



А. И. ГУСЕВ,  
А. А. РЕМПЕЛЬ

**ТЕРМОДИНАМИКА**  
**СТРУКТУРНЫХ ВАКАНСИЙ**  
**В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ**  
**ФАЗАХ ВНЕДРЕНИЯ**

*А. И. ГУСЕВ, А. А. РЕМПЕЛЬ*

ТЕРМОДИНАМИКА  
СТРУКТУРНЫХ ВАКАНСИЙ  
В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ  
ФАЗАХ ВНЕДРЕНИЯ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие техники высоких температур, атомной энергетики, новых интенсивных металлургических процессов, космических исследований, промышленной высокотемпературной химии, создание жаропрочных сплавов требуют использования высокотемпературных материалов, наиболее распространенными и перспективными из которых являются карбиды и нитриды переходных металлов и их твердые растворы. Эти соединения обладают высокими температурами плавления, твердостью (в том числе при высоких температурах), износостойкостью, значительной термостойкостью в сочетании со специфическими электро- и теплопроводностью, магнитными, огнеупорными, термическими свойствами, что позволяет использовать карбиды, нитриды, оксиды и материалы на их основе не только в технике высоких температур, но и во многих областях электроники, радио- и электротехники, энергетики, промышленной химии, металлообработки.

Многие тугоплавкие нестехиометрические соединения типа фаз внедрения (карбиды, нитриды, оксиды) обладают довольно широкими областями гомогенности и могут содержать различное количество структурных вакансий. Наличие таких вакансий оказывает значительное влияние на термодинамические свойства и является наиболее важной особенностью этого класса соединений. Вместе с тем вопросы термодинамики нестехиометрических соединений типа фаз внедрения, которую с точки зрения формального описания можно рассматривать как термодинамику структурных вакансий, до настоящего времени освещены недостаточно — имеющиеся в литературе сведения рассеяны по различным источникам, и не существует ни одного достаточно полного специального обзора.

В книге представлены результаты изучения термодинамики нестехиометрических соединений типа фаз внедрения со структурой NaCl. Рассмотрены особенности структуры и основные термодинамические свойства кубических карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов IVa и Va подгрупп; подробно обсуждены исследования конгруэнтного испарения нестехиометрических соединений в вакууме и условий устойчивости этого про-

УДК 536.7

Гусев А. И., Ремпель А. А. **Термодинамика структурных вакансий в нестехиометрических фазах внедрения.** Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 114 с.

Наиболее важной особенностью нестехиометрических соединений типа фаз внедрения (карбидов, нитридов, оксидов переходных металлов) является наличие в них структурных вакансий, оказывающих значительное влияние на все свойства этих соединений. В монографии представлены результаты исследования термодинамики структурных вакансий в нестехиометрических соединениях. Описаны особенности структуры этих соединений, зависимости их термодинамических свойств от концентрации структурных вакансий, подробно обсуждено явление конгруэнтного испарения и результаты определения энергии образования структурных вакансий. Рассмотрены термодинамическая модель нестехиометрических соединений с ячеистым беспорядком и ее применение для описания поведения структурных вакансий в термобарических условиях. Приведены данные о характере распределения структурных вакансий в нестехиометрических соединениях в условиях термодинамического равновесия, предложен структурно-термодинамический метод расчета равновесного распределения вакансий.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся физической химией и термодинамикой конденсированного состояния, а также для студентов соответствующих специальностей.

Табл. 21. Ил. 10. Библиогр. (по главам) 227 назв.

Ответственный редактор  
член-корреспондент АН СССР Г. П. Швейкин

Рецензент доктор химических наук А. Н. Мень

Г 20503—1428—81(85) 24—1987  
055(02)7

© УНЦ АН СССР, 1987

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ВАКАНСИЙ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

цесса, результаты определения энергии образования структурных вакансий.

Детально рассмотрены термодинамическая модель нестехиометрических соединений с ячеистым беспорядком и ее применение к описанию поведения структурных вакансий в условиях приложения высоких температур и давлений. На примере некоторых нестехиометрических соединений показано использование данной модели для расчета условий термобарического синтеза бездефектных соединений.

Свойства нестехиометрических соединений зависят не только от концентрации структурных вакансий, но и от характера их распределения. В связи с этим в монографии выполнен анализ распределения вакансий в нестехиометрических соединениях в условиях термодинамического равновесия и предложен структурно-термодинамический метод расчета равновесного упорядоченного или разупорядоченного распределения вакансий.

### 1.1. НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ

#### 1.1.1. Общая характеристика нестехиометрических соединений

Впервые термин «фаза внедрения» был использован Хэггом [81] в работах по структуре карбидов, нитридов, гидридов и боридов переходных металлов. Хэгг применил этот термин в узко ограниченном смысле, относя его лишь к тем веществам, в которых атомы Н, В, С или N размещаются внутри простой металлической решетки. Действительно, особенностью структуры рассмотренных Хэггом веществ является наличие ГЦК или ГПУ решетки металла, тогда как неметаллические атомы располагаются в центре октаэдрических междоузлий или тригональных призматических пустот металлической решетки. 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 (исключение — кобальт). Переходные металлы IV группы (титан, цирконий, гафний), имеющие ГПУ структуру, образуют карбиды и нитриды с ГЦК металлической подрешеткой. Переходные металлы с ОЦК структурой (ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден, вольфрам) образуют карбиды и нитриды с ГЦК или ГПУ металлической подрешеткой. Изменение кристаллической структуры металла при образовании карбида или нитрида свидетельствует о наличии достаточно сильных взаимодействий между атомами металла и неметалла, поэтому применение к данным веществам термина «фаза внедрения» представляется не вполне оправданным. Это объясняется тем, что в узком смысле слова истинными фазами внедрения являются только ограниченные твердые растворы внедрения.

В прошедшие десятилетия понятие «фаза внедрения» («сплав

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ВАКАНСИЙ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

цесса, результаты определения энергии образования структурных вакансий.

Детально рассмотрены термодинамическая модель нестехиометрических соединений с ячеистым беспорядком и ее применение к описанию поведения структурных вакансий в условиях приложения высоких температур и давлений. На примере некоторых нестехиометрических соединений показано использование данной модели для расчета условий термобарического синтеза бездефектных соединений.

Свойства нестехиометрических соединений зависят не только от концентрации структурных вакансий, но и от характера их распределения. В связи с этим в монографии выполнен анализ распределения вакансий в нестехиометрических соединениях в условиях термодинамического равновесия и предложен структурно-термодинамический метод расчета равновесного упорядоченного или разупорядоченного распределения вакансий.

### 1.1. НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ

#### 1.1.1. Общая характеристика нестехиометрических соединений

Впервые термин «фаза внедрения» был использован Хэггом [81] в работах по структуре карбидов, нитридов, гидридов и боридов переходных металлов. Хэгг применил этот термин в узком ограниченном смысле, относя его лишь к тем веществам, в которых атомы Н, В, С или N размещаются внутри простой металлической решетки. Действительно, особенностью структуры рассмотренных Хэггом веществ является наличие ГЦК или ГПУ решетки металла, тогда как неметаллические атомы располагаются в центре октаэдрических междоузлий или тригональных призматических пустот металлической решетки. 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 (исключение — кобальт). Переходные металлы IV группы (титан, цирконий, гафний), имеющие ГПУ структуру, образуют карбиды и нитриды с ГЦК металлической подрешеткой. Переходные металлы с ОЦК структурой (ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден, вольфрам) образуют карбиды и нитриды с ГЦК или ГПУ металлической подрешеткой. Изменение кристаллической структуры металла при образовании карбида или нитрида свидетельствует о наличии достаточно сильных взаимодействий между атомами металла и неметалла, поэтому применение к данным веществам термина «фаза внедрения» представляется не вполне оправданным. Это объясняется тем, что в узком смысле слова истинными фазами внедрения являются только ограниченные твердые растворы внедрения.

