

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТЯБРЬ — 1988

TOM LVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 539.1

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК И ЛОКАЛЬНЫЕ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ
В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ*Гусев А. И.*

Рассмотрены и обобщены литературные данные по изучению локального распределения атомов и их смещений в нестехиометрических соединениях типа карбидов и нитридов переходных металлов. Подробно обсуждены явления ближнего порядка в неупорядоченных и упорядоченных нестехиометрических соединениях, а также в их твердых растворах. Проанализированы данные по статистическим смещениям атомов в неупорядоченных карбидах и нитридах. Обсуждены перспективы дальнейшего изучения расположения атомов в нестехиометрических соединениях.

Библиография — 79 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1595
II. Ближний порядок в нестехиометрических соединениях	1598
III. Ближний порядок в карбидных твердых растворах	1610
IV. Локальные смещения атомов	1612

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы непрерывно возрастает интерес к изучению строения карбидов и нитридов переходных металлов. Это связано прежде всего с применением высокочувствительных экспериментальных методов, позволивших установить, что распределение неметаллических атомов в этих соединениях вовсе не является статистическим, как полагали ранее. Другая причина большого интереса к нестехиометрическим карбидам и нитридам обусловлена их свойствами. Эти соединения принадлежат к группе самых тугоплавких веществ — температуры плавления $T_{пл}$ большинства из них превышают 3500 К, а карбид тантала имеет наивысшую из известных $T_{пл}=4270$ К; кроме того, они являются радиационностойкими сверхпроводниками с температурами перехода в сверхпроводящее состояние $\leqslant 17$ К. Наряду с этим они обладают высокой твердостью, приближающейся к твердости алмаза. Еще одна особенность, характерная для нестехиометрических соединений — возможность образования неограниченных взаимных твердых растворов, что позволяет с помощью замещения атомов металлов и неметаллов заметно влиять на их физико-химические характеристики. Свойства нестехиометрических соединений непосредственно связаны с их структурным состоянием, т. е. с наличием или отсутствием корреляций, ближнего или дальнего порядка во взаимном расположении атомов.

В настоящей работе предпринята попытка систематизировать полученные за последние 10—15 лет сравнительно немногочисленные, но

важные результаты изучения локального распределения атомов и их смещений в нестехиометрических соединениях и образуемых ими твердых растворах. Однако прежде чем перейти к обсуждению этих результатов, целесообразно дать общую характеристику и рассмотреть основные особенности кристаллической структуры и химической связи в нестехиометрических соединениях переходных металлов, которые будут необходимы при дальнейшем обсуждении.

Нестехиометрические соединения часто называют фазами внедрения, отмечая тем самым, что особенность их структуры состоит в наличии гранецентрированной кубической (ГЦК) или гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки металла, в октаэдрических междоузлиях которой располагаются неметаллические атомы внедрения. Вместе с тем симметрия решетки металла в карбидах и нитридах отличается от симметрии кристаллической решетки соответствующих переходных металлов, т. е. при образовании карбидов и нитридов кристаллическая структура металла изменяется (исключением является кобальт). Переходные металлы IV группы (титан, цирконий, гафний), имеющие ГПУ-структурную, образуют карбиды и нитриды с ГЦК-металлической подрешеткой. Переходные металлы с объемноцентрированной структурой (ванадий, ниобий, tantal, хром, молибден, вольфрам) образуют карбиды и нитриды с ГЦК- или ГПУ-подрешетками металла. Изменение кристаллической структуры металла при образовании карбида или нитрида свидетельствует о наличии достаточно сильных взаимодействий между атомами металла и неметалла, поэтому применение к данным веществам термина «фаза внедрения» представляется не вполне оправданным. Дело в том, что в узком смысле слова истинными фазами внедрения являются только ограниченные твердые растворы внедрения.

В последнее время понятие «фаза внедрения» (или «сплав внедрения») стало достаточно широко распространенным. Под ним понимается широкий круг фаз с родственными структурами, образующимися в результате внедрения атомов водорода, азота, углерода, кислорода, бора и кремния в междоузлия кристаллической решетки переходного металла. К фазам внедрения относят как твердые растворы внедрения, так и гидриды, карбиды, нитриды, оксиды, бориды переходных металлов, а также образуемые этими соединениями взаимные твердые растворы замещения. Указанную группу соединений называют также соединениями переменного состава, подчеркивая тем самым наличие широких областей гомогенности, в пределах которых состав соединения может заметно отклоняться от стехиометрического при сохранении типа кристаллической структуры. Поскольку отклонение от стехиометрии, т. е. нестехиометричность, является характерным свойством этих соединений, то правильнее называть их нестехиометрическими соединениями типа фаз внедрения. Это название подчеркивает, что такие вещества (карбиды, нитриды и т. д.) являются именно соединениями, а не твердыми растворами внедрения, и одновременно отмечает важнейшие особенности их структуры — размещение атомов неметалла в междоузлиях металлической подрешетки и возможность большого отклонения состава от стехиометрического.

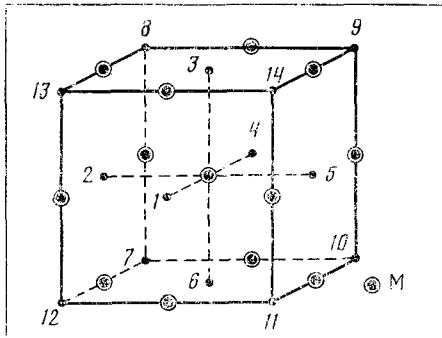
В полном смысле слова к нестехиометрическим соединениям типа фаз внедрения можно относить только карбиды, нитриды и низшие оксиды переходных металлов. Дело в том, что стабильность гидридов и предельное содержание в них водорода может изменяться в зависимости от внешних условий. Отсюда видно, что различие между гидридами переходных металлов и твердыми растворами водорода в переходных металлах становится нечетким. Что касается боридов и, в особенности, силицидов, то они практически не имеют областей гомогенности; кроме того, в них довольно важную роль играют прямые связи $B-B$ и $Si-Si$ (в карбидах, нитридах и оксидах прямые взаимодействия между атомами неметаллов преnебрежимо малы). Практически не имеют областей гомогенности и высшие оксиды. Таким образом, в данном обзоре в качестве нестехиометрических соединений типа фаз внедрения будут рас-

сматриваться карбиды, нитриды и низшие оксиды переходных металлов.

Характерной особенностью нестехиометрических соединений является как бы независимое существование подрешетки чистого металла, которая служит матрицей для атомов, внедряющихся в ее межузельные пустоты и образующих подрешетку неметалла. При этом чистые металлы можно рассматривать как особый случай фаз внедрения, соответствующий незаполненности междуузлий, а сами незаполненные междуузлия — как «дырки», эквивалентные атомам внедрения. При частичном заполнении подрешетки неметалла незаполненные межузельные пустоты (структурные вакансии) могут диффундировать по решетке и вести себя подобно реальным атомам внедрения. Таким образом, структурные вакансии в нестехиометрических соединениях типа фаз внедрения в первом приближении можно рассматривать как некие аналоги атомов внедрения [1—4]. Действительно, отклонение от стехиометрии вполне может рассматриваться (и рассматривается) в рамках теории растворов замещения, компонентами которых являются атомы внедрения и структурные вакансии. Необходимо отметить, что отклонение от стехиометрии приводит к изменению всех свойств нестехиометрических соединений [3—9]. По-видимому, дефектность кристаллической структуры, т. е. наличие высокой концентрации структурных вакансий, является одной из самых важных особенностей нестехиометрических соединений.

Рис. 1. Структура типа NaCl

и ближайшее окружение атома металла: 1—6 — первая координационная сфера, образованная шестью узлами подрешетки неметалла; 7—14 — вторая координационная сфера, образованная восемью узлами подрешетки неметалла; двенадцать атомов металла образуют самостоятельную координационную сферу (M — атом металла, узлы подрешетки неметалла пронумерованы цифрами)



Нестехиометрические монокарбиды, мононитриды и монооксиды переходных металлов MX имеют структуру типа NaCl. В такой структуре (рис. 1) атомы неметалла статистически заполняют октаэдрические междуузлия металлической подрешетки, в результате чего каждый атом металла оказывается в октаэдрическом окружении шести узлов подрешетки неметалла, образующих первую неметаллическую координационную сферу; вторую неметаллическую координационную сферу образуют восемь узлов подрешетки неметалла; двенадцать атомов металла образуют самостоятельную металлическую координационную сферу, расположенную между первой и второй неметаллическими координационными сферами. Для низших карбидов и нитридов состава M_2X характерна гексагональная структура типа $W_2C(L'3)$, в которой атомы неметалла статистически заполняют половину всех октаэдрических междуузлий.

Анализ теоретических представлений [10—15] и многочисленных расчетов в рамках зонных и кластерных методов позволил авторам работ [8, 16] сформулировать основные закономерности строения валентной зоны нестехиометрических соединений со структурой типа NaCl. Согласно [8, 16], валентная зона таких соединений включает низкоэнергетическую $2s(X)$ -полосу, содержащую малые вклады s -, p - и d -состояний металла; основную валентно-связывающую полосу, образованную сильным смешиванием $2p(X)$ - и $d(M)$ -функций; высокоэнергетическую частично заполненную полосу проводимости, сформированную преимущественно $nd(M)$ -функциями с примесью $2p(X)$ -, $(n+1)p(M)$ - и $(n+1)s(M)$ -функций. Перераспределение отдельных атомных состояний при образовании

нестехиометрических соединений приводит к частичному переносу заряда между атомами металла и неметалла, которым обусловливается ионная составляющая химической связи.

Таким образом, в нестехиометрических соединениях реализуется комбинированный ковалентно-металлически-ионный тип химической связи [8, 16]. С ростом содержания вакансий заселенности единичных связей $M-X$ увеличиваются, но число таких связей уменьшается при одновременном понижении локализованного на атомах заряда; это приводит к уменьшению ионной составляющей связи. Кроме этого, при отклонении от стехиометрии наблюдается рост ширины и заселенности d -полосы металла и сужение $2p(X)$ -полосы, что можно рассматривать как усиление $M-M$ -взаимодействий и ослабление ковалентной составляющей связей $M-X$.

Более подробные сведения о нестехиометрических соединениях можно найти в ряде монографий [1, 3—8].

II. БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Наличие структурных вакансий и возможность их перераспределения в решетке в совокупности с комбинированным типом химической связи обуствили достаточно широкое распространение в нестехиометрических соединениях как корреляций, так и ближнего или дальнего порядка во взаимном расположении атомов.

Любой беспорядок нарушает симметрию кристалла и приводит к уменьшению степени дальнего порядка. Простейший тип беспорядка реализуется в идеальных бинарных твердых растворах, построенных по типу замещения. В идеальном твердом растворе при замещении атома А атомом В кристаллическая решетка не искажается, и узлы, в которых произошла такая замена, распределены в пространстве случайно, т. е. статистически. В этом случае вероятность обнаружения атома данного элемента в любом узле кристаллической решетки совпадает с атомной долей этого элемента в твердом растворе. Таким образом, в идеальном растворе заполнение данного узла атомом того или иного элемента не зависит от характера заполнения других узлов, как соседних, так и удаленных. В реальном кристалле атомы разных элементов отличаются своей массой и размерами, в силу чего заметно отличаются и энергии взаимодействия между одноименными и разноименными атомами. Именно по этой причине статистический беспорядок в кристаллическом твердом теле может возникать лишь при достаточно высоких температурах, когда силы межатомного взаимодействия малы по сравнению с энергией тепловых колебаний. Это состояние можно «заморозить» с помощью закалки, т. е. быстрого охлаждения до низких температур, при которых диффузионная подвижность атомов пренебрежимо мала.

В нестехиометрических соединениях статистическое распределение атомов внедрения и структурных вакансий также получают с помощью быстрого охлаждения. Длительное время полагали, что для нестехиометрических соединений такое неупорядоченное состояние является единственным возможным, и лишь в последние десятилетия выяснилось, что это не так. Оказалось, что при сравнительно медленном охлаждении нестехиометрических соединений статистическое распределение уступает место корреляциям в расположении атомов и вакансий на соседних узлах решетки, в результате чего может наблюдаться преимущественное окружение атомов данного элемента атомами этого же или другого элемента (или вакансиями), т. е. ближний порядок.

Расположение атомов в кристаллической решетке нестехиометрических соединений можно характеризовать с помощью дальнего и ближнего порядков. В настоящей работе главное внимание уделено исследованиям последних лет, посвященным изучению ближнего порядка и связанных с ним локальных смещений атомов в тугоплавких нестехиометрических соединениях и их твердых растворах.

