, после преобразований уравнения (4) получим выражение, связывающее равновесную концентрацию структурных вакансий в i -той подрешетке с энергией их образования и коле-

бательной составляющей энтропии:

$$kT \ln c_i = -\Delta H_i + T \cdot \Delta S_i \quad (8)$$

Из (8) следует, что при любой температуре выше абсолютного нуля вакансии термодинамически стабильны и их концентрация может быть сколь угодно мала, но никогда не обращается в нуль. Согласно (8), если ΔH_i и ΔS_i являются постоянными, не зависящими от содержания структурных вакансий величинами, то между $\ln c_i$ и T^{-1} должна существовать линейная зависимость.

В работах [117, 118] из экспериментальных данных по конгруэнтному испарению нитридов титана и циркония в предположении отсутствия взаимодействия вакансий определены энергии образования структурных вакансий в подрешетке азота указанных соединений, составляющие (в расчете на одну молекулу) $0,94 \pm 0,32$ и $1,13 \pm 0,06$ эВ соответственно. В [118] найдено также изменение колебательной составляющей энтропии при образовании вакансий в нитриде циркония, равное $(0,31 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$ эВ/К. Однако выполненный в [118] на основании найденных значений энергии образования структурных вакансий и изменения колебательной энтропии расчет теплоты образования $\Delta H_{\text{звс}}^0$ и свободной энергии образования $\Delta G_{\text{звс}}^0$ нитрида циркония в области его гомогенности показал, что между экспериментальными и рассчитанными значениями этих величин наблюдается расхождение, увеличивающееся с ростом числа азотных вакансий, достигающее 25% у нижней границы области гомогенности. Причиной такого расхождения, как отмечалось в [118], может быть неучтенная зависимость энергии образования вакансий от их концентрации. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных данных по активности углерода в области гомогенности карбида циркония позволило авторам работы [119] сделать аналогичный вывод о том, что удовлетворительное согласие между результатами эксперимента и расчета достигается лишь при учете зависимости энергии образования вакансий от состава соединения.

Тщательный анализ имеющихся экспериментальных данных по конгруэнтному испарению ряда карбидов и нитридов со структурой типа NaCl, выполненный в [13, 14, 115], показал, что зависимость между $\ln c$ и T^{-1} носит нелинейный характер; это указывает на изменение с ростом дефектности либо энергии образования вакансий, либо колебательной составляющей энтропии, либо и той и другой величин одновременно, т. е. свидетельствует о наличии взаимодействия вакансий.

В соединениях переменного состава со структурой типа NaCl каждый из атомов металла находится в октаэдрическом окружении шести узлов неметаллической подрешетки, образующих первую координационную сферу; вторую координационную сферу образуют двенадцать атомов металла. Рассмотрим соединение, содержащее структурные вакансии только в одной подрешетке, например, в неметаллической. Ограничимся учетом взаимодействия между атомами неметалла только в первой координационной сфере. В случае, когда заполнены все узлы неметаллической подрешетки, энергию образования вакансий обозначим ΔH_1 , а колебательную составляющую энтропии ΔS_1 . Если все ближайшие к данному атому неметалла узлы неметаллической подрешетки свободны, соответствующие величины обозначим ΔH_2 и ΔS_2 . В общем случае, когда атомами неметалла занята только часть узлов, а n узлов свободны, энергию образования вакансий можно представить в виде суммы:

$$\Delta H_{\text{в}} = (1-n)\Delta H_1 + n\Delta H_2 \quad (9)$$

Аналогично для колебательной составляющей энтропии можно написать:

$$\Delta S_{\text{в}} = (1-n)\Delta S_1 + n\Delta S_2 \quad (10)$$

Если с ростом дефектности изменяется только колебательная составляющая энтропии, то после подстановки (10) в уравнение (4) и его решения получим выражение для равновесной концентрации вакансий, в