В прошедшие десятилетия понятие «фаза внедрения» («сплав

Отношения атомных радиусов  $R_x/R_{Me}$  для углерода, азота, кислорода и переходных металлов IV—VI групп

Металл	$R_C/R_{Me}$	$R_N/R_{Me}$	$R_O/R_{Me}$	Металл	$R_C/R_{Me}$	$R_N/R_{Me}$	$R_O/R_{Me}$
Ti	0,526	0,504	0,450	Ta	0,529	0,508	0,453
Zr	0,483	0,463	0,414	Cr	0,609	0,584	0,521
Hf	0,486	0,467	0,417	Mo	0,556	0,534	0,476
V	0,576	0,553	0,493	W	0,553	0,531	0,473
Nb	0,530	0,508	0,453				

внедрения») стало достаточно распространенным. В настоящее время под фазами внедрения понимается широкий круг фаз с родственными структурами, образующимися в результате внедрения атомов водорода, азота, кислорода, углерода, бора и кремния в междоузлия кристаллической решетки, образованной атомами переходного металла. К фазам внедрения относят как твердые растворы внедрения, так и обширный класс таких соединений, как гидриды, карбиды, нитриды, оксиды, бориды переходных металлов и образуемые этими соединениями взаимные твердые растворы замещения. Указанную группу соединений называют также соединениями переменного состава, подчеркивая тем самым наличие у них широких областей гомогенности, в пределах которых состав соединения может заметно отклоняться от стехиометрического. Поскольку отклонение от стехиометрии, т. е. нестехиометрия, — характерное свойство указанных соединений, более правильно их называть «нестехиометрическими соединениями типа фаз внедрения». Такое название подчеркивает, что указанные 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 стехиометрии.

В полном смысле слова к нестехиометрическим соединениям типа фаз внедрения можно относить только карбиды, нитриды и низшие оксиды переходных металлов. Обусловлено это тем, что стабильность гидридов и предельное содержание в них водорода сильно зависят от давления и температуры, а тип связи при одном и том же содержании водорода может меняться в зависимости от внешних условий. Отсюда видно, что различие между гидридами переходных металлов и твердыми растворами водорода в переходных металлах становится нечетким. Что касается боридов и, в особенности, силицидов, то они практически не обладают областями гомогенности; кроме того, в них довольно важную роль играют прямые связи В—В и Si—Si (в карбидах, нитридах и оксидах прямые взаимодействия между атомами неметаллов пренебрежимо малы). Практически не имеют областей гомогенности и высшие оксиды. Таким образом, в данной книге в качестве нестехиометрических соединений типа фаз внедрения будут рассматриваться карбиды, нитриды и низшие оксиды переходных металлов.

Эти соединения и их твердые растворы широко используются в различных отраслях современной техники как основа для производства конструкционных и инструментальных материалов, способных работать в условиях высоких температур, в агрессивных средах, при больших нагрузках и т. д. Нестехиометрические соединения являются объектом длительного и тщательного изучения большими научными коллективами не только в

связи с практическим значением указанных соединений — это удобные и интересные модельные объекты, на которых можно получить ценную информацию об электронном строении, типах химической связи, изменении физических свойств с составом.

Исследованию строения и свойств нестехиометрических соединений типа фаз внедрения посвящены сотни оригинальных работ, немало обобщающих монографий, в том числе [1, 15, 41, 55, 58—60]. Раздел 1.1 настоящей монографии не представляет собой исчерпывающего литературного обзора структурных и физико-химических исследований карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов. В нем в краткой форме обсуждаются наиболее характерные для соединений этой группы особенности их кристаллического строения.

Ряд эмпирических правил построения кристаллических структур соединений типа фаз внедрения сформулировал Хэгг [81]. Хотя в настоящее время известны исключения из этих правил, их основные положения остаются в силе. Согласно этим правилам, нестехиометрические карбиды, нитриды и оксиды типа фаз внедрения образуются в том случае, если отношение атомных радиусов неметалла и металла удовлетворяет условию  $0,41 < R_x/R_{Me} < 0,59$ . Если отношение  $R_x/R_{Me} > 0,59$ , образуются соединения с более сложной структурой, обычно не имеющие областей гомогенности. В табл. 1.1 приведены значения  $R_x/R_{Me}$  для углерода, азота, кислорода и переходных металлов IV—VI групп. Для большинства переходных металлов отношение атомных радиусов меньше 0,59, поэтому в структуре нестехиометрических соединений атомы металла должны образовывать плотноупакованные атомные слои. В таких упаковках атомы неметалла располагаются в промежутках между слоями атомов металла. Для хрома  $R_C/R_{Cr} = 0,609$ , его карбиды  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_3C_2$  имеют сложные структуры и не обладают областями гомогенности.

Характерной особенностью нестехиометрических соединений

типа фаз внедрения является как бы независимое существование подрешетки чистого металла, служащей в качестве матрицы для всякого рода атомов, внедряющихся в ее межузельные пустоты и образующих неметаллическую подрешетку. При таком подходе к рассматриваемым соединениям чистые металлы могут рассматриваться как особый случай фаз внедрения, соответствующий незаполненности междоузлий, а сами незаполненные междоузлия представляются не просто как «дырки» в кристаллической решетке, но как «дырки», эквивалентные атомам внедрения. При частичном заполнении неметаллической подрешетки незаполненные межузельные пустоты (структурные вакансии) могут диффундировать по решетке и вести себя и в некоторых других отношениях подобно реальным атомам внедрения. Таким образом, структурные вакансии в нестехиометрических соединениях типа фаз внедрения в первом приближении можно рассматривать в качестве неких аналогов атомов внедрения [15, 20, 57, 65]. Действительно, математические методы описания поведения структурных вакансий в решетке и поведения атомов внедрения во многих отношениях очень сходны, а отклонение от стехиометрии вполне может рассматриваться в рамках теории растворов замещения, компоненты которых — атомы внедрения и структурные вакансии. По-видимому, дефектность кристаллической структуры, т. е. наличие высокой концентрации структурных вакансий, является одним из самых важных свойств нестехиометрических соединений типа фаз внедрения.

### 1.1.2. Кристаллическая структура и области гомогенности

Сводные данные о кристаллической структуре и областях гомогенности нестехиометрических карбидов, нитридов и оксидов типа фаз внедрения приведены в табл. 1.2.

Переходные металлы IV и V групп образуют наиболее тугоплавкие карбиды с ГЦК или ГПУ подрешеткой атомов металла. Карбиды переходных металлов VI группы менее устойчивы, при этом карбиды молибдена и вольфрама еще сохраняют простые структуры, тогда как карбиды хрома имеют более сложные структуры с большими элементарными ячейками. Поскольку в карбидах хрома отсутствуют сколько-нибудь заметные отклонения от стехиометрии, они в дальнейшем не обсуждаются.