Основными экспериментальными методами исследования ближнего порядка в нестехиометрических соединениях типа фаз внедрения являются ядерный магнитный резонанс (ЯМР), а также диффузное рассеяние нейтронов (при изучении распределения атомов внедрения) и рентгеновских лучей (когда изучается распределение атомов металлов). Ни один из этих методов не является универсальным (в смысле применимости к любым нестехиометрическим соединениям) для получения информации о характере распределения атомов всех элементов. В наибольшей степени ограничена область применимости метода ЯМР, поскольку сигналы магнитного резонанса могут дать только ядра с ненулевым спином I , обладающие магнитным моментом. Поэтому принципиально возможно ЯМР-исследование нестехиометрических соединений ванадия, ниобия и tantalа, так как наиболее распространенные изотопы этих металлов имеют ядра с $I \neq 0$. Напротив, использование ЯМР для изучения нестехиометрических соединений переходных металлов IV группы (титан, цирконий, гафний) невозможно, так как наиболее распространенные изотопы этих металлов имеют ядра, не обладающие магнитным моментом.

Что касается атомов внедрения (углерод, азот, кислород), то ядра распространенных изотопов ^{12}C и ^{16}O имеют нулевой спин и на них нельзя наблюдать магнитный резонанс. Наиболее распространенный изотоп азота ^{14}N обладает магнитным моментом ($I=1$), однако исследование методом ЯМР ^{14}N нестехиометрических соединений типа фаз внедрения до настоящего времени не проводилось. Весьма перспективными можно считать исследования ЯМР ядер изотопа углерода ^{13}C со спином $1/2$, которые могли бы значительно расширить информацию о природе и строении нестехиометрических карбидов.

В тех случаях, когда использование метода ЯМР принципиально возможно, его применение для изучения нестехиометрических соединений оказывается весьма эффективным вследствие высокой чувствительности метода к небольшим изменениям симметрии окружения резонирующих атомов.

1. ЯМР-исследования ближнего порядка

Метод ЯМР дает возможность определить взаимное расположение атомов внедрения и структурных вакансий в подрешетке неметалла нестехиометрических соединений, т. е. исследовать характер ближнего порядка в них. Кроме того, этот метод позволяет выявить некоторые особенности электронного строения нестехиометрических соединений.

Для удобства дальнейшего обсуждения введем некоторые обозначения. Ближайшее окружение атома металла в карбиде MC_y или нитриде MN_y со структурой типа $\text{NaCl}(\text{B}1)$ включает две координационные сферы, образованные узлами подрешетки неметалла, и одну координационную сферу, образованную атомами металла (см. рис. 1). При таком окружении атома металла его позицию удобно обозначать с помощью подстрочного и надстрочного индексов, показывающих число вакансий в образованных узлами подрешетки неметалла первой и второй координационных сферах соответственно: например, позиция атома металла $\text{M}_{\circ 2}$ означает, что его первая координационная сфера комплектна (не содержит вакансий), а во второй координационной сфере имеются две вакансии.

Среди нестехиометрических соединений наиболее детально исследованы соединения ванадия. Авторы работы [17] изучали образцы VC_y с $y=0,66; 0,7; 0,8; 0,84$ и вплоть до $y=0,87$, т. е. во всей области гомогенности карбида ванадия. В спектрах ЯМР ^{51}V карбидов $\text{VC}_{0,875}$, $\text{VC}_{0,84}$ и $\text{VC}_{0,70}$ наблюдали несколько резонансных линий, интенсивность которых изменялась в зависимости от состава VC_y . Сравнение общей интенсивности резонансных линий в металлическом ванадии и его карбидах показало, что методом ЯМР удается обнаружить практически все ядра ванадия в VC_y независимо от его состава. Вместе с тем наличие вакансий в углеродной подрешетке VC_y заметно сказалось на относительной

интенсивности наблюдаемых резонансных линий. Авторы [17] сопоставили линии и их сателлиты в спектрах ЯМР ^{51}V с позициями атомов ванадия в VC_y , имеющими определенные конфигурации вакансий в первой координационной сфере. Такая идентификация оказалась возможной, поскольку градиент электрического поля ядер ванадия, не имеющих вакансий в первой координационной сфере, должен быть значительно меньше, чем при наличии одной или нескольких вакансий. Исходя из этого наблюдавшиеся линии были сопоставлены с позициями атомов ванадия V_0 (без вакансий в первой координационной сфере), V_1 , V_2 и V_3 (с одной, двумя и тремя вакансиями в первой координационной сфере соответственно).

В работе [17] было получено также соотношение, устанавливающее связь между числом вакансий n в ближайшем окружении атома ванадия и скачком сдвига Найта (K):

$$K_n - K_{n-1} \approx nK_0, \quad (1)$$

где $K_0 \approx 0,07\text{--}0,09\%$, т. е. скачок K пропорционален числу вакансий в первой координационной сфере атома ванадия в VC_y .

Для выяснения характера распределения вакансий в карбиде ванадия авторы [17] сопоставили экспериментально определенное распределение вероятностей $P(n)$ позиций атомов ванадия n со случным распределением вероятностей, рассчитанным по формуле:

$$P(n) = C_6^n (1-y)^n y^{6-n}. \quad (2)$$

Оказалось, что для всех исследованных образцов VC_y экспериментальное распределение отличается от случного: так, например, вероятность позиции V_0 убывает значительно быстрее, чем при случном распределении, а позиции V_3 встречаются заметно реже, чем при статистическом распределении. Малое количество позиций V_3 и отсутствие позиций атомов ванадия более чем с тремя вакансиями в первой координационной сфере было объяснено наличием отталкивания между соседними вакансиями. Таким образом, в работе [17] впервые было экспериментально установлено наличие ближнего порядка в одном из нестехиометрических соединений — карбиде ванадия.

В этой же работе [17] впервые метод ЯМР был использован для исследования упорядоченной фазы нестехиометрического соединения. Спектр ЯМР ^{51}V для $\text{VC}_{0,875}$ заметно отличался от спектров карбида ванадия других составов. В частности, отношение интенсивностей линий, соответствующих позициям V_0 и V_1 , было равно $1/3$. Если относительная интенсивность каждой линии пропорциональна относительному числу соответствующих позиций, то такое соотношение интенсивностей можно объяснить, если в карбиде $\text{VC}_{0,875}$ три четверти всех атомов ванадия имеют одну вакансию в первой координационной сфере, а остальные — имеют комплектное окружение. Подобное распределение вакансий означает наличие сверхструктуры типа V_8C_7 с пространственной группой $P4_332$ или $P4_32$. Необходимо однако отметить, что, по мнению авторов [17], такая модель распределения вакансий не вполне точно описывает реальную решетку. Действительно, в такой сверхструктуре с геликоидальным расположением вакансий имеются только позиции V_0^1 и V_1^1 , тогда как изучение сателлитов указывает на существование трех типов позиций V_1 , разделить которые авторам [17] не удалось. Кроме того, в рамках пространственной группы $P4_332$ вообще не удается описать предлагаемое распределение атомов в упорядоченном карбиде V_8C_7 .

Интересные результаты, позволившие выявить еще одну упорядоченную структуру, были получены при использовании метода ЯМР для исследования отожженного монокристалла карбида ванадия $\text{VC}_{0,84}$ [18, 19]. Полученные спектры ЯМР ^{51}V были разложены на линии, соответствующие позициям V_0 и V_1 . Анализ сателлитов позволил разложить интенсивную линию V_1 на линии, соответствующие позициям V_1^0 , V_1^1 и V_1^2 (без вакансий, с одной и двумя вакансиями во второй координационной сфере). Отношение интенсивностей линий V_1^1 и V_1^2 в спектрах

было равно 2 : 1, поэтому можно полагать, что в исследованном карбиде позиций V_1^1 в два раза больше, чем позиций V_1^2 . Большая интенсивность линий, соответствующих позициям V_1^1 и V_1^2 , дает возможность рассматривать их как позиции упорядоченной структуры карбида ванадия. При исследовании $VC_{0.84}$ методом электронной дифракции авторы [18] предположили тригональную симметрию упорядоченного карбида ванадия V_6C_5 ; использование данных ЯМР по соотношению числа позиций V_1^1 и V_1^2 позволило им описать распределение атомов углерода и вакансий в тригональной элементарной ячейке, т. е. определить структуру V_6C_5 . Наличие слабых линий, соответствующих позициям V_0 и V_1^0 , было объяснено отклонением состава исследованного карбида от состава упорядоченной фазы $VC_{0.83}$ (т. е. V_6C_5). Следует отметить, что присутствие в спектре этих линий может быть связано также с отклонением степени дальнего порядка в исследованных образцах от максимальной.

Проведенные в [17—19] ЯМР-исследования позволили получить качественное представление об особенностях распределения атомов углерода и вакансий в неметаллической подрешетке карбида ванадия. Следующим шагом явилась попытка получить количественные сведения о ближнем порядке в VC_y путем минимизации спектров ЯМР ^{51}V [20, 21]. Полученные в работе [20] экспериментальные спектры ЯМР ^{51}V для $VC_{0.75}$, $VC_{0.84}$, $VC_{0.85}$, $VC_{0.86}$, $VC_{0.87}$ аналогичны ранее описанным спектрам [17] и содержат резонансные линии, соответствующие позициям V_0 , V_1 и V_2 . Исходя из предположения, что сложная форма линии в спектре обусловлена наличием в кристалле ядер с различным локальным окружением, а интенсивность сигнала пропорциональна числу позиций данного типа, для расчета значения интенсивности было получено соотношение

$$I_p(v) = \sum_i \lambda_i P_i I_i(v), \quad (3)$$

где P_i — вероятность кластера с i -й конфигурацией ближайшего окружения резонирующего ядра атомами неметалла (для нестехиометрических соединений со структурой типа $NaCl$ в качестве базисной кластерной фигуры рассматривается октаэдр из шести узлов подрешетки неметалла с атомом металла в центре); λ_i — мультиплетность i -й конфигурации октаэдрического кластера; $I_i(v)$ — математическая модель идеальной спектральной линии, соответствующей i -й конфигурации ближайшего окружения резонирующего ядра (в работе [20] линии описывали гауссовым распределением). Вероятности P_i выражали с помощью разложения в ряд по парным и многочастичным параметрам корреляции в соответствии с [22].

Минимизация спектров ЯМР ^{51}V для VC_y с последовательным учетом параметров корреляции, начиная от парных и заканчивая параметрами корреляции шестого порядка, показала [20, 21], что наилучшее описание спектра достигается при учете парных и тройных корреляций. Учет корреляционных моментов более высоких порядков к существенному изменению рассчитанного спектра не привел. Согласно полученным результатам, парные корреляции ϵ_{21} , описывающие характер распределения атомов углерода (или вакансий) на двух соседних узлах октаэдра, расположенных друг относительно друга в первой координационной сфере, отрицательны во всей области гомогенности карбида ванадия. Это означает, что во всей области гомогенности VC_y вероятность обнаружения соседних вакансий меньше, чем при статистическом распределении. Параметр ближнего порядка для первой координационной сферы $\alpha_1 = \epsilon_{21}/y(1-y)$ составляет примерно -0.1 , медленно увеличиваясь с ростом отклонения от стехиометрии и обнаруживая небольшой минимум вблизи состава $VC_{0.83}$.

Таким образом, результаты расчета корреляций и параметра ближнего порядка в карбиде ванадия в целом согласуются с выводами работ [17—19] о наличии в VC_y ближнего порядка, обусловленного отталки-

ванием вакансий. Вместе с тем в работе [21] высказано неверное утверждение о том, что возникновение упорядоченных фаз карбида ванадия вызвано наличием определенного типа ближнего порядка. Как было показано в [23–27], в нестехиометрических соединениях со структурой типа NaCl даже при наличии максимального ближнего порядка в первой и второй координационных сферах дальний порядок может не возникать, поэтому наличие ближнего порядка в этих соединениях является лишь необходимым, но не достаточным условием образования дальнего порядка.

Влияние состава на спектры ЯМР ^{51}V соединений VN_y ($0,980 \geq y \geq 0,706$) изучалось в работе [28]. Общая интенсивность сигнала ЯМР, нормированная на количество ванадия, оказалась постоянной при всех значениях y . Это означает, что как и в случае VC_y , в исследованных нитридах VN_y все ядра ванадия вносят вклад в линию резонансного поглощения, благодаря чему можно провести количественный анализ полученных результатов. Наблюдаемый в спектрах резонансный пик был разложен на две линии, соответствующие комплектной позиции V_0 и позициям атомов ванадия с одной и более вакансиями в первой координационной сфере. При высокой концентрации вакансий наблюдалось систематическое отклонение экспериментально наблюдаемой интенсивности резонансных линий от интенсивности, рассчитанной в приближении случайногораспределения атомов азота и вакансий. Это указывает на то, что атомы азота и вакансии распределены в подрешетке неметалла нитрида ванадия с некоторой степенью упорядоченности.