котором учитывается зависимость ΔS_v от числа вакансий в области гомогенности соединения:

$$kT \ln c_i = (1-n)T\Delta S_1 + nT\Delta S_2 - \Delta H \quad (11)$$

Если с изменением числа дефектов меняется только энергия образования вакансий ΔH_v , то соответствующее выражение имеет вид:

$$kT \ln c_i = T\Delta S - (1-n)\Delta H_1 - n\Delta H_2 \quad (12)$$

Наконец, если от дефектности зависят как ΔH , так и ΔS , то имеем:

$$kT \ln c_i = (1-n)T\Delta S_1 + nT\Delta S_2 - (1-n)\Delta H_1 - n\Delta H_2 \quad (13)$$

Уравнения (11)–(13) допускают наличие самосогласованного решения для равновесной концентрации вакансий c_i при заданной температуре T и известных параметрах $\Delta H_{1,2}$ и $\Delta S_{1,2}$.

Таким образом, даже при учете взаимодействия только в неметаллической подрешетке и описании его простой линейной зависимостью необходимо рассмотреть три типа решения и выяснить, какое из них наилучшим образом описывает экспериментальные данные.

В работах [13, 14, 115] определены величины ΔH_1 , ΔH_2 и ΔS_1 , ΔS_2 , и для оценки статистической значимости точности описания равновесной концентрации структурных вакансий в карбидах и нитридах титана, циркония и ниобия с помощью уравнений (11)–(13) использован критерий Фишера F [120]. Сопоставление величины дисперсии при использовании каждого из этих уравнений с величиной критерия F позволило статистически доказать зависимость энергии образования вакансий и колебательной сопоставляющей энтропии от дефектности соединения; это указывает на наличие взаимодействия между вакансиями, что хорошо согласуется с данными [57, 76, 68, 79]. Анализ полученных результатов [13, 14, 115] показал, также, что учет зависимости колебательной сопоставляющей энтропии от содержания структурных вакансий более важен, чем учет аналогичной зависимости энергии образования вакансий. С ростом дефектности энергия образования вакансий ΔH_v в карбидах и нитридах титана, циркония и ниобия понижается (табл. 4), что свидетельствует о наличии взаимного отталкивания вакансий.

Для карбида ванадия величины ΔH_v и ΔS_v определены [3] в приближении невзаимодействующих атомов, так как недостаточная точность имеющихся экспериментальных данных по теплоте образования карбида ванадия не позволила найти вид зависимости энергии образования вакансий и колебательной энтропии от концентрации вакансий. В то же время в [3] для карбида ванадия VC_v удалось установить температурную зависимость свободной энергии образования вакансий в подрешетке углерода (в расчете на одну формульную единицу соединения):

$$\Delta G, \text{ эВ} = 0,415 + 1,574 \cdot 10^{-3} T + 7,553 \cdot 10^{-8} T^2 - 0,17 \lg T - \\ - 0,458 \cdot 10^{-3} T \lg T + 4,522 T^{-1}$$

Оценка энергии образования структурных вакансий в таких соединениях с наличием дефектов в обеих подрешетках, как кубические монооксиды титана и ванадия, для которых отсутствуют данные по конгруэнтному испарению, может быть выполнена в соответствии с уравнением (5). Попытка оценить энергии образования вакансий в монооксиде титана сделана в работе [121]. Однако при этом не учитывалась точность результатов экспериментального определения теплоты образования TiO_v в области гомогенности, вследствие чего был неправильно выбран вид зависимости энергии образования вакансий от дефектной металлической и кислородной подрешеток; поэтому результаты работы [121] нельзя считать надежными. В [2, 116] расчет энергий образования металлических и кислородных вакансий в TiO_v и VO_v проведен с использованием методов математической статистики и с учетом точности экспериментальных данных, что позволило получить более достоверные результаты.