Металлы IV группы (титан, цирконий, гафний) образуют только монокарбиды  $TiC_y$ ,  $ZrC_y$  и  $HfC_y$  со структурой типа NaCl; состав этих монокарбидов может значительно отклоняться от стехиометрического  $MeC_{1,00}$ .

Переходные металлы V группы (ванадий, ниобий, тантал) наряду с кубическими карбидами  $VC_y$ ,  $NbC_y$  и  $TaC_y$  образуют низшие карбиды  $V_2C$ ,  $Nb_2C$  и  $Ta_2C$  с ГПУ структурой типа

Таблица 1.2  
Кристаллическая структура и области гомогенности нестехиометрических соединений типа фаз внедрения

Стехиометрический состав	Область гомогенности	Кристаллическая структура				
		Пространственная группа	Тип структуры	Периоды решетки, Å		
				Состав	a	c
TiC	$TiC_{0,48} - TiC_{1,00}$	<i>Fm3m</i>	NaCl	$TiC_{0,48}$	4,296	—
ZrC	$ZrC_{0,60} - ZrC_{0,98}$	<i>Fm3m</i>	NaCl	$TiC_{1,00}$	4,328	—
HfC	$HfC_{0,56} - HfC_{1,00}$	<i>Fm3m</i>	NaCl	$ZrC_{0,63}$	4,694	—
VC	$VC_{0,65} - VC_{0,87}$	<i>Fm3m</i>	NaCl	$ZrC_{0,98}$	4,698	—
$V_2C$	$VC_{0,42} - VC_{0,50}$	<i>P6_3/mmc</i>	$W_2C$	$HfC_{0,60}$	4,632	—
NbC	$NbC_{0,70} - NbC_{1,00}$	<i>Fm3m</i>	NaCl	$HfC_{1,00}$	4,639	—
$Nb_2C$	$NbC_{0,35} - NbC_{0,50}$	<i>P6_3/mmc</i>	$W_2C$	$VC_{0,65}$	4,126	—
TaC	$TaC_{0,74} - TaC_{1,00}$	<i>Fm3m</i>	NaCl	$VC_{0,87}$	4,153	—
$Ta_2C$	$TaC_{0,38} - TaC_{0,50}$	<i>P6_3/mmc</i>	$W_2C$	$VC_{0,50}$	2,902	4,577
$\gamma$ -MoC*	$MoC_{0,64} - MoC_{0,98}$	<i>P6_3/mmc</i>	$W_2C$	$NbC_{0,70}$	4,432	—
$W_2C$ **	$WC_{0,36} - WC_{0,52}$	<i>P6_3/mmc</i>	NaCl	$NbC_{1,00}$	4,470	—
TiN	$TiN_{0,38} - TiN_{1,00}$	<i>Fm3m</i>	NaCl	$NbC_{0,50}$	3,127	4,972
ZrN	$ZrN_{0,55} - ZrN_{1,00}$	<i>Fm3m</i>	NaCl	$TaC_{0,74}$	4,416	—
HfN	$HfN_{0,74} - HfN_{1,00}$	<i>Fm3m</i>	NaCl	$TaC_{0,99}$	4,456	—
VN	$VN_{0,72} - VN_{1,00}$	<i>Fm3m</i>	NaCl	$TaC_{0,41}$	3,101	4,933
$V_2N$	$VN_{0,48} - VN_{0,50}$	<i>P6_3/mmc</i>	$W_2C$	$TaC_{0,50}$	3,106	4,945
$\delta$ -NbN***	$NbN_{0,88} - NbN_{0,98}$	<i>Fm3m</i>	NaCl	$MoC_{0,67}$	2,898	2,809
$Nb_2N$	$NbN_{0,40} - NbN_{0,50}$	<i>P6_3/mmc</i>	$W_2C$	$WC_{0,45}$	2,992	4,722
$TaN$ ****	$TaN_{0,98} - TaN_{1,00}$	<i>P6_3/mmc</i>	NaCl	$TiN_{0,38}$	4,210	—
$Ta_2N$	$TaN_{0,30} - TaN_{0,50}$	<i>P6_3/mmc</i>	NaCl	$TiN_{1,00}$	4,244	—
CrN	Узкая, границы неизвестны	<i>Fm3m</i>	NaCl	$ZrN_{0,55}$	4,565	—
$Cr_2N$	$CrN_{0,42} - CrN_{0,50}$	<i>Fm3m</i>	NaCl	$ZrN_{0,99}$	4,566	—
MoN	Узкая, границы неизвестны	Гексагональная	ГПУ	$HfN_{0,74}$	4,518	—
$Mo_2N$	$MoN_{0,42} - MoN_{0,50}$	<i>Fm3m</i>	NaCl	$VN_{1,00}$	4,524	—
				$VN_{0,72}$	4,060	—
				$VN_{1,00}$	4,134	—
				$VN_{0,50}$	2,839	4,560
				$NbN_{0,88}$	4,383	—
				$NbN_{0,98}$	4,391	—
				$NbN_{0,50}$	3,056	4,957
				$TaN_{1,00}$	5,191	2,910
				$TaN_{0,41}$	3,048	4,915
				CrN	4,149	—
				$CrN_{0,50}$	4,759	4,438
				MoN	5,725	5,608
				$MoN_{0,50}$	4,165	—

Окончание табл. 1.2

Стехиометрический состав	Область гомогенности	Кристаллическая структура				
		Пространственная группа	Тип структуры	Периоды решетки, Å		
				состав	a	c
WN	Узкая, границы неизвестны	$P\bar{6}m2$	WC	WN	2,893	2,826
W <sub>2</sub> N		$Fm\bar{3}m$	NaCl	W <sub>2</sub> N	4,126	—
TiO	То же	$Fm\bar{3}m$	NaCl	TiO <sub>0,80</sub>	4,192	—
VO		$Fm\bar{3}m$	NaCl	TiO <sub>1,25</sub>	4,169	—
NbO	Узкая	$Fm\bar{3}m$	NaCl	VO <sub>0,85</sub>	4,024	—
TaO		$Fm\bar{3}m$	NaCl	VO <sub>1,23</sub>	4,130	—
	Узкая			NbO	4,40	—
	Узкая			TaO	4,39	—

\* Карбиды приписывают состав Mo<sub>2</sub>C<sub>x</sub>. Существует несколько модификаций MoC с различной последовательностью упаковки атомных слоев.  
 \*\* При температуре выше 2800 К существует кубическая модификация W<sub>2</sub>C.  
 \*\*\* Существует несколько родственных модификаций NbN, в том числе и гексагональные.  
 \*\*\*\* Серия политипов, структура которых зависит от состава.

W<sub>2</sub>C(L'3). Области гомогенности монокарбидов металлов V группы уже, чем для монокарбидов металлов IV группы, но все еще достаточно широки.