Количественный анализ ближнего порядка в нитриде ванадия был выполнен в [21] по той же схеме, что и для карбида ванадия. В результате минимизации спектров ЯМР установлено монотонное изменение параметров парных и тройных корреляций в зависимости от состава нитрида VN_y . В соответствии с расчетом во всей области гомогенности VN_y параметр ε_{21} отрицателен и уменьшается, а ε_{22} положителен и увеличивается с ростом числа вакансий. Это означает, что в нитриде ванадия имеется ближний порядок, при котором наблюдается преимущественное расположение вакансий в противоположных вершинах октаэдра, шесть узлов которого образуют первую координационную сферу атома ванадия.

Кубический монооксид ванадия VO_y был исследован с применением методов ЯМР широких линий и спинового эха в области температур от 1,4 до 300 К [29, 30]. В спектрах ЯМР ^{51}V наблюдалась только одна линия, ширина которой увеличивалась с ростом содержания кислорода в VO_y . Измерения также показали, что величина сдвига Найта не зависит от температуры и состава VO_y .

Метод ЯМР применялся для исследования ближнего порядка не только в нестехиометрических соединениях ванадия, но и в твердых растворах, главным образом в оксикарбидах и оксинитридах ванадия [21, 31]. Спектры ЯМР ^{51}V оксикарбидов VC_xO_y представляют собой совокупность четырех линий, ширина и положение которых практически не зависят от состава оксикарбида. Сравнение интегральной интенсивности спектров ЯМР ^{51}V карбида $\text{VC}_{0,87}$ и оксикарбида VC_xO_y ($x+y=0,75 \div 0,94$) позволило авторам [21] считать, что все ядра ванадия вносят вклад в спектр оксикарбида; в богатых кислородом оксикарбидах (при $y \geq 0,4$) вакансии имеются не только в неметаллической, но и в металлической подрешетке, однако влияния вакансий в подрешетке металла на интегральную интенсивность спектров ЯМР обнаружить не удалось.

При анализе спектров ЯМР наблюдаемые в них линии сопоставили с неэквивалентными позициями атомов ванадия; было отмечено, что интенсивность линий определяется содержанием кислорода в исследованных образцах. Согласно [21], все линии соответствуют комплектному окружению атомов ванадия атомами С и О одновременно, однако соотношение между числом атомов С и О может быть различным, например $[\text{VC}_5\text{O}_4]$, $[\text{VC}_4\text{O}_2]$, $[\text{VC}_1\text{O}_5]$, $[\text{VC}_3\text{O}_3]$. Интенсивности линий в спектре

определяются вероятностями соответствующих позиций. Сравнение экспериментально найденных значений вероятностей со значениями, рассчитанными в предположении статистического распределения атомов С и О показало, что распределение атомов неметалла близко к случайному для $V_{0,61}O_{0,14}$ и $VC_{0,67}O_{0,15}$ и заметно отличается от случайного при большем содержании кислорода.

В спектрах ЯМР ^{51}V оксинитридов VN_xO_y авторы [21] наблюдали три линии, две из которых по аналогии с VC_xO_y сопоставили с позициями $[VN_5O_1]$ и $[VN_3O_3]$.

Анализ спектров ЯМР ^{51}V твердых растворов VC_xO_y , VN_xO_y и VC_xN_y [21] позволил установить, что замена одного из атомов, образующих ближайшее окружение атома ванадия, на атом другого элемента приводит к увеличению сдвига Найта по сравнению с однородным комплектным окружением. Наибольшая величина сдвига Найта достигается при равном числе атомов двух элементов в первой координационной сфере атома ванадия. Отметим, что в карбиде, нитриде и оксиде ванадия сдвиг Найта также увеличивается с ростом числа вакансий в ближайшем окружении атома ванадия.

В совокупности эти данные позволяют сделать вывод о том, что введение любого примесного дефекта в ближайшее окружение атома металла в нестехиометрическом соединении должно приводить к увеличению сдвига Найта по сравнению с однородным комплектным окружением (примесным дефектом следует считать те частицы, относительная доля которых в первой координационной сфере атома металла меньше).

Число работ, в которых метод ЯМР ^{93}Nb использовался для исследования нестехиометрических соединений ниобия, невелико. Среди них можно отметить работу [32], в которой метод ЯМР применили для фазового анализа шпинтида ниобия NbN_y . Согласно полученным результатам каждой из фаз отвечают определенные линии в спектре ЯМР, и по спектру можно установить, какие фазы имеются в исследованном образце. Авторы [32] отметили также, что квадрупольные взаимодействия в нитриде ниобия сильнее, чем в нитриде ванадия.

В спектрах ЯМР ^{93}Nb образцов NbC_y [17] была обнаружена только одна линия, интенсивность которой быстро уменьшалась при переходе от $NbC_{0,94}$ к $NbC_{0,90}$; при дальнейшем снижении содержания углерода интенсивность этой линии уменьшалась слабо. Эта линия была отнесена к позициям атомов ниобия с комплектным окружением вплоть до третьей координационной сферы.

Тщательное исследование ближнего порядка в NbC_y методом высокочувствительной импульсной ЯМР-спектроскопии было выполнено в [23, 33–36]. Образцы нестехиометрического карбида ниобия NbC_y ($0,995 \geq y \geq 0,75$) были получены спеканием порошков ниобия и углерода. Для получения карбида ниобия в состояниях с разной степенью упорядочения синтезированные образцы были подвергнуты термообработке в различных режимах, отличавшихся температурой, временем отжига и скоростью охлаждения. Условия термообработки заметно влияли на фазовый состав препаратов: отжиг при температурах выше температуры перехода беспорядок—порядок (для $NbC_{0,83}$ она равна 1304 К [23]) с последующей закалкой (режим *a*) приводил к получению образцов карбида ниобия в неупорядоченном состоянии. При отжиге при 1300 К с последующим медленным охлаждением (режим *c*) наблюдали образование упорядоченной фазы. Отжиг при 1300 К с быстрым охлаждением (режим *b*) проводили для получения образцов, содержащих упорядоченную и неупорядоченную фазы одновременно. Далее режим термообработки мы будем указывать после состава карбида ниобия, например $NbC_{0,88}(c)$.

Спектры поглощения ядер ^{93}Nb карбидов NbC_y , полученные в [23, 33, 34] на импульсном спектрометре Bruker SXP4-100 на частотах 22,0; 21,5 и 14,01 Гц, показаны на рис. 2, 3. Большинство спектров содержит линию *O*, положение которой совпадает с положением линии, наблюдавшейся в [17] в спектрах ЯМР карбида ниобия. С ростом дефект-

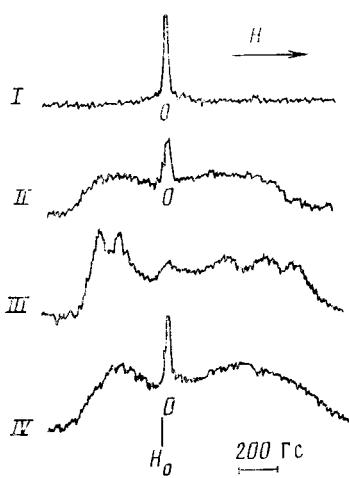


Рис. 2

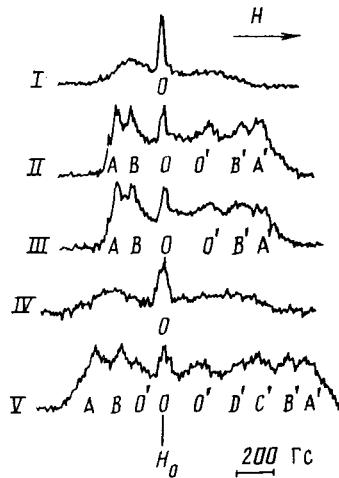


Рис. 3

Рис. 2. Изменение формы спектров ЯМР ^{93}Nb в зависимости от состава карбида ниобия NbC_y ($v_0=21,5$ мГц, $H_0=20,69$ кГц); I — $\text{NbC}_{0,995}$, II — $\text{NbC}_{0,88}$ (b), III — $\text{NbC}_{0,845}$ (b), IV — $\text{NbC}_{0,75}$ (b) [34]

Рис. 3. Влияние упорядочения на спектры ЯМР ^{93}Nb карбида $\text{NbC}_{0,83}$: I, IV — режим a; II, V — режим b; III — режим c (I—III — $v_0=21,5$ мГц, $H_0=20,69$ кГц; IV, V — $v_0=14,01$ мГц, $H_0=13,46$ кГц) [33]

ности подрешетки углерода интенсивность этой линии понижается вплоть до ее исчезновения; однако в спектре IV, соответствующем $\text{NbC}_{0,75}$ (b), линия O появляется снова (рис. 2). Замедленное по сравнению с данными [17] понижение интенсивности линии O при переходе от $\text{NbC}_{0,995}$ к $\text{NbC}_{0,845}$ и увеличение ее ширины не позволяют отнести эту линию к позициям атомов ниобия с комплектным окружением вплоть до третьей координационной сферы, как это сделали авторы работы [17]. Логично предположить, что линия O в спектрах I—IV (рис. 2) относится как к полностью комплектным позициям Nb_0^0 (рис. 4, a), так и к позициям атомов ниобия, содержащим вакансии только в третьей координационной сфере, например Nb_0^1 (рис. 4, б), Nb_0^2 и т. д.

На рис. 3, показывающем изменение вида спектров в зависимости от степени порядка, представлены полученные на частотах 21,5 и 14,01 мГц спектры ЯМР ^{93}Nb для образцов состава $\text{NbC}_{0,83}$, подвергнутых термообработке в трех режимах. В спектре I образца $\text{NbC}_{0,83}$ (a), по обе стороны от линии O расположено по одному широкому пику; спектры II и III образцов $\text{NbC}_{0,83}$ (b) и $\text{NbC}_{0,83}$ (c), помимо линии O содержат пять пиков. Спектры IV и V получены для тех же образцов, что и спектры I и II, но на меньшей частоте (рис. 3). Малая относительная интенсивность ($\sim 4\%$) линии O (спектр II, рис. 3), относящейся к позициям Nb_0 , и примерно равное число позиций Nb_0 и Nb_2 в $\text{NbC}_{0,83}$ позволяют считать, что наблюдаемые в спектре II пики связаны, главным образом, с позициями Nb_1 (пики, отвечающие позиции Nb_2 , не наблюдаются в соответствии с квадрупольным эффектом второго порядка).

Выполненный в работах [33, 34] анализ положения пиков в спектрах ЯМР в зависимости от частоты (рис. 3, спектры II и V) показал, что сателлитами могут быть только пики O' , а линией центрального перехода для них служит линия O. Положение остальных пиков изменяется в зависимости от частоты, поэтому они являются не сателлитами, а линиями центрального перехода. Уширение спектров ЯМР на низких частотах указывает на преимущественный вклад квадрупольных взаимодействий в сравнении с магнитными, поэтому положения пиков A, B, A', B' (спектр II) и A, B, A', B', C', D' (спектр V) совпадают с положениями особых точек расщепленных линий центрального перехода (са-

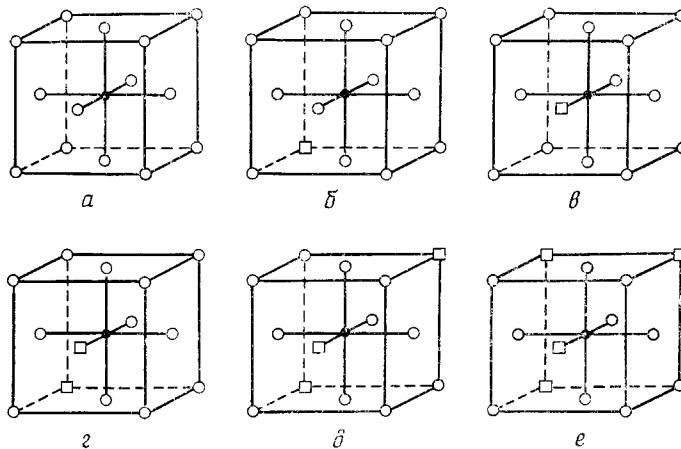


Рис. 4. Наиболее вероятные позиции атома ниобия в карбиде ниobia NbC_y : a — позиция Nb_0^0 , b — позиция Nb_0^1 , c — позиция Nb_1^0 , d — позиция Nb_1^1 , e — позиция Nb_1^2 (\circ — атом углерода, \square — вакансия, \bullet — резонирующий атом ниобия)

теллиты этих линий не наблюдаются в соответствии с квадрупольным эффектом первого порядка).