Энергии образования структурных вакансий ΔH_B и изменения колебательной составляющей энтропии ΔS_B при образовании структурных вакансий в нестехиометрических соединениях

Соединение	ΔH_B , э	$\Delta S_B \cdot 10^3$, эВ/К	Ссылки
ZrC _{1-n}	0,524—0,520n	0,009—0,318n	[13, 115]
VC _{1-n}	0,150	0,010	[3]
NbC _{1-n}	0,532—0,411n	—0,002—0,089n	[115]
TiN _{1-n}	1,347—0,401n	0,415—0,241n	[14]
ZrN _{1-n}	1,867—0,614n	0,726—0,462n	[13, 14]

Из уравнения (5) следует, что теплоту образования дефектного кристалла $\Delta H(n)$ можно выразить через теплоту образования бездефектного кристалла ΔH и энергию образования вакансий в каждой из подрешеток. Для монооксидов ванадия и титана как соединений с двойной дефектностью получается выражение

$$\Delta H(n) = \Delta H + \int \Delta H_M dn_M + \int \Delta H_O dn_O \quad (14)$$

где ΔH_M и ΔH_O — энергии образования вакансий в металлической и кислородной подрешетках соответственно.

Вид зависимостей ΔH_M и ΔH_O от состава соединений неизвестен, но для определения этих величин можно воспользоваться имеющимися экспериментальными данными по изменению теплот образования в областях гомогенности монооксидов титана и ванадия [111, 122] и структурными данными [23, 123] об этих соединениях. В качестве нулевого приближения примем, что энергии образования вакансий не зависят от состава соединения; тогда имеем:

$$\Delta H(n) = \Delta H + \Delta H_M n_M + \Delta H_O n_O \quad (15)$$

Согласно (15), теплоты образования монооксидов должны быть линейно связаны с числом дефектов в металлической и кислородной подрешетках. Однако экспериментально показано, что эти зависимости отклоняются от линейных и имеют точки перегиба в области эквиатомных составов [111, 112]. Отклонения могут быть связаны как ошибками эксперимента, так и с зависимостью энергии межатомных связей от состава монооксидов, следствием чего должно быть изменение энергии образования вакансий в области гомогенности соединения.

Для учета возможных межатомных взаимодействий примем, что ΔH_M зависит от взаимодействия между атомами металла, а ΔH_O — от взаимодействия между атомами кислорода в первых координационных сферах относительно атомов кислорода и металла соответственно. Пусть ΔH_{M_1} и ΔH_{O_1} — энергии образования вакансий в металлической и кислородной подрешетках при полностью бездефектной кристаллической решетке монооксида; ΔH_{M_2} и ΔH_{O_2} — энергии образования вакансий в металлической и кислородной подрешетках в случае, когда вакантны все ближайшие к данному атому металла или кислорода узлы металлической или кислородной подрешетки соответственно. В общем случае, когда атомами металла и кислорода занята только часть узлов решетки, энергии образования металлических и кислородных вакансий можно представить, как это было сделано для карбидов и нитридов, в виде суммы произведений ΔH_{M_1} и ΔH_{M_2} (и соответственно ΔH_{O_1} и ΔH_{O_2}) на доли занятых и вакантных мест в металлической (и соответственно кислородной) подрешетках:

$$\Delta H_M = (1 - n_M) \Delta H_{M_1} + n_M \Delta H_{M_2};$$

$$\Delta H_O = (1 - n_O) \Delta H_{O_1} + n_O \Delta H_{O_2}$$

С учетом характера зависимости ΔH_M и ΔH_O от концентрации вакансий возможны четыре варианта описания теплоты образования дефектного кристалла через энергии образования вакансий в каждой из под-