Карбиды металлов VI группы, за исключением MoC и W<sub>2</sub>C, практически не имеют областей гомогенности. Данные о структуре карбидов молибдена противоречивы. Только для карбида MoC в настоящее время известно пять структур, из них четыре — гексагональные. Возникновение той или иной модификации в значительной степени зависит от метода получения карбида и его термической обработки. Карбид MoC с ГЦК структурой был получен в термобарических условиях (температура 2100—2800 К, давление  $(4 \div 7) \cdot 10^9$  Па) [76] и в виде тонкой пленки при совместном испарении молибдена и углерода при 1500 К [89]. Неустойчивый характер структуры MoC подтверждается той легкостью, с которой ее можно изменять введением определенных легирующих добавок. Например, малые добавки NbC в MoC стабилизируют кубическую структуру типа NaCl, а добавки WC — простую гексагональную структуру типа WC.

Нитриды переходных металлов во многих отношениях очень тесно примыкают к карбидам. Они близки к карбидам по структуре и свойствам, обладают общими с карбидами закономерностями образования. Нитриды титана, циркония и гафния MeN<sub>y</sub> имеют, как и соответствующие карбиды, структуру типа NaCl. Переходные металлы V группы образуют δ-фазы — монокристаллы с ГЦК структурой (за исключением TaN, имеющего

гексагональную структуру типа CoSn), ε-фазы — стехиометрические нитриды MeN<sub>1,0</sub> с ГПУ структурой и низшие нитриды Me<sub>2</sub>N с ГПУ структурой.

Существование δ- и ε-фаз в нитридах переходных металлов V группы определяется, по-видимому, соотношением суммарных энергий связей Me—Me и Me—N [52]. В нитриде ванадия, для которого это отношение наибольшее, вплоть до стехиометрического состава существует только кубический δ-VN. Уменьшение этого отношения при переходе к нитридам ниобия и тантала обуславливает образование гексагональной ε-фазы для нитридов стехиометрического состава. При образовании вакансий в подрешетке азота NbN количество связей Nb—N уменьшается, что приводит к увеличению отношения суммарной энергии связей Nb—Nb к суммарной энергии связей Nb—N и образованию кубической δ-фазы NbN<sub>y</sub>. В нитриде тантала δ-фаза вообще не образуется, так как уменьшение числа связей Ta—N при отклонении от стехиометрии не приводит к необходимому для образования кубической фазы увеличению отношения энергий связей. Все нитриды металлов IV и V групп имеют широкие области гомогенности.

Нитриды переходных металлов VI группы сравнительно мало устойчивы и разлагаются при небольших температурах. Нитриды CrN, Mo<sub>2</sub>N и W<sub>2</sub>N имеют структуру типа NaCl, а Cr<sub>2</sub>N, MoN и WN — гексагональную структуру. Нитриды металлов VI группы обладают очень узкими областями гомогенности, точные границы которых неизвестны.

Характерным представителем нестехиометрических монокристаллов является TiO со структурой типа NaCl. В этом соединении возможны большие отклонения от стехиометрии с образованием структурных вакансий в подрешетке и кислорода, и металла. Вопрос о существовании монокристаллов циркония и гафния до настоящего времени окончательно не выяснен. Монокристалл ванадия VO, как и TiO, имеет структуру типа NaCl и содержит большое количество вакансий в обеих подрешетках. Кубические монокристаллы NbO и TaO обладают узкими областями гомогенности. Они образуются при окислении тонких металлических пленок. Существование этих монокристаллов в макрообразцах всегда фиксируется в присутствии высших оксидов.

Таким образом, нестехиометрические карбиды, нитриды и оксиды переходных металлов кристаллизуются в основном в гранцентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной структурах. Эти структуры можно представить как последовательно чередующиеся атомные слои. Например, в случае монокристаллов и монокристаллов со структурой типа NaCl перпендикулярно направлению [111]<sub>NaCl</sub> (или перпендикулярно эквивалентным направлениям  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ) чередуются плоскости, образованные только металлическими и только неметаллическими атомами. Расстояние между этими плоскостями



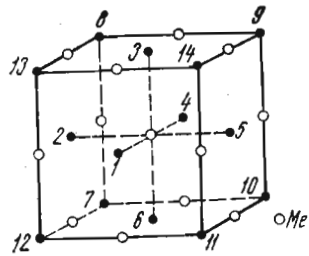


Рис. 1.1. Структура типа NaCl и ближайшее окружение атома металла.

Координационная сфера: 1—6 — первая; 7—14 — третья; вторая образована двенадцатью атомами металла. Цифрами обозначены номера узлов неметаллической подрешетки.

составляет  $a\sqrt{3}/6$ , а расстояние между атомами, лежащими в одной плоскости, равно  $a\sqrt{2}/2$  ( $a$  — период ГЦК решетки кристалла). Чередование металлических атомных плоскостей по характеру их взаимного положения друг относительно друга дает последовательность типа ABCABC..., т. е. плотнейшую упаковку по кубическому закону. Если слои, образованные узлами неметаллической подрешетки (как заполненными, так и вакантными), обозначить X, Y и Z (слои Y и Z сдвинуты относительно слоя X так же, как слои B и C сдвинуты относительно слоя A), то общая последовательность атомных слоев будет иметь вид AXBYCZ AXBYCZ...

В структуре типа NaCl (рис. 1.1) атомы неметалла статистически заполняют октаэдрические междуузлия металлической подрешетки, в результате чего каждый атом металла оказывается в октаэдрическом окружении шести узлов неметаллической подрешетки в первой координационной сфере; вторую координационную сферу образуют двенадцать атомов металла, третью — восемь узлов неметаллической подрешетки.

Что касается фактически заполненных узлов неметаллической подрешетки, то каждый из них находится в октаэдрическом окружении шести атомов металла, образующих первую координационную сферу.

Нестехиометрические карбиды, нитриды и оксиды с ГЦК

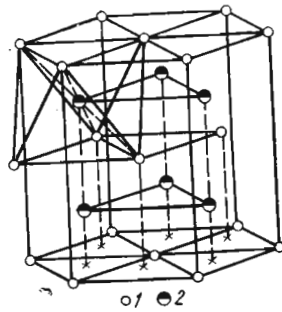
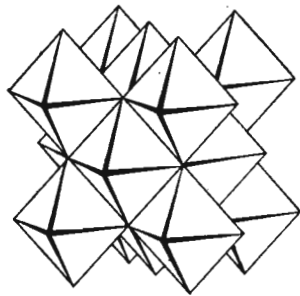


Рис. 1.2. Изображение структуры типа NaCl с помощью октаэдров.

Рис. 1.3. Гексагональная плотноупакованная структура типа  $W_2C$  ( $L'3$ ). 1 — атомы металла; 2 — позиции атомов внедрения, статистически занятые наполовину.

структурой принадлежат к классу так называемых октаэдрических структур — здесь атом переходного металла находится в октаэдрическом окружении атомов неметалла (или атомов неметалла и вакансий — в случае нестехиометрических соединений). Такие структуры можно представить в виде различных вариантов сочленения октаэдров  $MeX_6$ ; например, в структуре типа NaCl октаэдры сочленяются ребрами (рис. 1.2).

Для низших карбидов и нитридов характерна гексагональная плотноупакованная структура типа  $W_2C$  ( $L'3$ ) (рис. 1.3). В этой структуре атомы неметалла статистически заполняют половину всех октаэдрических междуузлий. Последовательность атомных слоев имеет вид AXBX AXBX...