Асимметричность и большие значения градиента электрического поля приводят к тому, что положения пиков в спектрах ЯМР, полученных на разных частотах, изменяются довольно сложным образом, поэтому в [23, 33, 34] проведен расчет, позволивший выделить в спектрах II , III и V (рис. 3) пики, относящиеся к различным линиям центрального перехода. В результате расчета было показано, что из спектров ЯМР карбida $\text{NbC}_{0,83}$ (рис. 3) помимо линии O можно выделить еще четыре линии центрального перехода. Положения особых точек линий центрального перехода и соответствующие им параметры сверхтонких взаимодействий (частота квадрупольной связи v_Q , параметр асимметрии градиента электрического поля η_{ac} , сдвиг Найта K) приведены в табл. 1.

Для того, чтобы отнести линии в спектрах II и V (рис. 3) к тем или иным позициям атомов ниобия, в [23, 33, 34] был выполнен модельный расчет параметра асимметрии η_{ac} , относительного значения частоты квадрупольной связи $v_Q / |q_c - q_\square|$ (где $|q_c - q_\square|$ — абсолютная величина разности зарядов атома углерода и вакансии, выраженная в единицах заряда электрона) и вероятностей различных позиций атомов ниобия $P_i^{\text{неупоряд}}$ и $P_i^{\text{упоряд}}$ в неупорядоченном и упорядоченном состояниях $\text{NbC}_{0,83}$ соответственно. Результаты расчетов [23, 24] приведены в табл. 1. Большое различие $P_i^{\text{неупоряд}}$ и $P_i^{\text{упоряд}}$ указывает на то, что спектры ЯМР неупорядоченной и упорядоченной фаз должны значительно отличаться друг от друга. Например, для неупорядоченного карбida $\text{NbC}_{0,83}$ наиболее вероятны позиции Nb_0^0 и Nb_0^1 (рис. 4, a) с комплектной первой координационной сферой, тогда как для упорядоченной фазы наиболее вероятна позиция Nb_1^1 (рис. 4, e), а позиций атомов ниобия с комплектной первой координационной сферой вообще не должно быть.

При сопоставлении данных по v_Q и η_{ac} , полученных из модельного расчета и из эксперимента, авторы [23] отдавали предпочтение совпадению рассчитанного и экспериментального значений параметров асимметрии $\eta_{ac}^{\text{расч}}$ и $\eta_{ac}^{\text{эксп}}$. В результате такого сопоставления им удалось найти экспериментальные значения параметров сверхтонких взаимодействий v_Q , η_{ac} и K (табл. 1) для различных позиций атомов ниобия.

Учет окружения атомов ниобия с точностью до трех координационных сфер в [23, 33, 34] позволил объяснить наличие всех пиков в спектрах ЯМР ^{93}Nb карбida $\text{NbC}_{0,83}$. В полностью упорядоченном $\text{NbC}_{0,83}$ возможны только два типа позиций — Nb_1^1 и Nb_1^2 (рис. 4, e , d). Исследование карбидов $\text{NbC}_{0,81}$ и $\text{NbC}_{0,88}$ показало, что характер ближнего поряд-

Таблица 1

Параметры спектров ЯМР ^{93}Nb карбida ниобия $\text{NbC}_{0,83}$ и локальное окружение атомов ниобия [23, 33, 34]

Позиция Nb	Обозна- чение * позиции	Положе- ние ва- кансии **	Результаты модельных расчетов [23]				Особые точки ЯМР- спектра***		Результаты расчетов из спектров ЯМР [33, 31]			
			$v_Q / q_C - q_{\square} $, мГц	$\eta_{ac}^{расч}$	$P_i^{\text{неупоряд}}$	$P_i^{\text{упоряд}}$	$v_0 = 21,5$, мГц	$v_0 = 14,01$, мГц	v_Q , мГц	$\eta_{ac}^{\text{эксп}}$	$ q_C - q_{\square} $	$K, \%$
Nb_0^0	a	—	0	0	0,09	0	0	0	0	—	—	$-0,11 \pm 0,05$
Nb_0^1	b	7	0,2	0	0,13	0	O, O'	O, O'	$0,3 \pm 0,07$	0	1,5	$-0,11 \pm 0,05$
Nb_0^2	—	7; 14	0,4	0	0,01	0	O	O	—	—	—	$-0,11 \pm 0,05$
Nb_0^2	—	7; 8	0,2	1,0	0,04	0	O	O	—	—	—	$-0,11 \pm 0,05$
Nb_0^2	—	7; 9	0,2	1,0	0,04	0	O	O	—	—	—	$-0,11 \pm 0,05$
Nb_1^0	c	1	1,05	0	0,10	0	A, A'	A, A'	$1,9 \pm 0,3$	0	1,8	$-0,25 \pm 0,05$
Nb_1^1	z	1; 7	1,05	0,2	0,07	0,66	A, B'	A, B'	$2,0 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,05$	1,9	$-0,14 \pm 0,05$
Nb_1^2	∂	1; 7; 9	1,05	0,4	0,007	0,33	B, O'	B, C'	$2,1 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,05$	2,0	$0,25 \pm 0,05$
Nb_1^3	e	1; 7; 8; 9	1,05	0,6	0,001	0	B, O'	B, D'	$2,2 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,10$	2,1	$0,50 \pm 0,10$
Nb_2^0	—	1; 4	2,1	0	0,01	0	—	—	—	—	—	—

* По рис. 4.

** По рис. 1.

*** По рис. 3.

ка в них такой же, как и в моноклинной упорядоченной фазе Nb_6C_5 с пространственной группой $C2/m$ [37—40]. Расчет сдвигов Найта показал, что для карбида ниобия, как и для других нестехиометрических соединений, величина K растет при увеличении числа вакансий в окружении атома металла. Различие сдвигов Найта для разных позиций атомов ниобия указывает на неодинаковую заселенность их d -орбиталей в зависимости от ближайшего окружения. В целом результаты работ [23, 33—36] свидетельствуют о том, что характер ближнего порядка в карбиде ниобия, как и в других нестехиометрических соединениях, определяется, в основном, взаимным отталкиванием вакансий в подрешетке неметалла.

2. Исследование ближнего порядка методом диффузного рассеяния

Число работ по изучению ближнего порядка в нестехиометрических соединениях методом диффузного рассеяния невелико. Авторы работ [41—44], используя экспериментальные результаты [45] по интенсивности диффузного рассеяния электронов карбидом ванадия $\text{VC}_{0,75}$, провели расчет параметров ближнего порядка $\alpha(hkl)$ для восьми ближайших координационных сфер подрешетки неметалла; в качестве центра координационных сфер была выбрана вакансия. Результаты определения параметров α , а также количества атомов углерода n_C и вакансий n_{\square} в каждой координационной сфере приведены в табл. 2 (для сравнения эти же величины рассчитаны для упорядоченной фазы V_6C_5 с тригональной сверхструктурой).

Из представленных в табл. 2 данных видно, что характер распределения атомов углерода и вакансий в подрешетке неметалла карбида $\text{VC}_{0,75}$ заметно отличается от статистического: так, например, в первых двух координационных сферах число вакансий гораздо меньше, чем должно быть при случайному распределении. С увеличением радиуса координационной сферы значение α осциллирует, постепенно уменьшаясь по абсолютной величине. Авторы [43, 44] объяснили полученные результаты взаимным отталкиванием вакансий и отметили, что аналогичный характер ближнего порядка должен наблюдаться в карбидах ниобия и tantalа. Вывод о подобии ближнего порядка в нестехиометрических монокарбидах переходных металлов V группы сделан также в [46]. Отметим, что, согласно [46], невозможно получить абсолютно неупорядоченные (без ближнего порядка) образцы VC_y с $y > 0,78$.

Исследование ближнего порядка методом диффузного рассеяния нейтронов карбидами $\text{TiC}_{0,76}$ и $\text{NbC}_{0,73}$ было выполнено в [47]. Распределение интенсивности диффузного рассеяния нейтронов монокристаллами

Таблица 2

Параметры ближнего порядка и распределение атомов углерода и вакансий в карбиде $\text{VC}_{0,75}$, идеальной упорядоченной фазе V_6C_5 и карбидах $\text{NbC}_{0,73}$ и $\text{TiC}_{0,76}$

hkl	N	$\text{VC}_{0,75}$ [43]			V_6C_5 [43]			$\text{NbC}_{0,73}$ [47]			$\text{TiC}_{0,76}$ [47]		
		α	n_C	n_{\square}	α	n_C	n_{\square}	α	n_C	n_{\square}	α	n_C	n_{\square}
110	12	-0,178	10,6	1,4	-0,2	12	0	-0,095	9,6	2,4	-0,005	9,2	2,8
200	6	-0,260	5,7	0,3	-0,2	6	0	-0,275	5,6	0,4	-0,080	4,9	1,1
211	24	0,176	14,8	9,2	0,2	16	8	0,051	16,6	7,4	0,013	18,0	6,0
220	12	0,008	8,9	3,1	0	10	2	0,072	8,1	3,9	0,006	9,1	2,9
310	24	0,041	17,3	6,7	0	20	4	0,044	16,7	7,3	-0,003	18,3	5,7
222	8	-0,171	7,0	1,0	-0,2	8	0	-0,030	6,0	2,0	0,025	5,9	2,1
321	48	-0,070	38,5	9,5	-0,1	44	4	-0,020	35,7	12,3	-0,007	36,7	11,3
400	6	0,143	3,8	2,2	0,2	4	2	0,030	4,2	1,8	0,003	4,5	1,5

Обозначения: N — число узлов в координационной сфере (hkl).

карбидов указанного состава было измерено при комнатной температуре в плоскости (110) обратной решетки в области изменения модуля дифракционного вектора $0,2 \text{ \AA}^{-1} < 2\pi q < 4 \text{ \AA}^{-1}$. Перед измерениями монокристаллы $\text{TiC}_{0,76}$ и $\text{NbC}_{0,73}$ в течение нескольких суток отжигали в вакууме. Полученные величины интенсивности диффузного рассеяния указывают на смещение атомов из позиций идеальной неискаженной решетки. Используя преобразование Фурье, авторы [47] определили параметры ближнего порядка α для восьми ближайших координационных сфер подрешетки неметалла этих карбидов (табл. 2). Из представленных в табл. 2 данных следует, что характер распределения вакансий в $\text{TiC}_{0,76}$ и $\text{NbC}_{0,73}$ в принципе одинаков и как и в VC_y обусловлен взаимным отталкиванием вакансий. Авторы [47] отмечают также, что корреляции в карбиде ниобия распространяются более чем на девять координационных сфер. Результаты работы [47] качественно согласуются с данными, полученными в [46] при исследовании порошков NbC_y методом диффузного рассеяния нейтронов.

Исследование поликристаллических образцов $\text{ZrC}_{0,80}$ и $\text{ThC}_{0,75}$ методом диффузного рассеяния нейтронов [46] позволило определить корреляции в распределении вакансий в трех координационных сферах (с вакансией в центре). Согласно этим данным, незначительное число вакансий (меньше, чем при статистическом распределении) содержит первая координационная сфера, полностью отсутствуют вакансии во второй координационной сфере, а в третьей координационной сфере вакансий заметно больше, чем при случайному распределении ($\alpha_1 = -0,05$; $\alpha_2 = -0,20$; $\alpha_3 = 0,075$).

Метод диффузного рассеяния электронов был использован при изучении ближнего порядка в низших карбидах ванадия и ниobia V_2C и Nb_2C [48]. Близкий и дальний порядок в этих соединениях связан с распределением атомов внедрения в регулярные ряды $\text{C}—\square—\text{C}—\square—\dots$, параллельные оси c . Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин интенсивности диффузного рассеяния позволило авторам [48] установить возможные типы порядка в Nb_2C и V_2C .

В целом из имеющихся в литературе сведений о ближнем порядке в подрешетке неметалла нестехиометрических соединений следует, что сравнительно неплохо корреляции в распределении атомов внедрения и вакансий изучены лишь в соединениях ванадия и ниobia, при этом наиболее подробно исследованы карбиды этих металлов. Характер ближнего порядка в подрешетке неметалла нестехиометрических карбидов обусловлен, в основном, отталкиванием вакансий. В карбидах переходных металлов V группы узлы первых двух координационных сфер (с вакансией в центре) заняты преимущественно атомами углерода, тогда как вакансии находятся, в основном, в третьей координационной сфере — такой характер ближнего порядка соответствует распределению атомов в упорядоченных фазах типа M_6C_5 . В карбидах переходных металлов IV группы характер ближнего порядка связан с тем, что вакансии практически отсутствуют во второй и в значительных количествах содержатся в третьей координационной сфере. Близкий порядок в низших гексагональных карбидах и нитридах типа M_2X обусловлен формированием рядов $\text{X}—\square—\text{X}—\square—\dots$, направленных вдоль оси c .