решеток. В соответствии с (14) эти варианты отвечают следующим случаям: 1) энергии образования вакансий ΔH_M и ΔH_O постоянны и не зависят от концентрации вакансий; 2) в зависимости от концентрации вакансий изменяется только ΔH_M , тогда как ΔH_O остается постоянной; 3) изменяется ΔH_O , а ΔH_M остается постоянной; 4) одновременно изменяются ΔH_M и ΔH_O . Выяснение того, какое из четырех предположений о характере зависимости энергий образования структурных вакансий от их содержания наиболее вероятно, т. е. позволяет лучше описать имеющиеся экспериментальные данные с учетом их точности, проводилось с помощью критерия Фишера F [2, 116]. Сопоставление дисперсии с величиной этого критерия показало, что в случае монооксида титана энергии образования вакансий в обеих подрешетках зависят от концентрации соответствующих дефектов. По-видимому, подобного рода зависимости должны иметь место и для монооксида ванадия, однако низкая точность экспериментальных данных [112] по теплоте образования VO_y в области гомогенности не позволяет однозначно решить этот вопрос. Энергии образования структурных вакансий в металлической и кислородной подрешетках монооксида титана TiO_y составляют ΔH_M , эВ = $-15,104 - 1,225 n_M$ и ΔH_O , эВ = $-2,068 + 12,678 n_O$ соответственно [116]. Для монооксида ванадия VO_y энергии образования вакансий в металлической и кислородной подрешетках, рассчитанные в приближении невзаимодействующих дефектов, равны $\Delta H_M = 5,32$ эВ и $\Delta H_O = 8,172$ эВ соответственно [2].

Таким образом, рассмотрение структурных вакансий как неких аналогов атомов внедрения позволяет описывать нестехиометрические соединения в рамках простой термодинамической модели. Изменение энергии образования вакансий в областях гомогенности этих соединений дает возможность судить о характере межатомных взаимодействий. Зная энергии образования структурных вакансий в карбидах, нитридах и оксидах переходных металлов, можно рассчитать условия синтеза соответствующих бездефектных соединений, что и было сделано в работах [101, 104—106].

* * *

Из проведенного обсуждения следует, что структурные вакансии в соединениях переменного состава можно рассматривать как некие аналогии атомов внедрения: например, отклонение от стехиометрии вполне можно описывать как образование в неметаллической подрешетке раствора замещения, компонентами которого являются атомы внедрения и структурные вакансии. По-видимому, дефектность кристаллической структуры, т. е. наличие высокой концентрации структурных вакансий, является наиболее важной особенностью соединений переменного состава типа фаз внедрения.