### 1.1.3. Химическая связь в нестехиометрических соединениях

Характерной особенностью нестехиометрических соединений типа фаз внедрения является сочетание основных признаков металлов (простая структура, большие тепло- и электропроводность, убывающие с температурой) и ковалентных соединений (большая твердость, хрупкость, малая пластичность). Другая важная особенность карбидов, нитридов и оксидов типа фаз внедрения — наличие широких областей гомогенности, в пределах которых эти соединения при сохранении типа кристаллической структуры могут содержать значительное число структурных вакансий (табл. 1.2). Отклонение от стехиометрии приводит к изменению всех свойств рассматриваемых соединений [1, 15, 41, 54, 55, 58—60].

В настоящее время существует несколько в значительной мере противоречивых теорий химической связи в нестехиометрических соединениях типа фаз внедрения, пытающихся объяснить имеющиеся экспериментальные данные на основе тех или иных представлений об электронном строении этих соединений.

Согласно [79], основные эффекты химической связи в карбидах и нитридах обусловлены коллективизацией  $d$ -электронов металла и  $p$ -электронов неметалла; переход  $p$ -электронов атомов неметалла в  $d$ -полосу металла был объяснен большим внутренним давлением.

Другой подход к объяснению химической связи в соединениях типа фаз внедрения предложен в работах [8, 87, 100], согласно которым в этих соединениях определяющими являются преимущественно ковалентные взаимодействия металл — неметалл; основной вклад в них дают  $sp$ -электроны неметалла и  $d^2sp^3$ -электроны переходного металла. Такие связи — октаэдрические, чем и объясняется кристаллическая структура типа NaCl монокарбидов и мононитридов.

Попытки связать изменения свойств в зависимости от дефектности с изменениями электронного спектра привели к со-

зданию качественных моделей зонной структуры нестехиометрических соединений.

Первый зонный расчет [73] по методу сильной связи, выполненный для карбида, нитрида и оксида титана и послуживший основой модели «квазижесткой полосы», показал, что валентная зона соединения  $MeX$  содержит две полосы, соответствующие  $Me-X$  и  $Me-Me$  взаимодействиям. Этот вывод был использован в модели «квазижесткой полосы», где предполагается, что при образовании вакансий (при отклонении от стехиометрии) общая форма кривой плотности электронных состояний сохраняется, а меняется лишь заполнение полос в зависимости от концентрации валентных электронов.

В электронно-валентной модели [74, 80] вакансии рассматривались как локальное возмущение электронных состояний кристалла. При ее появлении некоторые ранее экранированные связи  $Me-Me$  становятся неэкранированными, а освобождающиеся при разрыве связей  $Me-X$   $d$ -электроны заполняют высокоэнергетические локальные уровни вакансий. С увеличением концентрации вакансий их локальные уровни сливаются в зону, в результате чего при отклонении от стехиометрии значение энергии Ферми для монокарбидов переходных металлов IV группы линейно растет. В карбидах металлов V группы эта зависимость сложнее ввиду большего удаления локальных состояний вакансий от уровня Ферми. Первоначально в карбидах  $Me^V C$  при их отклонении от стехиометрии уровень Ферми будет постепенно понижаться, а плотность состояний на уровне Ферми — убывать, достигая минимума в области состава  $Me^V C_{0,8}$ . При дальнейшем увеличении дефектности локальные уровни трансформируются в подполосу неэкранированных  $Me-Me$  связей. В результате происходит формирование новой полосы с большой плотностью состояний вблизи уровня Ферми, который располагается в несколько более высокоэнергетической области по сравнению с карбидом стехиометрического состава.

В модели конфигурационной локализации электронов [54] в качестве параметра, определяющего электронные свойства соединения, был введен статистический вес атома со стабильными конфигурациями, характеризующий отклонение электронных конфигураций атомов в соединении от энергетически более устойчивых (свободных, полузаполненных и полностью заполненных) конфигураций. В рамках данной модели при отклонении состава соединения  $MeX$  от стехиометрического изменяются вклады отдельных атомных состояний в связи  $Me-Me$  и  $Me-X$ , результатом чего является соответствующее изменение свойств.

Рассмотренные модели электронного строения нестехиометрических соединений типа фаз внедрения позволили качественно описать зависимости некоторых свойств от состава этих соединений в области гомогенности, но не дали каких-либо точ-

ных количественных характеристик электронной структуры (плотность электронных состояний, положение уровня Ферми и др.) нестехиометрических фаз.

Дальнейшее развитие представлений о природе химической связи и электронном строении нестехиометрических соединений типа фаз внедрения связано с проведением квантово-химических расчетов электронного энергетического спектра.

При расчетах электронной структуры твердого тела в настоящее время используются зонная и кластерная модели.

В методах расчета энергетических зон [33] главное внимание уделяется особенностям энергетического спектра, обусловленным учетом трансляционной симметрии, при этом твердое тело рассматривается как бесконечный регулярный кристалл. Недостаток этого подхода заключается в том, что любое отклонение от модели идеального кристалла, т. е. нарушение трансляционной периодичности (наличие поверхностей раздела, примесей, дефектов и т. д.) приводит к значительному усложнению расчетов энергетических зон.

Кластерные методы молекулярных орбиталей [16, 44] описывают электронную структуру в виде набора дискретных уровней энергии для сравнительно небольшой группы атомов, выбранных в кристалле в качестве кластера. Эти методы достаточно просты и применимы к соединениям разного состава с различными кристаллическими структурами. Кластерные методы используются для расчета электронных состояний в разупорядоченных твердых телах, содержащих различного рода дефекты. Недостатком кластерных методов является трудность описания кристаллов с широкими зонами.

Авторы [32] на основе анализа результатов многочисленных расчетов в рамках зонных и кластерных методов попытались сформулировать основные закономерности строения валентной зоны нестехиометрических соединений со структурой типа  $NaCl$ . Согласно [32], валентная зона включает низкоэнергетическую  $2s(X)$ -полосу, содержащую малые вклады  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояний металла; основную валентно-связующую полосу, образованную сильным смешиванием  $2p(X)-d(Me)$ -функций; высокоэнергетическую частично заполненную полосу проводимости, сформированную преимущественно  $nd(Me)$ -функциями с примесью  $2p(X)$ -,  $(n+1)p(Me)$ - и  $(n+1)s(Me)$ -функций. Перераспределение отдельных атомных состояний при образовании нестехиометрических соединений типа фаз внедрения приводит к частичному переносу заряда между атомами металла и неметалла, обуславливая ионную составляющую химической связи. Результаты большинства кластерных и зонных расчетов, а также данные рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии указывают на перенос заряда в направлении  $Me \rightarrow X$  [32], однако его величина существенно меньше принятой в ионной модели.

Таким образом, в рассматриваемых соединениях реализуется комбинированный ковалентно-металлически-ионный тип химической связи; существующие модели отличаются друг от друга предполагаемыми величинами вкладов различных типов взаимодействия в общую энергию связи. С ростом содержания вакансий заселенности единичных связей  $Me - X$  увеличиваются, но число таких связей уменьшается при одновременном быстром понижении локализованного на атомах заряда; это приводит к уменьшению ионной составляющей химической связи. Согласно результатам зонных расчетов, при отклонении от стехиометрии наблюдается рост ширины и заселенности  $d$ -полосы металла и сужение  $2p(X)$ -полосы, что можно рассматривать как усиление  $Me - Me$  взаимодействий и ослабление ковалентной составляющей связей  $Me - X$ .