3. Исследование ближнего порядка методом магнитной восприимчивости

Впервые метод магнитной восприимчивости был использован для анализа распределения атомов в кристалле и определения ближнего порядка в работах [23, 49—51], посвященных исследованию нестехиометрического карбида ниobia NbC_y .

Измерения магнитной восприимчивости χ образцов карбида ниobia различного состава в интервале температур 300—1300 К обнаружили зависимость величины χ от характера термообработки карбида NbC_y ($0,81 \leq y \leq 0,88$). Для образцов, закаленных от температур, заметно пре-

вышающих температуру перехода беспорядок—порядок, и не имеющих сверхструктурных рефлексов на нейтронограммах, наблюдали скачкообразное понижение χ (рис. 5) вплоть до значений, характерных для упорядоченных образцов того же состава, полученных по методике работ [23, 37]. На нейтронограммах, снятых после измерения $\chi(T)$, появляются сверхструктурные рефлексы, свидетельствующие о происходящем во время измерения упорядочении структуры. Оказалось также, что значения χ для образцов, содержащих одновременно неупорядоченную и упорядоченную фазы, и для образцов NbC_y того же состава, содержащих только упорядоченную фазу, одинаковы, т. е. восприимчивость не зависит от содержания упорядоченной фазы. Поскольку формирование дальнего порядка сопровождается образованием ближнего порядка, то отсутствие зависимости χ от содержания упорядоченной фазы и вместе с тем изменение χ при термообработке указывают на то, что магнитная восприимчивость определяется, в основном, образованием именно ближнего, а не дальнего порядка.

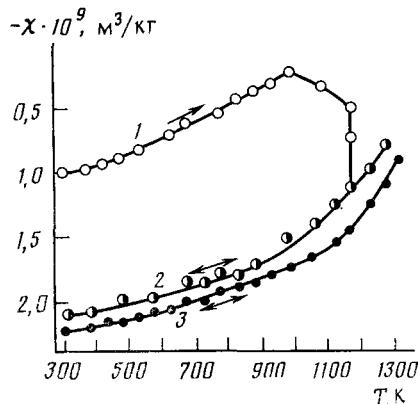


Рис. 5. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость χ карбива ниобия $\text{NbCo}_{0.83}$ (стрелками показано направление изменения температуры): 1 — закаленный неупорядоченный карбид, 2 — упорядоченный в процессе измерения восприимчивости карбид, 3 — отожженный упорядоченный карбид [23, 50]

Представление об определяющем влиянии ближнего порядка на величину магнитной восприимчивости было подтверждено расчетом [23, 49, 50] параметров ближнего порядка из полученных в [23] экспериментальных данных. Суть расчета состояла в следующем. Первоначально в соответствии с методикой [49] из зависимостей $\chi(T)$ образцов NbC_y различного состава в неупорядоченном и упорядоченном состояниях определяли величины $P_i(y)$ — вероятности существования в кристалле NbC_y позиций атомов ниобия с i -й конфигурацией атомов углерода и вакансий, образующих ближайшее окружение атома металла.

Согласно [23, 49, 50], для корректного описания карбида MC_y в области составов $1,0 \geq y \geq 0,80$ достаточно рассмотреть всего лишь четыре позиции: позицию с комплектным окружением атома металла, имеющую вероятность P_0 ; позицию с одной вакансией в октаэдрическом окружении атома металла, имеющую вероятность P_1 ; позиции с двумя несмежными и смежными вакансиями, имеющие вероятности P_2 и P_3 соответственно.

Параметр ближнего порядка α_j в j -й координационной сфере подрешетки неметалла в соответствии с [23] можно определить по формуле:

$$\alpha_j = 1 - P_{\text{C}-\square}^{(j)} / P_{\text{C}-\square}^{\text{бин}}, \quad (4)$$

где $P_{\text{C}-\square}^{(j)}$, $P_{\text{C}-\square}^{\text{бин}}$ — вероятности образования пары $\text{C}-\square$ в исследуемом соединении и в полностью неупорядоченном соединении. Для карбида MC_y биномиальная вероятность равна $\lambda_{\text{C}-\square} P_{\text{C}-\square}^{\text{бин}} = 2y(1-y)$, а действительную вероятность образования пары $\text{C}-\square$ в j -й координационной сфере можно найти, зная вероятности $P_i(y)$, по формуле:

$$\lambda_{\text{C}-\square} P_{\text{C}-\square}^{(j)} = \sum_i n_i^{(j)} \lambda_i P_i(y), \quad (5)$$

где $n_i^{(j)}$ — относительная доля пар С—□ в j -й координационной сфере позиции атома металла с i -й конфигурацией; $\lambda_{\text{C}-\square} = 2$ — мультиплетность пары С—□; λ_i — мультиплетность i -й конфигурации ближайшего окружения атома металла атомами углерода и вакансиями (под мультиплетностью некоторой группы атомов понимается число ее эквивалентных конфигураций, которые совмещаются друг с другом с помощью преобразований симметрии). При рассмотрении четырех указанных выше позиций атома металла $\lambda_{\text{C}-\square} P_{\text{C}-\square}^{(1)} = \lambda_1 P_1(y)/3 + 2\lambda_2 P_2(y)/3 + \lambda_3 P_3(y)/2$ и $\lambda_{\text{C}-\square} P_{\text{C}-\square}^{(2)} = \lambda_1 P_1(y)/3 + 2\lambda_3 P_3(y)/3$. Как показал расчет, для образцов NbC_y в неупорядоченном состоянии значения α_1 и α_2 близки к нулю, тогда как для отожженных образцов значения α_1 и α_2 отрицательны и заметно отличаются от нуля: например, для отожженных карбидов NbC_{0,88}, NbC_{0,83} и NbC_{0,81} параметры α_1 и α_2 равны $-0,064$ и $-0,040$; $-0,132$ и $-0,126$; $-0,153$ и $-0,137$ соответственно. Отрицательная величина α_1 и α_2 указывает на взаимное отталкивание одноименных частиц, которое определяет характер ближнего порядка в подрешетке неметалла карбида ниобия.

Метод магнитной восприимчивости был использован также в работе [52] при исследовании упорядочения в нестехиометрическом карбиде тантала TaC_y. Температурные зависимости $\chi(T)$ для образцов карбида тантала в неупорядоченном и упорядоченном состояниях были аналогичны зависимостям, полученным в [23, 50] для карбида ниобия. Экспериментальные данные по измерению магнитной восприимчивости карбида тантала были использованы в [52] для расчета параметров ближнего порядка. Согласно результатам расчета параметры в первой и второй координационных сферах подрешетки неметалла упорядоченного карбида тантала отличаются от нуля: $\alpha_1 = -0,086$ и $\alpha_2 = -0,054$ для TaC_{0,83}; $\alpha_1 = -0,076$ и $\alpha_2 = -0,020$ для TaC_{0,85}.

Для идеальных упорядоченных фаз типа M₆C₅(MC_{0,83}) $\alpha_1 = \alpha_2 = -0,20$ [49], что хорошо согласуется с полученными для TaC_{0,83} значениями. Некоторое отличие рассчитанных из магнитной восприимчивости величин α_1 и α_2 от предельно возможных значений этих параметров указывает на то, что в образцах карбидов ниобия и тантала, исследованных в [49–52], не было достигнуто полного упорядочения.

В целом результаты исследования ближнего порядка в карбидах ниобия и тантала методом магнитной восприимчивости [23, 49–52] хорошо согласуются между собой, а также с данными ЯМР-исследований ближнего порядка в нестехиометрических карбидах переходных металлов V группы.

III. БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В КАРБИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

В обсуждавшихся работах ближний порядок исследовался в неметаллической подрешетке нестехиометрических соединений. Значительный теоретический и практический интерес представляют результаты изучения атомного распределения в металлической подрешетке твердых растворов нестехиометрических соединений различных переходных металлов.

Метод диффузного рассеяния рентгеновских лучей неоднократно использовался при исследовании ближнего порядка в металлической подрешетке твердых растворов, образованных близкими к стехиометрическим карбидами переходных металлов. По мнению авторов работы [53], наиболее существенными результатами исследований ближнего порядка в твердых растворах M'С—M²С являются установление самого факта нехаотического распределения атомов металлов по узлам металлической подрешетки и обнаружение влияния углерода на характер корреляций в расположении атомов металлов.

Первые исследования локального распределения атомов в металлической подрешетке твердых растворов NbC—TaC и ZrC—HfC эквимолярного состава были приведены в работах [54–56]. Отсутствие вакан-

Таблица 3

Параметры ближнего порядка в металлической подрешетке карбидных твердых растворов и в сплавах

Состав	T, K	Параметры ближнего порядка			Ссылки
		α_1	α_2	α_3	
Nb _{0,5} Ta _{0,5} C *	2000	0,058	0,025	≤ 0	[54]
Nb _{0,5} Ta _{0,5} C *	1800	0,089	0,049	≤ 0	[54]
Nb _{0,5} Ta _{0,5} C *	1500	0,120	0,071	≤ 0	[54]
Nb _{0,5} Ta _{0,5} C + 1 мол. % WC *	1800	0,11	0,10	0,02	[56]
Nb _{0,5} Ta _{0,5} C + 1 мол. % WC *	1500	0,14	0,13	0,04	[56]
Nb _{0,5} Ta _{0,5}	1600	0,13	0,09	0,02	[57]
Nb _{0,5} Ta _{0,5} *	1400	0,16	0,08	-0,04	[57]
Zr _{0,5} Hf _{0,5} C	2200	0,06	>0	≤ 0	[55]
Zr _{0,5} Hf _{0,5} C	1800	0,09	>0	≤ 0	[55]
Nb _{0,5} Ti _{0,5} C	2200	-0,06	—	—	[53,58,59]
Nb _{0,75} Ti _{0,25}	1500	0,066	0,103	—	[60]
Nb _{0,5} Ti _{0,5}	1500	0,063	0,047	—	[60]
Nb _{0,25} Ti _{0,75}	1500	0,091	0,017	—	[60]
Ti _{0,5} Ta _{0,5} C	2200	-0,06	—	—	[53,58,59]
Ti _{0,5} Ta _{0,5}	1500	0,19	—	—	[53,58,59]
Ti _{0,5} Zr _{0,5} C	—	0,07	—	—	[53]
Ti _{0,6} Hf _{0,4} C	—	0,03	—	—	[53]
V _{0,5} Nb _{0,5} C	2100	0,04	—	—	[53,58,59]
V _{0,64} Nb _{0,36}	—	-0,23	—	—	[53,58,59]
V _{0,5} W _{0,5} C	2100	0,03	—	—	[53,58,59]
V _{0,65} W _{0,35}	—	-0,40	—	—	[53,58,59]
Ti _{0,5} W _{0,5} C	2200	-0,06	—	—	[53,58,59]
Ti _{0,61} W _{0,39} C _{0,98}	2400	-0,09	0,03	0	[63]
Ti _{0,77} W _{0,23} C _{0,98}	2400	-0,07	0	0	[63]
Ti _{0,84} W _{0,16} C _{0,98}	2400	-0,06	0,02	0,01	[63]
Ti _{0,91} W _{0,09} C _{0,98}	2400	-0,05	-0,02	-0,02	[63]
Ti _{0,58} W _{0,42} C _{0,94}	2400	-0,06	0,04	0	[63]
Ti _{0,58} W _{0,42} C _{0,86}	2400	0,05	0,16	0,04	[63]
Ti _{0,59} W _{0,41} C _{0,78}	2400	0,07	0,45	0,03	[63]

* Вид термообработки образцов — отжиг; в остальных случаях — закалка.

сий в подрешетке углерода и близость атомных радиусов взаимозамещаемых металлов (Nb и Ta, Zr и Hf) позволили предположить отсутствие статических искажений в решетке твердого раствора. Параметры ближнего порядка для трех ближайших координационных сфер были вычислены из результатов измерения интенсивности диффузного рассеяния. Для первой и второй координационных сфер величины параметров ближнего порядка оказались положительными, при этом α_1 и α_2 возрастили с понижением температуры закалки или отжига (табл. 3). Положительные значения α_1 и α_2 свидетельствуют о том, что в первой и второй координационных сферах атомов металла данного сорта содержание атомов металла этого же сорта больше, чем при статистическом распределении, т. е. имеется ближний порядок типа ближнего расслоения. Ближнее расслоение наблюдается и в сплавах Nb-Ta [57].