Наличие большого числа структурных вакансий открывает дополнительные возможности для направленного синтеза соединений переменного состава с заданными свойствами. Одной из таких возможностей является изменение с помощью термобарической обработки концентрации вакансий при сохранении исходных состава и структуры соединения. Другая возможность тонкого регулирования всех свойств соединений переменного состава достигается путем перераспределения атомов внедрения и вакансий по узлам неметаллической подрешетки. Исследование распределения вакансий имеет большую самостоятельную научную ценность, так как дает ключ к пониманию характера межатомных взаимодействий в соединениях переменного состава. Выяснение природы межатомных взаимодействий становится возможным благодаря тому, что перераспределение атомов и вакансий в кристаллической решетке является результатом взаимодействия на атомном уровне. До настоящего времени влияние характера распределения вакансий на свойства нестехиометрических соединений почти не исследовано, хотя это направление следует считать наиболее перспективным как в научном, так и в прикладном отношении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения, т. 1. М.: Мир, 1971.
2. Гусев А. И. В кн.: Особенности электронного строения и свойства твердофазных соединений. Свердловск: Изд. УНЦ АН СССР, 1982.
3. Гусев А. И. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, с. 1382.
4. Соединения переменного состава/Под ред. Ормонта Б. Ф. Л.: Химия, 1969.
5. Проблемы нестехиометрии/Под ред. Рабенау А. М.: Металлургия, 1975.
6. Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVa и Va подгрупп. М.: Наука, 1981.
7. 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: Изд. УНЦ АН СССР, 1985.
8. Швейкин Г. П. В кн.: Вопросы химии твердого тела. Свердловск: Изд. УНЦ АН СССР, 1978.
9. Самсонов Г. В., Упадхя Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974.
10. Андриевский Р. А., Ланин А. Г., Рымашевский Г. А. Прочность тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1974.
11. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974.
12. Андриевский Р. А., Уманский Я. С. Фазы внедрения. М.: Наука, 1977.
13. Гусев А. И. Журн. физ. химии, 1979, т. 53, с. 1379.
14. Гусев А. И. Журн. неорганической химии, 1980, т. 25, с. 629.
15. Гусев А. И. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1983, т. 19, с. 1319.
16. Самсонов Г. В. Нитриды. Киев: Наук. думка, 1965.
17. Parthe E., Yoon K. Acta Cryst., 1970, v. B26, p. 153.
18. Корнилов И. И., Глазова В. В. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. М.: Наука, 1967.
19. Корнилов И. И., Глазова В. В. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, с. 313.
20. Корнилов И. И., Глазова В. В. Там же, 1964, т. 154, с. 638.
21. Корнилов И. И., Глазова В. В. Физика металлов и металловедение, 1964, т. 18, с. 457.
22. Корнилов И. И., Глазова В. В. Журн. неорганической химии, 1965, т. 10, с. 1660.
23. Andersson S., Collenn B., Kuylenstierna U., Magneli A. Acta Chem. Scand., 1957, v. 11, p. 1641.
24. Holmberg B. Ibid., 1962, v. 16, p. 1245.
25. Watanabe D., Castles J. R. Acta Cryst., 1967, v. 23, p. 307.
26. Watanabe D., Castles J. R. Nature, 1966, v. 210, p. 934.
27. Hilli E. Naturwissensch., 1968, B. 55, S. 130.
28. Holmberg B., Dagerhamn T. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 919.
29. Hirabayashi M., Yamaguchi S., Arai I., Asano H., Hashimoto H. J. Phys. Soc. Japan., 1972, v. 32, p. 1157.
30. Hashimoto S., Iwasaki H., Ogawa S., Yamaguchi S., Hirabayashi M. Ibid., 1972, v. 32, p. 1146.
31. Корнилов И. И., Глазова В. В., Руда Г. И. Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1968, т. 4, с. 2106.
32. Comini M. Mater. Res. Bull., 1974, v. 9, p. 1469.
33. Бугайчук Н. Т. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Киев: Институт проблем материаловедения АН УССР, 1981.
34. Westman S., Nordmark C. Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 465.
35. Andersson B., Gjonnas J. Ibid., 1970, v. 24, p. 2250.
36. Norman N. J. Less-Common Metals, 1962, v. 4, p. 124.
37. Деканенко В. М., Вавилова В. В., Корнилов И. И. Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1972, т. 8, с. 849.
38. Magneli A., Andersson G., Sundkvist G. Acta Chem. Scand., 1955, v. 9, p. 1402.
39. Brauer G., Müller H., Küher G. J. Less-Common Metals, 1962, v. 4, p. 533.
40. Steeb S., Renner J. Ibid., 1965, v. 9, p. 181.
41. Хидиров И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Ташкент: Институт ядерной физики АН УзССР, 1983.
42. Арбузов М. П., Голуб С. Я., Хаенко Б. В. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1977, т. 13, с. 1779.
43. Хаенко Б. В. Докл. АН УССР. Сер. А, 1977, № 4, с. 381.
44. Хаенко Б. В. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Киев: Институт проблем материаловедения АН УССР, 1979.
45. Ortiz C., Steeb S. J. Less-Common Metals, 1975, v. 42, p. 51.
46. Арбузов М. П., Хаенко Б. В., Качковская Э. Т., Голуб С. Я. Укр. физ. журн., 1974, т. 19, с. 497.
47. Каримов И., Эм В. Т., Хидиров И., Латергаус И. С. Изв. АН УзССР, 1974, № 4, с. 81.
48. Эм В. Т. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Ташкент: Институт ядерной физики АН УзССР, 1975.
49. Каримов И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Ташкент: Институт ядерной физики АН УзССР, 1979.
50. Фак В. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Киев: Институт проблем материаловедения АН УССР, 1978.
51. Billingham J., Bell P. S., Levis M. H. Phil. Mag., 1972, v. 25, p. 661.