В целом за последнее десятилетие в изучении электронного строения и природы химической связи в нестехиометрических соединениях типа фаз внедрения достигнуты определенные успехи, однако полностью эта задача еще не решена. В частности, до настоящего времени отсутствуют какие-либо теоретические расчеты электронного энергетического спектра, учитывающие упорядочение в нестехиометрических соединениях.

## 1.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДОВ, НИТРИДОВ И ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Термодинамические свойства нестехиометрических соединений существенно изменяются в пределах их областей гомогенности. В связи с этим особую ценность представляют исследования, в которых те или иные измеренные термодинамические свойства отнесены к точно определенному составу соединения с учетом имеющихся в нем примесей. Следует отметить, что для рассматриваемых соединений недостаточная точность определения состава зачастую вносит в результаты измерения гораздо большую ошибку, чем собственно измерение.

Литература по термодинамическим свойствам нестехиометрических соединений достаточно обширна, при этом сообщаются разные, в ряде случаев взаимоисключающие, результаты. В данном разделе, не претендуя на полный охват всех термодинамических данных, кратко рассмотрены результаты термодинамических исследований, выполненных на хорошо аттестованных препаратах с известным химическим и фазовым составом и с указанием примесей.

Основной термодинамической функцией, характеризующей переход вещества из одного состояния в другое, является изменение внутренней энергии  $\Delta U$ , равное количеству тепла, выделяемому или поглощаемому системой, т. е.

$$\Delta U = -Q. \quad (1.1)$$

При постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ) поглощаемая или выделяемая системой теплота равна изменению энтальпии (теплосодержания) системы:

$$\Delta H = \Delta U - p \cdot \Delta V = -Q, \quad (1.2)$$

где  $\Delta V$  — изменение объема системы. Энтальпия есть функция только состояния системы, поэтому ее изменение в каком-либо процессе не зависит от пути его протекания. Экспериментально энтальпия определяется относительно стандартной температуры 298 К. Энтальпия чистых элементов при этой температуре принята равной нулю, энтальпия соединений при 298 К равна их теплоте образования  $\Delta H_{f,298}^0$  из соответствующих элементов. Изменение энтальпии при изменении температуры непосредственно связано с теплоемкостью  $C_p$  вещества уравнением

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (1.3)$$

При постоянных температуре и давлении и протекании обратимого процесса

$$dS = dH/T. \quad (1.4)$$

С учетом температурной зависимости энтальпии изменение энтропии в зависимости от температуры можно записать в виде

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \quad (1.5)$$

Для упорядоченных соединений типа фаз внедрения стехиометрического состава в соответствии с постулатом Планка при  $T = 0$  энтропия  $S_0$  равна нулю; для нестехиометрических составов таких соединений  $S_0$  не равна нулю и положительна ввиду наличия конфигурационного слагаемого.

В области температур от 0 до 300 К основной метод исследования термодинамических свойств веществ — адиабатическая калориметрия, позволяющая с высокой точностью определить непосредственно истинную теплоемкость исследуемого материала. При более высоких температурах, когда точные прямые измерения теплоемкости в адиабатическом режиме практически невозможны, используется метод смешения. В этом методе непосредственно измеряемой величиной является энтальпия; теплоемкость находят дифференцированием температурной зависимости энтальпии.

Таким образом, основными экспериментальными термодинамическими свойствами, с помощью которых можно характеризовать данное соединение при любой температуре, являются его теплота образования  $\Delta H_{f,298}^0$ , теплоемкость  $C_p$  в интервале от 0 до 298 К

и высокотемпературная энтальпия  $H_T - H_{298}$ . Именно эти свойства нестехиометрических карбидов, нитридов и оксидов со структурой типа NaCl рассматриваются в данном разделе.

### 1.2.1. Теплота образования

**Карбид титана.** Зависимость теплоты образования карбида титана в области гомогенности исследована в работе [46]. На основе калориметрически определенных теплот сгорания были вычислены теплоты образования  $TiC_{0,79}$ ,  $TiC_{0,91}$  и  $TiC_{1,00}$ , составившие  $-183,0 \pm 2,1$ ;  $-206,8 \pm 0,8$  и  $-192,6 \pm 2,1$  кДж/г-форм соответственно. Для свободной энергии образования карбида титана, по составу близкого к стехиометрии, авторами [92] рекомендованы выражения:  $\Delta G_T^0 = -183,2 + 10,1 \cdot 10^{-3} T \pm 12,6$  кДж/моль для интервала 298 — 1155 К и  $\Delta G_T^0 = -186,7 + 13,2 \cdot 10^{-3} T \pm 12,6$  кДж/моль для более высоких температур 1155 — 2000 К.

**Карбид циркония.** Теплота образования карбида циркония, по составу близкого к стехиометрии, оценена в [98] из данных по испарению и составляет  $-199,7 \pm 20,9$  кДж/моль. Согласно [55], теплоту образования  $ZrC_x$  в пределах области гомогенности можно описать линейной функцией  $\Delta H_{f,x}^0 = -198,5x - 6,7$  кДж/г-форм. В работе [48] теплоты образования вычислены из данных по испарению  $ZrC_x$  и составляют  $\Delta H_{f,x}^0 = -127,7 - 64,3x$  кДж/г-форм. Оценка изменения теплоты образования с составом карбида циркония с использованием данных по энергии образования структурных вакансий в подрешетке углерода этого соединения [19] дала следующую зависимость:  $\Delta H_{f,x}^0 = -175,3 - 0,4x - 25,1x^2$  кДж/г-форм. Свободную энергию образования карбида циркония  $ZrC_x$  в области гомогенности можно описать, согласно [48], уравнением  $\Delta G_T^0(x) = -127,7 - 64,3x + 27,9 \cdot 10^{-3} T - 16,4 \cdot 10^{-3} x T + 19,2 \cdot 10^{-3} \lg x^x \cdot (1-x)^{(1-x)}$  кДж/г-форм, откуда для стехиометрического карбида  $ZrC_{1,00}$  имеем  $\Delta G_T^0 = -192,0 + 11,5 \cdot 10^{-3} T$  кДж/г-форм.

**Карбид гафния.** Зависимость теплот образования карбида гафния от его состава установлена [31] калориметрическим методом. Для карбидов  $HfC_{0,67}$ ,  $HfC_{0,78}$ ,  $HfC_{0,91}$ ,  $HfC_{0,96}$  и  $HfC_{0,99}$  значения  $\Delta H_{f,x}^0$  равны  $-216,5 \pm 1,7$ ;  $-220,6 \pm 2,1$ ;  $-224,8 \pm 2,5$ ;  $-223,2 \pm 4,2$  и  $-226,9 \pm 1,3$  кДж/г-форм соответственно. В работе [48] теплота образования стехиометрического карбида гафния, оцененная из данных по испарению, составила  $-247,0$  кДж/г-форм.

**Карбид тория.** Теплоты образования карбида тория разных составов, вычисленные на основе измеренных тепловых эффектов сгорания в кислороде, приводятся в работе [86]: для  $ThC_{0,75}$ ,  $ThC_{0,81}$ ,  $ThC_{0,91}$  и  $ThC_{1,00}$  значения  $\Delta H_{f,x}^0$  составляют  $-69,5 \pm$

$\pm 6,7$ ;  $-98,4 \pm 3,8$ ;  $-118,9 \pm 8,0$  и  $-123,9 \pm 7,6$  кДж/г-форм соответственно.