Параметр ближнего порядка α_3 для третьей координационной сферы отрицателен и близок к нулю, поэтому можно считать, что корреляции в расположении атомов в металлической подрешетке распространяются лишь на две координационные сферы. Дополнительный отжиг образцов твердых растворов, а также введение в них 1 мол. % WC привели к увеличению корреляций во взаимном расположении атомов металлов [54—56].

В [58, 59] диффузное рассеяние изучали на твердых растворах эквимолярного состава $TiC-NbC$, $TiC-TaC$, $TiC-WC$, $VC-NbC$, $VC-WC$ и сплавах $Ti-Ta$ эквиатомного состава, $V-Nb$ (36 ат.% Nb) и $V-W$ (35 ат.% W). Параметр ближнего порядка α_1 положителен для сплавов $Ti-Ta$ и отрицателен для сплавов $V-Nb$ и $V-W$. Для всех исследованных карбидных твердых растворов, за исключением $VC-WC$, $\alpha_1 < 0$, тогда как для $VC-WC$ $\alpha_1 > 0$. Сопоставление значений α_1 в карбидных твердых растворах и в соответствующих им металлических сплавах показывает, что в твердых растворах $TiC-NbC$, $VC-WC$, $TiC-TaC$ знак α_1 меняется на противоположный в сравнении со сплавами $Ti-Nb$ [60], $V-W$ и $Ti-Ta$ (табл. 3).

Ближний порядок в твердых растворах $TiC-WC$ был исследован в [61–63]. Измерения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей проводили на образцах различного состава, подвергнутых термообработке в нескольких отличающихся режимах (спекание при разных температурах, закалка, постепенное охлаждение с печью и т. д.). Согласно полученным результатам, во всех образцах твердых растворов $TiC-WC$ с комплектной подрешеткой углерода $\alpha_1 < 0$, а для второй и третьей координационных сфер параметры α_2 и α_3 близки к нулю (табл. 3). Это означает, что корреляции в расположении атомов титана и вольфрама реализуются на небольших расстояниях в пределах одной-трех координационных сфер. Во всех случаях дополнительный отжиг образцов приводил к увеличению абсолютной величины параметров ближнего порядка. Состояния с близким к статистическому распределением атомов металла зафиксировано не было.

Увеличение содержания вольфрама в твердых растворах $TiC-WC$ сопровождается ростом степени ближнего порядка в первой координационной сфере. Весьма заметно на характер распределения атомов металла влияет содержание углерода. При отклонении содержания углерода от стехиометрического параметры ближнего порядка для трех ближайших координационных сфер становятся положительными (табл. 3). Вместе с тем характер диффузного рассеяния рентгеновских лучей нестехиометрическими твердыми растворами позволяет предположить наличие в их структуре двух типов ближнего порядка: с $\alpha_1 < 0$ и $\alpha_1 > 0$. В связи с этим авторы [61–63] предположили, что в нестехиометрическом твердом растворе $Ti_xW_{1-x}C_y$ паряду с образованием сегregationий атомов металла одного элемента сохраняются области ближнего порядка со структурой, типичной для стехиометрического твердого раствора.

IV. ЛОКАЛЬНЫЕ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ

В неупорядоченном состоянии нестехиометрические соединения характеризуются случайным распределением атомов внедрения и вакансий по узлам подрешетки неметалла и поэтому не обладают трансляционной симметрией кристалла стехиометрического состава. Однако такое случайное распределение означает, что вероятности заполнения узлов подрешетки неметалла являются равными, вследствие чего все эти узлы кристаллографически эквивалентны. Иначе говоря, в неупорядоченных нестехиометрических соединениях имеется трансляционная симметрия некоторой решетки вероятностей заполнения узлов.

Большинство нестехиометрических соединений с широкими областями гомогенности имеет высокосимметричную структуру типа $NaCl$, сохраняющуюся при неупорядоченном распределении атомов внедрения и вакансий. Результатом неупорядоченного распределения является несохранение симметрии локального окружения каждого атома. В свою очередь, искажение локальной симметрии приводит к появлению статических смещений как атомов металла, так и атомов внедрения. Под статическими смещениями понимают отклонения атомов от положений, соответствующих идеальной базисной структуре соединения, т. е. некоторую величину $u_n = R_n - r_n$, где R_n , r_n — радиус-векторы, определяющие положение атома n в реальной и идеальной решетках соответственно.

В отличие от динамических смещений, обусловленных тепловыми колебаниями атомов, статические смещения являются следствием различия в энергиях связей между соседними атомами.

Кубическая симметрия неупорядоченных нестехиометрических соединений разрешает только сферически симметричное распределение статических смещений атомов, так как иначе нарушалась бы кристаллографическая эквивалентность различных узлов кристалла. В неупорядоченных нестехиометрических соединениях симметричное распределение статических смещений обеспечивается случайным распределением вакансий. Учитывая радиальное распределение статических смещений и используя аналогию с динамическими смещениями, можно перейти к рассмотрению средисквадратичных статических смещений.

При упорядочении происходит понижение симметрии кристалла, которое сопровождается изменением симметрии локального окружения атомов (отметим, что для стехиометрического состава упорядоченной фазы симметрия локального окружения совпадает с симметрией кристалла). Поскольку в упорядоченном состоянии симметрия локального окружения не является кубической, то при упорядочении обязательно возникают статические смещения атомов. Величина статических смещений в неупорядоченном и упорядоченном состояниях кристалла различна, так как локальные окружения атомов в этих состояниях не совпадают.

Определение величины и направления статических смещений для каждого атома в нестехиометрических соединениях с различным структурным состоянием дает возможность найти положения равновесия, т. е. более точно и полно определить кристаллическую структуру. Сравнение величин статических смещений, соответствующих разным структурным состояниям, позволяет также выяснить возможные механизмы фазового перехода типа порядок—беспорядок, проанализировать характер изменения межчастичных взаимодействий в кристалле при упорядочении.

Основными методами определения смещений атомов являются дифракция рентгеновских лучей и тепловых нейтронов. Между этими методами нет принципиальных различий, поскольку упругое рассеяние нейтронов на ядрах атомов и рассеяние рентгеновских лучей на статических несовершенствах кристалла описываются, по существу, одинаковыми формулами и могут рассматриваться в рамках единой теории [64, 65]. Вместе с тем различные параметров теории может приводить к весьма существенным преимуществам методического характера.

Как известно, амплитуды рассеяния рентгеновских лучей отдельными атомами определяются числом электронов в них и монотонно растут с увеличением порядкового номера элемента в периодической системе, тогда как амплитуды рассеяния нейтронов ядрами разных атомов изменяются нерегулярно. Применительно к нестехиометрическим соединениям типа карбидов и нитридов переходных металлов это означает, что при рассеянии рентгеновских лучей основной вклад в интенсивность дифракционных пиков будут вносить атомы переходных металлов, поэтому при использовании для определения смещения метода рентгенографии информация о подрешетке неметалла практически теряется. В нейтронографическом методе амплитуды атомного рассеяния нейтронов различными компонентами нестехиометрических соединений сравнимы по величине (например, для циркония, гафния, ниобия, tantalа, углерода и азота амплитуды рассеяния нейтронов равны $0,71 \cdot 10^{-12}$; $0,78 \cdot 10^{-12}$; $0,71 \cdot 10^{-12}$; $0,70 \cdot 10^{-12}$; $0,665 \cdot 10^{-12}$ и $0,94 \cdot 10^{-12}$ см соответственно [66]). Поэтому при использовании дифракции тепловых нейтронов вклад в интенсивность наблюдаемых рефлексов вносят как атомы металла, так и атомы неметалла. Следует отметить, что нейтронографический метод определения смещений вообще более точен, чем рентгенографический, так как амплитуда рассеяния нейтронов не зависит от угла рассеяния, не требуется вводить поправку на экстинцию; кроме того, поглощение нейтронов веществом значительно меньше, чем поглощение рентгеновских лучей. Таким образом, при исследовании нестехиометрических со-

единений переходных металлов нейтронографический метод определения смещений является предпочтительным.

Ослабление интенсивности дифракционных линий вызывается как динамическими (тепловыми), так и статическими смещениями атомов из узлов идеальной кристаллической решетки, причем в отсутствие упорядочения оба эти явления вызывают ослабление интенсивности по одному закону [64, 67]. Действительно, наличие динамических смещений приводит к зависимости положения атомов от времени, но, поскольку частота рассеиваемого излучения на несколько порядков больше частоты тепловых колебаний атомов, то можно считать, что рассеяние происходит на неподвижных атомах, занимающих некоторые мгновенные положения. Отсюда следует, что для дифракционного эксперимента нет принципиальных различий между динамическими и статическими смещениями; необходимо лишь учитывать их наложение, в результате чего интенсивность спектра будет зависеть от суммы их среднеквадратичных значений:

$$\langle U_{\Sigma}^2 \rangle = \langle U_{\text{ст}}^2 \rangle + \langle U_{\text{дин}}^2 \rangle. \quad (6)$$

Выделение динамических смещений из суммарных возможно, например, при использовании температурной зависимости интенсивностей дифракционных линий.

В настоящее время статические смещения определены лишь для нескольких карбидов и нитридов переходных металлов; при этом почти все исследования проводили только с соединениями в неупорядоченном состоянии.

В работе [68] методом дифракции рентгеновского излучения были определены смещения $\langle U_{\Sigma}^2 \rangle$ атомного комплекса MX_y в областях гомогенности карбидов титана, циркония и гафния. Съемку проводили при комнатной температуре, когда, по мнению авторов, тепловые колебания атомов малы и динамическими смещениями можно пренебречь. Поэтому авторы [68] полагали, что $\langle U_{\Sigma}^2 \rangle \approx \langle U_{\text{ст}}^2 \rangle$. С ростом дефектности подрешетки углерода заметно увеличивались статические искажения решетки (табл. 4). Наибольшие статические смещения наблюдаются для карбида титана; при переходе к карбидам циркония и гафния величина смещений уменьшается. Сопоставление характера изменения периодов кристаллической решетки и смещений в зависимости от состава карбидов позволило сделать вывод о том, что более резкое изменение периода кристаллической решетки при изменении состава сопровождается большей величиной статических искажений.

Метод дифракции нейтронов был применен в [69] для определения статических смещений в карбидах титана, циркония, ванадия, ниобия и tantalа. Эффективные среднеквадратичные смещения находили из экспериментальных данных по интенсивности дифракционных отражений. Для близких к стехиометрии карбидов MC статические искажения должны быть малы, так как решетка практически компактна: поэтому для стехиометрических составов $\langle U_{\Sigma}^2 \rangle = \langle U_{\text{дин}}^2 \rangle$. В пользу этого утверждения свидетельствует хорошее согласие полученных значений $\langle U_{\Sigma}^2 \rangle$ с величинами $\langle U_{\text{дин}}^2 \rangle$, рассчитанными в [70] из упругих постоянных в дебаевском приближении ($\langle U_{\text{дин}}^2 \rangle^{1/2}$ равно 0,081 Å для TiC , 0,069 Å для ZrC , 0,072 Å для NbC). Исходя из предположения о слабой зависимости температуры Дебая от состава карбидов, авторы [69] полагают, что динамические искажения решетки при уменьшении содержания углерода изменяются незначительно и в первом приближении их зависимостью от состава карбида MC_y можно пренебречь. Это позволяет рассчитать статические смещения по формуле:

$$\langle U_{\text{ст} MC_y}^2 \rangle = \langle U_{\Sigma MC_y}^2 \rangle - \langle U_{\text{дин} MC}^2 \rangle = \langle U_{\Sigma MC_y}^2 \rangle - \langle U_{\Sigma MC}^2 \rangle. \quad (7)$$

Полученные в [69] значения смещений для карбида титана оказались заметно меньше величин, определенных в [68] рентгеновским методом;

Таблица 4

Среднеквадратичные смещения (\AA) в нестехиометрических соединениях $M\text{X}_y$
переходных металлов

Состав	$\langle U_{\Sigma \text{MX}_y}^2 \rangle^{1/2}$	$\langle U_{\text{ст MX}_y}^2 \rangle^{1/2}$	$\langle U_{\Sigma M}^2 \rangle^{1/2}$	$\langle U_{\Sigma X}^2 \rangle^{1/2}$	Ссылки
TiC _{0,82}	—	0,160	—	—	[68]
TiC _{0,66}	—	0,184	—	—	[68]
TiC _{0,50}	—	0,199	—	—	[68]
TiC _{0,96}	0,084	—	—	—	[69]
TiC _{0,86}	0,104	0,065	—	—	[69]
TiC _{0,81}	0,119	0,087	—	—	[69]
TiC _{0,65}	0,142	0,118	—	—	[69]
TiC _{0,96}	0,103	—	0,084	0,109	[74]
ZrC _{0,80}	—	0,066	—	—	[68]
ZrC _{0,70}	—	0,120	—	—	[68]
ZrC _{0,60}	—	0,138	—	—	[68]
ZrC _{0,97}	0,075	—	—	—	[69]
ZrC _{0,93}	0,101	0,067	—	—	[69]
ZrC _{0,87}	0,110	0,080	—	—	[69]
ZrC _{0,67}	0,142	0,120	—	—	[69]
ZrC _{0,63}	0,147	0,126	—	—	[69]
HfC _{0,90}	—	0,080	—	—	[68]
HfC _{0,70}	—	0,091	—	—	[68]
HfC _{0,60}	—	0,095	—	—	[68]
VC _{0,845}	0,096	0,045	—	—	[69]
VC _{0,814}	0,106	0,063	—	—	[69]
NbC _{1,0}	0,081	—	—	—	[69]
TaC _{1,0}	0,091	—	—	—	[69]
TiN _{0,98}	0,089	—	0,078	0,100	[71]
TiN _{0,98}	0,105	—	0,081	0,096	[74]
ZrN _{1,0}	0,085	—	0,061	0,112	[71]
HfN _{0,98}	0,081	—	0,049	0,126	[71]
TiC _{0,48} N _{0,51}	0,107	—	—	—	[74]

для карбида циркония результаты работ [68, 69] согласуются лучше (табл. 4).