52. Venables J. D., Kahn D., Lye R. G. Ibid., 1968, v. 18, p. 77.
53. Rudy E., Bruhl C. E., Windisch S. Trans. AIME, 1967, v. 239, p. 1796.
54. Rudy E., Bruhl C. E. J. Amer. Ceram. Soc., 1967, v. 50, p. 265.
55. Зубков В. Г., Дубровская Л. Б., Дорофеев Ю. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, с. 874.
56. Billingham J., Bell P. S., Lewis M. H. Acta Cryst., 1972, v. A28, p. 602.
57. Ремпель А. А., Русев А. И. Упорядочение в нестехиометрическом монокарбиде ниобия. Свердловск: Изд. УНЦ АН СССР, 1983.
58. Ремпель А. А., Гусев А. И., Зубков В. Г., Швейкин Г. П. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, с. 873.
59. Bowman A. L., Wallace T. C., Yarnell J. L., Wenzel R. G., Storms E. K. Acta Cryst., 1965, v. 19, p. 6.
60. Vicent J., Chermant J.-L. Phys. Stat. Sol., 1971, v. 7, p. 217.
61. Зубков В. Г., Матвеев И. И., Дубровская Л. Б., Богомолов Г. Д., Гельд П. В. Докл. АН СССР, 1970, т. 191, с. 323.
62. Эм В. Т., Каримов И., Петрунин В. Ф., Латергаус И. С., Антонова М. М., Тимофеева И. И., Науменко В. Я. Физика металлов и металловедение, 1975, т. 39, с. 1286.
63. Каримов И., Эм В. Т., Петрунин В. Ф., Латергаус И. С., Полищук В. С. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1976, т. 12, с. 1492.
64. Файзуллаев Ф., Каримов И., Каланов М., Эмиралиев А. Изв. АН УзССР, 1979, № 5, с. 74.
65. Зубков В. Г., Волкова Н. М., Гельд П. В. Тр. Уральского политехн. ин-та им. С. М. Кирова (Свердловск), 1970, вып. 186, с. 203.
66. Gusev A. I., Rempel A. A. Phys. Stat. Sol. (a), 1986, v. 93, p. 71.
67. Файзуллаев Ф., Каримов И., Каланов М., Эмиралиев А., Полищук В. С. Физика металлов и металловедение, 1980, т. 49, с. 209.
68. Файзуллаев Ф., Каримов И., Каланов М., Эмиралиев А., Полищук В. С. Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 1981, т. 17, с. 1000.
69. Nowotny H., Benesovsky F. Planseebericht. f. Pulvermetallurg., 1968, B. 12, S. 579.
70. Алямовский С. И., Швейкин Г. П., Гельд П. В., Волкова Н. М. Журн. неорган. химии, 1967, т. 12, с. 579.
71. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970.
72. Yvon K., Nowotny H., Kieffer R. Monatsheft. Chem., 1967, B. 98, S. 34.
73. Yvon K., Parthe E. Acta Cryst., 1970, v. B26, p. 149.
74. Straumanis M. E., Li H. W. Z. anorg. allgem. Chem., 1960, B. 305, S. 143.
75. Вольф Э., Кожина И. И., Толкачев С. С. Вестник ЛГУ. Сер. физ.-хим., 1959, № 10, с. 87.
76. Ремпель А. А., Гусев А. И. Физика твердого тела, 1983, т. 25, с. 3169.
77. Gusev A. I., Rempel A. A. Phys. Stat. Sol. (a), 1984, v. 84, p. 527.
78. Ремпель А. А., Беляев М. Ю., Дубровская Л. Б., Швейкин Г. П. Журн. неорган. химии, 1984, т. 29, с. 2451.
79. Дмитриев А. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Свердловск: Институт химии УНЦ АН СССР, 1983.
80. Warlimont H., Aubaure H. P. Z. Metallkunde, 1973, B. 64, S. 484.
81. Гусев А. И., Швейкин Г. П. Неорган. материалы, 1976, т. 12, с. 1565.
82. Архаров В. И., Булычев Д. К. Докл. АН СССР, 1957, т. 113, с. 791.
83. Taylor A., Doyle N. J. Colloq. Intern. Centre Nat. Rech. Sci., 1970, № 188, p. 261.
84. Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П., Попова С. В., Бойко Л. Г. Физика твердого тела, 1977, т. 19, с. 858.
85. Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П., Попова С. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 358.
86. Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П., Попова С. В. Журн. физ. химии, 1977, т. 51, с. 2623.
87. Зайнулин Ю. Г., Дьячкова Т. В., Алямовский С. И., Попова С. В., Ларчев В. А. Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 2250.
88. Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 2262.
89. Зайнулин Ю. Г., Федюков А. С., Дьячкова Т. В., Алямовский С. И., Швейкин Г. П. Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 2323.
90. Зайнулин Ю. Г., Дьячкова Т. В., Алямовский С. И. Там же, 1982, т. 27, с. 3020.
91. Зайнулин Ю. Г., Федюков А. С., Алямовский С. И. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1983, т. 19, с. 400.
92. Зайнулин Ю. Г. В кн.: Влияние высоких давлений на свойства материалов. Киев: Наук. думка, 1983.
93. Швейкин Г. П., Зайнулин Ю. Г., Ивановский А. Л. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, с. 679.
94. Переляев В. А., Кадырова Н. И., Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1983, т. 19, с. 1501.
95. Менделеев Д. И. Растворы. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
96. Бокий Г. Б. Журн. неорган. химии, 1963, т. 8, с. 1033.
97. Бокий Г. Б. Журн. структ. химии, 1963, т. 1, с. 73.
98. Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П. Журн. неорган. химии, 1977, т. 22, с. 2307.
99. Зайнулин Ю. А., Алямовский С. И., Швейкин Г. П. Там же, 1980, т. 25, с. 2307.

100. Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П. Изв. АН СССР. Металлы, 1980, № 6, с. 210.
101. Гусев А. И. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, с. 2210.
102. Федюков А. С., Ивановский А. Л., Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Губанов В. А., Швейкин Г. П. Журн. неорганической химии, 1980, т. 25, с. 1595.
103. Iwasaki H. Japan. J. Appl. Phys., 1971, v. 10, p. 1149.
104. Gusev A. I.: High Purity Materials in Science and Technology. Poster—Abstracts of V Int. Symp. Dresden, 1980, p. 93.
105. Гусев А. И. Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1984, т. 20, с. 1138.
106. Gusev A. I. Phys. Stat. Sol. (a), 1984, v. 85, p. 159.
107. Лейпунский О. И. Успехи химии, 1939, т. 8, с. 1519.
108. Федюков А. С., Ивановский А. Л., Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И. Журн. неорганической химии, 1985, т. 30, с. 843.
109. Орлов А. Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах. М.: Высшая школа, 1983.
110. Balluffi R. W. J. Nucl. Mater., 1978, v. 69, p. 240.
111. Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982.
112. Ария С. М., Морозова М. П., Вольф Э. Журн. неорганической химии, 1957, т. 2, с. 13.
113. Гусев А. И. В кн.: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Минск: Белорусский Гос. ун-т им. В. И. Ленина, 1975.
114. Гусев А. И. В кн.: Исследование нитридов. Киев: Институт проблем материаловедения АН УССР, 1975.
115. Гусев А. И. Теплофизика высоких температур, 1969, т. 17, с. 1232.
116. Гусев А. И. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, с. 773.
117. Кислый П. С., Кузенкова М. А. Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1969, т. 5, с. 2083.
118. Гусев А. И., Швейкин Г. П. Там же, 1975, т. 11, с. 653.
119. Андриеский Р. А., Хромоножкин В. В., Хромов Ю. Ф., Алексеева И. С., Митрохин В. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 206, с. 896.
120. Браунли К. Статистическая теория и методология в науке. М.: Наука, 1977.
121. Гусев А. И., Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П. Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1977, т. 13, с. 1910.
122. Вольф Э., Ария С. М. Журн. общ. химии, 1959, т. 29, с. 2470.
123. Гельд П. В., Алямовский С. И., Матвеев И. И. Журн. структ. химии, 1961, т. 2, с. 301.

Уральский научный центр АН СССР,
Институт химии, Свердловск