**Карбид ванадия.** Определение теплот образования кубических карбидов ванадия восьми составов выполнено [9] калориметрическим методом. Зависимость  $\Delta H_{f,x}^0$  от состава  $VC_x$  описывается линейной функцией  $\Delta H_{f,x}^0 = -48,3 - 66,3x \pm 6,7$  кДж/г-форм при  $x = 0,72 \div 0,88$  [10]. Свободная энергия образования  $VC_{0,88}$  определяется, согласно [109], выражением  $\Delta G_T^0 = -100,9 + 6,3 \times 10^{-3} T \pm 2,5$  кДж/г-форм; теплота образования равна  $-100,9 \pm 2,9$  кДж/г-форм. Значение  $\Delta G_{1700}^0 = -90,2 \pm 2,5$  кДж/г-форм [109] хорошо согласуется со значением  $\Delta G_{1700}^0$  для  $VC_{0,88}$ , полученным из данных по испарению карбида ванадия и составляющим  $-89,2$  кДж/г-форм [105]. В работе [21] определена теплота образования стехиометрического бездефектного карбида ванадия  $VC_{1,00}$ , равная  $-105,9 \pm 2,9$  кДж/г-форм. Температурная зависимость свободной энергии образования карбида  $VC_{1,00}$ , рассчитанная автором [21] для интервала температур 300 — 1300 К, описывается выражением  $\Delta G_T^0 = -96,38 + 4,84 \cdot 10^{-3} T - 2,18 \times 10^{-6} T^2 - 3,11 \lg T + 3,15 \cdot 10^{-3} T \lg T - 439,6 T^{-1}$  кДж/г-форм.

**Карбид ниобия.** Теплота образования кубического карбида ниобия  $NbC_x$  в области его гомогенности вычислена [85] на основе измеренных теплот сгорания и описана зависимостью  $\Delta H_{f,x}^0 = 27,6 - 297,1x + 128,7x^2$  кДж/г-форм при  $x = 0,49 \div 0,98$ . Согласно [39], концентрационная зависимость теплоты образования карбида ниобия описывается уравнением  $\Delta H_{f,x}^0 = -76,2 - 58,6x$  кДж/г-форм. В работе [104] теплота образования, вычисленная из данных по испарению, составила для  $NbC_{0,70}$ ,  $NbC_{0,80}$ ,  $NbC_{0,90}$  и  $NbC_{0,98}$  соответственно  $-112,9$ ;  $-126,7$ ;  $-136,9$  и  $-142,1$  кДж/г-форм. На основе результатов исследования конгруэнтного испарения  $NbC_x$  [48] получены следующие зависимости теплоты образования и свободной энергии образования:  $\Delta H_{f,x}^0 = -34,3 - 107,2x$  кДж/г-форм и  $\Delta G_T^0 = -34,3 - 107,2x + 12,4 \cdot 10^{-3} T - 5,7 \cdot 10^{-3} x T + 19,2 \cdot 10^{-3} \lg x^x \cdot (1-x)^{1-x}$  кДж/г-форм, откуда для стехиометрического состава  $NbC_{1,00}$  имеем  $\Delta G_T^0 = -141,5 + 6,7 \cdot 10^{-3} T$  кДж/г-форм. В работе [109] на основе измерения давления CO в реакции восстановления двуокиси ниобия углеродом получена температурная зависимость свободной энергии образования  $NbC_{0,99}$ , равная  $\Delta G_T^0 = -130,2 + 1,7 \times 10^{-3} T \pm 2,5$  кДж/г-форм. Значения теплоты образования  $NbC_{0,99}$  и  $NbC_{0,71}$  составляют, по данным [109], соответственно  $-133,1 \pm 3,8$  и  $-117,2 \pm 16,7$  кДж/г-форм.

**Карбид тантала.** Теплоты образования кубического карбида тантала неоднократно определялись на основе калориметрических данных по теплотам сгорания. Согласно [38], для  $TaC_{0,455}$ ,  $TaC_{0,507}$  и  $TaC_{0,982}$  теплоты образования составляют  $-97,6 \pm 4,2$ ;

—105,1±4,2 и —141,1±4,2 кДж/г-форм соответственно. Подробное исследование теплот образования  $TaC_x$  при  $x=0,485 \rightarrow 0,998$  [84] позволило установить вид аналитической зависимости этой величины от состава:  $\Delta H_{f_{2,00}}^0 = -49,9 - 94,9x$  или  $\Delta H_{f_{2,00}}^0 = 95,5 - 434,5x + 196,3x^2$  кДж/г-форм. Полученное экстраполяцией значение теплоты образования стехиометрического карбида тантала  $TaC_{1,00}$  составило  $-144,9 \pm 3,8$  кДж/г-форм. По данным [109], свободная энергия образования стехиометрического карбида тантала описывается уравнением  $\Delta G_T^0 = -146,1 + 2,1 \cdot 10^{-3}T \pm 2,5$  кДж/г-форм, а значения теплот образования  $TaC_{0,71}$  и  $TaC_{0,99}$  составляют  $-129,8 \pm 16,7$  и  $-149,1 \pm 2,9$  кДж/г-форм соответственно.

**Нитрид титана.** Теплота образования кубического нитрида титана  $TiN_x$  в области гомогенности, рассчитанная по данным определения теплот сгорания [4, 45], является линейной функцией состава:  $\Delta H_{f_{2,00}}^0 = -60,9 - 260,6x \pm 4,2$  кДж/г-форм. Значение теплоты образования, определенное из данных по испарению близкого к стехиометрии нитрида титана, равно  $-332,4$  кДж/г-форм [83].

**Нитрид циркония.** Теплоты образования нитрида циркония в области гомогенности определены термохимическим сжиганием нитридов в кислороде [56]. Значения  $\Delta H_{f_{2,00}}^0$  для  $ZrN_{0,56}$ ,  $ZrN_{0,69}$ ,  $ZrN_{0,74}$ ,  $ZrN_{0,89}$  и  $ZrN_{1,00}$  составили  $-234,9 \pm 2,9$ ;  $-287,6 \pm 7,5$ ;  $-302,3 \pm 3,8$ ;  $-345,0 \pm 2,1$  и  $-368,0 \pm 0,8$  кДж/г-форм соответственно. Величины  $\Delta H_{f_{2,00}}^0$  и  $\Delta G_{298}^0$  для стехиометрического нитрида циркония [56] хорошо согласуются с данными работы [96]:  $\Delta H_{f_{2,00}}^0 = -365,5 \pm 1,7$  и  $\Delta G_{298}^0 = -337,0$  кДж/г-форм. Значение теплоты образования близкого к стехиометрии нитрида циркония, определенное из данных по испарению [83] и составляющее  $-303,7 \pm 1,8$  кДж/г-форм, явно занижено.

**Нитрид гафния.** Теплота и свободная энергия образования нитрида гафния, близкого к стехиометрическому составу, определены термохимическим методом в работе [88]:  $\Delta H_{f_{2,00}}^0 = -369,4 \pm 1,4$  и  $\Delta G_{298}^0 = -340,8 \pm 2,1$  кДж/г-форм.