В работе [71] нейтронографический метод был использован для определения среднеквадратичных смещений атомного комплекса MN, атомов металла и азота — $\langle U_{\Sigma \text{MN}}^2 \rangle$, $\langle U_{\Sigma \text{M}}^2 \rangle$ и $\langle U_{\Sigma \text{N}}^2 \rangle$ — в близких к стехиометрическим нитридах TiN_{0,98}, ZrN_{1,00} и HfN_{0,98} (табл. 4). Результаты для нитридов титана и циркония неплохо согласуются с расчетными данными [72], полученными исходя из упругих постоянных в дебаевском приближении ($\langle U_{\text{дин}}^2 \rangle^{1/2}$ составляет 0,083 Å для TiN и 0,080 Å для ZrN).

Величины и направления относительных статических смещений атомов в карбидах ZrC_{0,64} [46], TiC_{0,78} и NbC_{0,73} [47] были определены методом диффузного рассеяния нейтронов. В ZrC_{0,64} атомы циркония смещены от вакансий на 0,04 Å. В карбидах титана и ниobia также наблюдается смещение атомов металла от вакансии к атому углерода на 0,030 и 0,033 Å соответственно, тогда как атомы углерода удаляются друг от друга (в первой координационной сфере подрешетки неметалла расстояние между соседними атомами углерода увеличилось на 0,011 Å в TiC_{0,78} и на 0,006 Å в NbC_{0,73}).

Локальные смещения атомов, расположенных вокруг углеродной вакансии в NbC_y (при $0,05 \leq y \leq 0,12$), были определены в [73] при рентгеновском исследовании монокристаллов. Для разделения динамических и статических смещений были получены рентгеновские спектры NbC_{0,88} и NbC_{0,93} при 299 и 479 K. Это позволило найти средний для ука-

занного интервала температур тепловой фактор Дебая—Валлера, равный $2M = \ln(I_{479}/I_{299})$. Величина динамических смещений $\langle U_{\text{дин}}^2 \rangle$, по данным [73], уменьшается с ростом числа вакансий в подрешетке углерода NbC_y , и может быть описана линейной зависимостью

$$\langle U_{\text{дин}}^2 \rangle = 0,0027 - 0,005(1 - y), \text{ \AA}^2. \quad (8)$$

Поскольку дифракция рентгеновских лучей позволяет получить информацию только о подрешетке металла, авторы работы [73] предположили, что вакансия окружена шестью атомами ниобия в первой и восемью атомами ниобия во второй координационных сферах, тогда как смещения атомов металла в следующих координационных сферах и смещения атомов углерода не приводят к изменению рентгенограмм. Предполагалось также, что вакансии расположены друг от друга достаточно далеко, поэтому на положение атомов ниобия влияет только одна вакансия. Необходимо отметить, что это предположение справедливо лишь для близких к стехиометрическим составов карбида ниобия, а для образца $\text{NbC}_{0,88}$, исследованного в [73], практически не выполняется.

Величина статических смещений атомов ниобия для первой и второй координационных сфер вакансии составила $\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle_1 = 0,125 \text{ \AA}$ и $\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle_2 = -0,009 \text{ \AA}^2$ соответственно [73]. Были найдены также направления смещений: атомы ниобия в первой координационной сфере смещаются от вакансии, а во второй — приближаются к вакансии. Хотя смещения атомов ниобия во второй координационной сфере значительно меньше смещений в первой координационной сфере, авторы [73] полагают, что смещения $\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle_2$ компенсируют смещения в первой координационной сфере и приводят к уменьшению периода решетки карбида ниобия при увеличении концентрации вакансий. Такая интерпретация экспериментальных данных вызывает сомнение, поскольку в обсуждаемой работе не определены координаты атомов углерода и отсутствует полная информация о положении атомов ниобия, т. е. практически нет сведений о периоде кристаллической решетки.

Нейтронографическое определение смещений $\langle U_{\Sigma M X_y}^2 \rangle$, $\langle U_{\Sigma M}^2 \rangle$ и $\langle U_{\Sigma X}^2 \rangle$ в карбиде титана $\text{TiC}_{0,96}$, нитриде титана $\text{TiN}_{0,98}$ и карбонитриде $\text{TiC}_{0,44}\text{N}_{0,51}$ было выполнено в работе [74]. В статье приведены значения величины $B = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle / 3$, исходя из которой нами рассчитаны величины среднеквадратичных смещений $\langle U^2 \rangle$ (табл. 4). Величины смещений для карбида и нитрида титана хорошо согласуются с данными [69, 71], которые получены также из нейтронографического эксперимента. При исследовании карбида титана авторы [74] не обнаружили каких-либо отклонений интенсивности дифракционных отражений от рассчитанных на основе модели случайных смещений атомов из позиций идеальной решетки.

Подробное исследование смещений атомов в области гомогенности неупорядоченного карбида NbC_y (при $0,75 \leq y \leq 1,00$) было выполнено в [23, 75, 76] методом нейтронографии. Наличие структурных вакансий в нестехиометрическом карбиде ниобия вызывает искажение симметрии локального окружения узлов кристаллической решетки и неизбежно приводит к появлению статических смещений как атомов металлической матрицы, так и атомов углерода. При использовании специальной термообработки [23], обеспечивающей статистическое распределение структурных вакансий по кристаллической решетке карбида, симметрия последней остается такой же, как у решетки бездефектного карбида $\text{NbC}_{1,00}$, т. е. неупорядоченный нестехиометрический карбид NbC_y имеет некоторую «среднюю» высокосимметричную решетку, параметры которой изменяются в зависимости от состава. В этом случае статические искажения можно представить через среднеквадратичные статические смещения атомов, отсчитанные от узлов такой «средней» решетки.

С применением метода рентгенографии [23] установлено, что концентрационная зависимость параметра кубической элементарной ячей-

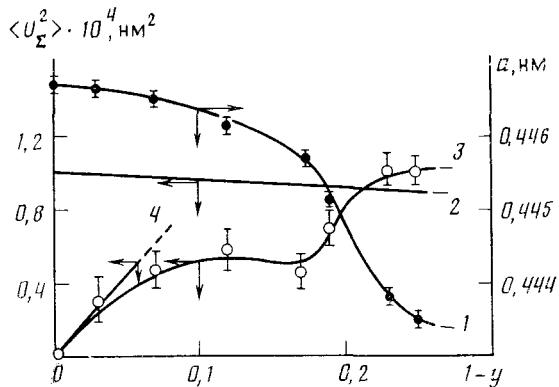


Рис. 6. Зависимость параметра кристаллической решетки (1), динамических (2) и статических (3) среднеквадратичных смещений атомов в неупорядоченном карбиде ниобия NbC_y и аппроксимация статических смещений (4) формулой (11) в области малых концентраций вакансий [76]

ки неупорядоченного карбида NbC_y ($0,75 \leq y \leq 1,00$) имеет существенно нелинейный характер с точкой перегиба в области состава $\text{NbC}_{0.83}$ (рис. 6, кривая 1).

Для определения среднеквадратичных статических и динамических смещений атомов в [75, 76] был использован метод нейтронографии. Амплитуды рассеяния нейтронов атомами ниобия и углерода близки по величине, и в этом случае влияние неупорядоченных смещений атомов на дифракционные эффекты можно учесть с помощью усредненного по атомам разных элементов фактора Дебая—Валлера [64, 65, 77]. В первом приближении величину M в факторе Дебая—Валлера можно рассматривать как линейную функцию смещений $\langle U_z^2 \rangle$ [77]:

$$M = 2\pi^2 q^2 \langle U_z^2 \rangle / 3, \quad (9)$$

где $q = |\mathbf{q}| = 2 \sin[\theta(hkl)]/\lambda$ — длина вектора обратной решетки.

Однако измерение интенсивности дифракционных пиков на нейтронограммах образцов неупорядоченного NbC_y и построение зависимостей $M = f(q^2)$ обнаружило их нелинейный характер в области больших значений q^2 [75, 76], причем отклонение от линейности происходит в сторону увеличения M для всех исследованных образцов карбида ниобия. Учитывая, что отклонение зависимости $M = f(q^2)$ от линейной свойственно и стехиометрическому карбиду ниобия, наблюдаемые отклонения авторы [75, 76] объяснили ангармоничностью динамических колебаний атомов в карбиде ниобия. Такой вывод согласуется с результатами исследования теплоемкости неупорядоченного карбида ниобия в работах [78, 79], где было отмечено наличие заметных ангармонических эффектов при $T \approx 300$ К.

Для разделения вкладов динамических и статических смещений атомов в $\langle U_z^2 \rangle$ авторы [75, 76] использовали концентрационную зависимость динамических смещений атомов ниобия и углерода в NbC_y , найденную ими из данных по низкотемпературной теплоемкости

$$\langle U_{\text{дин}}^2 \rangle = [0,010 - 0,004(1-y)] \cdot 10^{-2}, \text{ нм}^2, \quad (10)$$

которая свидетельствует о больших, чем в [73], значениях динамических смещений. Согласно (10), с ростом концентрации структурных вакансий в карбиде ниобия величина динамических смещений понижается (рис. 6, кривая 2). Это можно объяснить изменением вклада смещений атомов углерода вследствие уменьшения содержания углерода при отклонении состава карбида ниобия от стехиометрии.

Данные о полных среднеквадратичных смещениях атомов $\langle U_z^2 \rangle$ в NbC_y и концентрационную зависимость (10) динамических смещений использовали для определения зависимости среднеквадратичных стати-

ческих смещений $\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle$ от состава карбида ниобия (рис. 6, кривая 3). Видно, что величина статических смещений растет при отклонении состава карбида ниобия от стехиометрического; при этом для образца NbC_{0,83} наблюдается локальный минимум. Появление этого минимума связано, по-видимому, с наличием ближнего порядка в расположении атомов углерода и вакансий, устранив который авторам [75, 76] не удалось даже с помощью закалки образцов. Следует отметить, что область составов, в которой наблюдается минимум $\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle$, соответствует области, в которой, по данным [23, 37], при длительном отжиге образуется упорядоченная моноклинная фаза Nb₆C₅.

Согласно [65], в области малых концентраций дефектов и при отсутствии корреляций во взаимном расположении атомов зависимость величины среднеквадратичных статических смещений от концентрации дефектов c , вызывающих статические смещения, имеет вид:

$$\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle = c(1 - c) a^2 M_0 / 2\pi^2. \quad (11)$$

Здесь $M_0 = R^{-1} (dV/Vdc)^2$, где R^{-1} — коэффициент пропорциональности, a — период элементарной ячейки, V — объем элементарной ячейки.

В NbC_y дефектами, вызывающими статические искажения, являются структурные вакансы, поэтому $c = (1 - y)/2$. В [76] показано, что уравнение (11) хорошо аппроксимирует экспериментально наблюдаемые статические смещения только в области составов $0,97 < y < 1,00$ (рис. 6, кривая 4). Величина R^{-1} , определенная для этой области составов, оказалась примерно на два порядка выше рассчитанной в [65] для сплавов внедрения непереходных металлов. Это свидетельствует о больших, в сравнении со сплавами, статических смещениях атомов и преобладании сильных локализованных взаимодействий в карбиде ниобия. Из рис. 6 следует также, что при больших концентрациях дефектов теоретические значения смещений становятся значительно больше экспериментальных. Это связано, по-видимому, с тем, что в [65] при выводе формулы (11) не учитывалось перекрывание возмущений, создаваемых точечными дефектами. Такое перекрывание возникает в NbC_y при сильном отклонении от стехиометрии и оно обязательно должно приводить к уменьшению скорости роста статических смещений по мере увеличения концентраций вакансий.

* * *

Из представленного материала следует, что в последние десять-пятнадцать лет интенсивно развивались работы по изучению локального распределения атомов в нестехиометрических соединениях переходных металлов. Результаты исследования структуры нестехиометрических соединений и их твердых растворов дифракционными, резонансными и другими экспериментальными методами показывают, что наличие ближнего порядка во взаимном расположении атомов является весьма распространенным явлением среди этих веществ, тогда как ранее предполагалось полностью статистическое распределение атомов внедрения в нестехиометрических соединениях. Особенно успешным для изучения ближнего порядка оказалось применение метода ЯМР, обладающего высокой чувствительностью к небольшим изменениям симметрии локального окружения атомов, на которых наблюдается резонанс. Необходимо отметить также исследования ближнего порядка в нестехиометрических соединениях методом магнитной восприимчивости, который ранее для этой цели не применялся.

Анализ экспериментальных данных показывает, что характер ближнего порядка в нестехиометрических соединениях обусловлен, в основном, взаимным отталкиванием вакансий или одноименных атомов. Об этом свидетельствует отрицательная величина параметров ближнего порядка для ближайших координационных сфер подрешетки неметалла.

Исследования ближнего порядка в подрешетке металла карбидных твердых растворов обнаружили наличие корреляций во взаимном расположении атомов металлов, а также влияние содержания углерода не только на величину, но и на знак параметра ближнего порядка для первой координационной сферы.

Несохранение симметрии локального окружения атомов в нестехиометрических соединениях приводит к появлению статических смещений как атомов металла, так и атомов внедрения. Величина и направление статических смещений различны для соединений в неупорядоченном и упорядоченном состояниях. Сравнение смещений, соответствующих разным структурным состояниям соединения, позволяет анализировать характер межчастичных взаимодействий. Однако до настоящего времени экспериментальные работы в этом направлении ограничены исследованиями только неупорядоченных нестехиометрических соединений.

Таким образом, в последние десятилетия начато экспериментальное изучение локального распределения атомов в нестехиометрических соединениях, однако задача исследования ближнего порядка в них далеко не решена. Прежде всего это относится к упорядоченным фазам нестехиометрических соединений, а также нестехиометрическим соединениям, синтезированным в термобарических условиях, т. е. при одновременном приложении высоких давлений и температуры. Получение упорядоченных фаз путем перераспределения атомов в решетке и термобарический синтез нестехиометрических соединений, связанный с заполнением структурных вакансий атомами, являются новыми многообещающими методами направленного синтеза веществ с заданными свойствами. Исследования ближнего порядка и смещений атомов помогут выяснить механизмы происходящих в нестехиометрических соединениях превращений, характер межатомных взаимодействий, влияние ближнего порядка на свойства этих соединений. Основными экспериментальными методами, которые следует возможно шире применять при изучении явлений ближнего порядка в нестехиометрических соединениях, являются высокочувствительная импульсная ЯМР-спектроскопия, диффузное рассеяние рентгеновских лучей, нейtronов и электронов, структурная нейтронография.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдшмидт Х. Д. Силавы внедрения. М.: Мир, 1971. Т. 1, 2. 886 с.
2. Хачатуров А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
3. Гусев А. И., Ремпель А. А. Термодинамика структурных вакансий в нестехиометрических соединениях. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1987. 114 с.
4. Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
5. Тот Л. Карбиды и интанды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 296 с.
6. Самсонов Г. В., Упадхая Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974. 456 с.
7. Андреевский Р. А., Уманский Я. С. Фазы внедрения. М.: Наука, 1977. 240 с.
8. Швейкин Г. П., Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г. и др. Соединения переменного состава и их твердые растворы. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1984. 292 с.
9. Плетнев Р. Н. Золотухина Л. В., Губанов В. А. ЯМР в соединениях переменного состава. М.: Наука, 1983. 168 с.
10. Самсонов Г. В., Прядко Н. Ф., Прядко Л. Ф. Электронная локализация в твердом теле. М.: Наука, 1976. 339 с.
11. Dempsey E.//Phil. Mag. 1963. V. 8. N 86. P. 285—299.
12. Брегер А. Х.//Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. № 7. С. 927—933.
13. Rundle R. E.//Acta Cryst. 1948. V. 1. N 4. P. 180—187.
14. Bilz H.//Z. Phys. 1958. B. 153. N 3. S. 338—358.
15. Geld P. V., Tskhai V. A., Borikhoich A. S. et al.//Phys. State Solid. (b). 1971. V. 45. N 1. P. 179—187.
16. Ивановский А. Л., Губанов В. А., Курмаев Э. З., Швейкин Г. П.//Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 704—732.
17. Froidevaux C., Rossier D.//J. Phys. Chem. Sol. 1967. V. 28. N 7. P. 1197—1209.
18. Venables J. D., Kahn D., Lye R. G.//Phil. Mag. 1968. V. 18. N 151. P. 177—192.
19. Kahn D., Lye R. G.//Bull. Amer. Phys. Soc. 1969. V. 14. N 3. P. 332—333.

20. Дмитриев А. В., Капусткин В. К., Плетнев Р. Н. и др.//Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 1. С. 66—70.
21. Дмитриев А. В., Плетнев Р. Н., Губачов В. А. Ядерный магнитный резонанс и дефекты в тугоплавких соединениях ванадия. Препринт № 20(83). Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1983. 64 с.
22. Сидоренко Ф. А.//Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 11. С. 3514—3515.
23. Ремпель А. А., Гусев А. И. Упорядочение в нестехиометрическом монокарбиде ниobia. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1983. 68 с.
24. Rempel A. A., Gusev A. I.//Phys. State Solid. (b). 1985. V. 130. N 2. P. 413—420.
25. Ремпель А. А., Гусев А. И.//Физика металлов и металловедение. 1985. Т. 60. № 5. С. 847—854.
26. Ремпель А. А.//Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по химии твердого тела. Свердловск: Ин-т химии УНЦ АН СССР, 1985. Ч. 1. 46—47.
27. Ремпель А. А., Гусев А. И.//Химия твердого тела. Свердловск: Уральский политехн. ин-т им. С. М. Кирова, 1986. С. 117—124.
28. Шевакин А. Ф., Томилин И. А., Саррак Б. И.//Физика металлов и металловедение. 1971. Т. 32. № 6. С. 1204—1208.
29. Warren W. W., Gossard A. S., Banus M. D.//J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 2. P. 881—882.
30. Takagi S., Kitaoka Y., Yasuoka H.//J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. N 6. P. 521—527.
31. Дмитриев А. В., Плетнев Р. Н., Губанов В. А. и др.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 4. С. 906—909.
32. Bennet R. A., Hooper H. O.//J. Appl. Phys. 1969. V. 40. N 6. P. 2441—2444.
33. Ремпель А. А., Гусев А. И.//Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 10. С. 3169—3171.
34. Ремпель А. А., Беляев М. Ю., Дубровская Л. Б., Швейкин Г. П.//Журн. неорган. химии. 1984. Т. 20. С. 2451—2455.
35. Ремпель А. А., Беляев М. Ю., Гусев А. И.//Квантовая химия и радиоспектроскопия твердого тела. Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1984. С. 51—54.
36. Rempel A. A., Gusev A. I., Belyaev M. Yu.//J. Phys. C: Solid State Phys. 1987. V. 20. N 34. P. 5655—5666.
37. Ремпель А. А., Гусев А. И., Зубков В. Г., Швейкин Г. П.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 4. С. 883—887.
38. Гусев А. И., Ремпель А. А.//Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 2. С. 3622—3627.
39. Ремпель А. А., Гусев А. И.//Кристаллография. 1985. Т. 30. № 6. М. 1112—1115.
40. Gusev A. I., Rempel A. A.//Phys. State Solid. (a). 1986. V. 93. N 1. P. 71—80.
41. Parthe E., Yvon K.//Acta Cryst. 1970. V. B26. N 2. P. 153—163.
42. Baugher J. F., Taylor P. S., Oja T., Bray P. J.//J. Chem. Phys. 1969. V. 50. N 11. P. 4914—4925.
43. Sauvage M., Parthe E.//Acta Cryst. 1972. V. A28. N 6. P. 607—616.
44. Sauvage M., Parthe E., Yalon W. B.//Ibid. V. A30. N 4. P. 597—599.
45. Billingham J., Bell P. S., Lewis M. H.//Ibid. 1972. V. A28. N 6. P. 602—606.
46. De Novion C. H., Maurice V.//J. Phys. Colloq. 1977. V. 38. N 7. P. C7—211—C7—220.
47. Moisy-Maurice V., de Novion C. H., Christensen A. N., Just W.//Solid State Commun. 1981. V. 39. N 5. P. 661—665.
48. Hiraga K., Hirabayashi M.//J. Phys. Colloq. 1977. V. 38. N 7. P. C7—224—C7—226.
49. Gusev A. I., Rempel A. A.//Phys. State Solid. (a). 1984. V. 84. N 2. P. 527—534.
50. Ремпель А. А., Дубровская Л. Б., Гусев А. И., Швейкин Г. П.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21. № 4. С. 596—599.
51. Гусев А. И., Ремпель А. А.//Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 5. С. 1528—1530.
52. Липатников В. Н., Гусев А. И.//Химия твердого тела. Свердловск: Уральский политехн. ин-т им. С. М. Кирова, 1988. С. 42—47.
53. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977. 256 с.
54. Уманский Я. С., Фадеева В. И.//Физика металлов и металловедение. 1965. Т. 19. № 3. С. 473—475.
55. Уманский Я. С., Фадеева В. И.//Там же. 1965. Т. 20. № 5. С. 719—722.
56. Уманский Я. С., Фадеева В. И.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. № 1. С. 82—86.
57. Уманский Я. С., Фадеева В. И.//Кристаллография. 1966. Т. 11. № 2. С. 196—199.
58. Уманский Я. С., Мицлер А. С.//Изв. вузов. Черная металлургия. 1969. № 7. С. 130—133.
59. Уманский Я. С., Мицлер А. С.//Там же. 1970. № 1. С. 128—131.
60. Rudman P. S.//Acta Met. 1964. V. 12. N 6. P. 1381—1388.
61. Кацнельсон А. А., Горбачева Т. Б.//Физика металлов и металловедение. 1971. Т. 32. № 4. С. 742—746.
62. Кацнельсон А. А., Горбачева Т. Б., Рыбальченко Р. В.//Там же. 1972. Т. 34. № 1. С. 211—213.
63. Горбачева Т. Б., Рыбальченко Р. В., Нечаева Н. П., Кацнельсон А. А.//Там же. 1975. Т. 39. № 4. С. 768—774.
64. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.
65. Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наук. думка, 1983. 408 с.

66. Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К. Структурная нейтронография. М.: Атомиздат, 1979. 344 с.
67. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
68. Тимофеева И. И., Клочков Л. А./Тугоплавкие карбиды. Киев: Наук. думка, 1970. С. 143—147.
69. Каримов И., Эм В. Т., Хидиров И., Файзуллаев Ф./Физика металлов и металлоедение, 1977. Т. 44. № 1. С. 184—186.
70. Францевич И. Н., Лященко А. Б./Порошковая металлургия. 1966. № 7. С. 73—76.
71. Хидиров И., Каримов И., Эм В. Т. и др./Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. 1978. № 6. С. 70—73.
72. Францевич И. Н., Жураковский Е. А., Лященко А. Б./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3. № 1. С. 8—12.
73. Metzger T. H., Peisl J., Kaufmann R./J. Phys. F: Met. Phys. 1983. V. 13. N 6. P. 1103—1113.
74. Valdova V., Sima V., Smetana Z., Capkova P./Phys. State. Solid (a). 1985. V. 88. N 1. P. 157—163.
75. Ремпель А. А., Гусев А. И./Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 12. С. 3678—3680.
76. Ремпель А. А., Гусев А. И., Жданов Ю. И./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 1. С. 126—130.
77. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 522 с.
78. Rempel A. A., Nazarova S. Z., Gusev A. I./Phys. State Solid (a). 1984. V. 86. N 1. P. K11—K14.
79. Ремпель А. А., Гусев А. И./Тез. Докл. XI Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Новосибирск: Ин-т неорган. химии СО АН СССР, 1986. Ч. 2. С. 143—145.

Институт химии
Уральского отделения АН СССР, Свердловск