**Нитрид ванадия.** Исследование термодинамических свойств нитрида ванадия предпринято авторами [36, 37], установившими зависимость состава  $VN_x$  от давления азота и температуры. Опыты проведены в интервале температур 1570 — 1920 К и давлений от 60 до  $1,01 \cdot 10^5$  Па. Результаты по упругости диссоциации нитрида ванадия заданного состава  $VN_x$  при постоянной температуре описаны уравнением, приведенным в табл. 1.3, где указаны и значения коэффициентов уравнения. Для использования полученных данных при расчете термодинамических функций образования нитрида ванадия необходимы аналогичные данные

Таблица 1.3

Коэффициенты уравнения равновесного давления азота ( $p$  — мм рт. ст.) над нитридом ванадия  $VN_x$  для разных температур:

$$\lg p = A_0 + A_1 \frac{4x^2 - 1}{4x^2} + A_2 (2x - 1) + 2 \lg \frac{x}{1-x} \quad [36]$$

Кoeffициент	T, K							
	1570	1620	1670	1720	1770	1820	1870	1920
$A_0$	-5,891	-5,175	-4,685	-4,143	-3,612	-3,192	-2,810	-2,430
$A_1$	2,538	1,642	1,280	0,751	0,231	-0,265	-1,059	-1,407
$A_2$	2,475	2,760	2,852	3,063	3,201	3,605	4,186	4,352

Таблица 1.4

Термодинамические функции образования  $\delta-NbN_x$  [43]

x	$-\Delta G_T^0$ , кДж/г-форм			$-\Delta S_T^0$ , Дж/(г-форм·К)			$-\Delta H_T^0$ , кДж/г-форм		
	T, K			T, K			T, K		
	1770	1870	1970	1770	1870	1970	1770	1870	1970
0,74	—	59,1	55,3	—	36,2	39,5	—	127,0	133,3
0,76	63,1	59,6	55,6	33,6	37,8	41,0	122,7	130,3	136,6
0,78	63,7	59,9	55,8	35,2	39,3	42,6	126,0	133,5	139,8
0,80	64,1	60,2	56,0	36,7	40,9	44,1	129,2	136,7	143,0
0,82	64,4	60,4	—	38,3	42,5	—	132,4	140,0	—
0,84	64,7	60,5	—	40,0	44,1	—	135,6	143,1	—
0,86	64,9	—	—	41,7	—	—	138,8	—	—
0,88	65,0	—	—	43,4	—	—	142,0	—	—
0,89	65,0	—	—	44,3	—	—	143,6	—	—

Таблица 1.5

Зависимость теплот образования ( $\Delta H_{f_{2,00}}^0$ , кДж/г-форм) кубических оксидов титана и ванадия от состава

$TiO_x$ [3]		$VO_x$ [11]	
x	$-\Delta H_{f_{2,00}}^0$	x	$-\Delta H_{f_{2,00}}^0$
0,807	433,3±1,3	0,855	378,9±6,7
0,872	471,6±0,8	0,904	393,6±6,7
0,937	497,9±0,4	0,945	406,5±4,2
0,967	512,7±0,3	1,003	427,1±8,4
1,009	529,0±0,1	1,047	452,2±6,3
1,025	537,7±0,2	1,094	464,3±7,1
1,117	579,8±0,2	1,176	497,0±6,7
1,212	623,7±0,4	1,188	500,7±6,7
—	—	1,230	520,4±6,7

по равновесному давлению азота над  $\alpha$ -раствором азота в металлическом ванадии и над нижним  $\beta$ -нитридом ванадия.

**Нитрид ниобия.** Согласно [96], теплота образования близкого к стехиометрии кубического  $\delta$ -NbN составляет —237,8 кДж/г-форм. Подробное исследование термодинамических функций образования  $\delta$ -NbN в области 1770 — 2020 К выполнено в работе [43]. Результаты [43] по определению свободной энергии, энтропии и теплоты образования нитрида ниобия в области гомогенности приведены в табл. 1.4.

**Оксид титана.** Теплота образования кубического оксида титана  $TiO_x$ , имеющего структурные вакансии и в металлической, и в кислородной подрешетках одновременно, определена в работе [3]. Согласно полученным данным (табл. 1.5), теплота образования  $TiO_x$  является линейной функцией состава при  $x < 1,00$  и  $x > 1,00$ , тогда как составу  $TiO_{1,00}$  соответствует излом. Значение теплоты образования для бездефектного по титану и кислороду монооксида титана, вычисленное в [24], составляет —294,5 кДж/г-форм.

**Оксид ванадия.** Теплота образования кубического оксида ванадия  $VO_x$ , имеющего, как и  $TiO_x$ , двойную дефектность, вычислена [11] на основе определенных калориметрически теплот сгорания. Теплота образования  $VO_x$  в зависимости от состава изменяется линейно, однако составу  $VO_{1,00}$  соответствует излом (см. табл. 1.5).

### 1.2.2. Низкотемпературная теплоемкость

В области низких температур теплоемкость несверхпроводящих веществ с достаточной точностью описывается выражением

$$C_p = \gamma T + \alpha T^3. \quad (1.6)$$

Линейный член преобладает при достаточно низких температурах и связан с теплоемкостью электронов проводимости вблизи энергии Ферми  $E_F$ . Коэффициент электронной теплоемкости  $\gamma$  равен

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k^2 N(E_F) (1 + \lambda), \quad (1.7)$$

где  $N(E_F)$  — плотность спиновых состояний на формульную единицу;  $\lambda$  — коэффициент увеличения плотности состояний  $N(E_F)$  в сравнении с простыми невзаимодействующими электронными системами (для соединений на основе переходных металлов  $\lambda = 0,5 \pm 0,2$ ). Второй член уравнения (1.6) представляет собой решеточный вклад и связан с характеристической температурой Дебая  $\theta_D$  соотношением

$$\alpha = \frac{12}{5} \pi^4 k \theta_D^{-3}. \quad (1.8)$$

Таблица 1.6  
Коэффициенты электронной теплоемкости ( $\gamma$ , мДж/(г-атом·К<sup>2</sup>)) карбидов и нитридов [47, 60, 75, 78, 107]

Соединение	$\gamma$	Соединение	$\gamma$	Соединение	$\gamma$
TiC <sub>0,5</sub>	2,8	NbC <sub>0,77</sub>	2,11	TaC	2,8
TiC <sub>0,9</sub>	1,285	NbC <sub>0,83</sub>	2,15	TaC	3,2
TiC <sub>0,995</sub>	1,02	NbC <sub>0,86</sub>	2,22	TiN	2,5
TiC	0,51	NbC <sub>0,91</sub>	2,52	TiN	3,3
TiC	0,75	NbC <sub>0,95</sub>	2,59	ZrN	2,67
ZrC	0,75	NbC <sub>0,98</sub>	2,83	HfN	2,73
HfC	0,75	NbC <sub>0,99</sub>	2,83	ThN	3,12
ThC	2,92	TaC <sub>0,78</sub>	2,64	VN	4,5
VC <sub>0,83</sub>	2,8	TaC <sub>0,83</sub>	2,05	VN	8,6
VC <sub>0,84</sub>	3,0	TaC <sub>0,83</sub>	2,11	NbN <sub>0,84</sub>	3,01
VC <sub>0,88</sub>	3,15	TaC <sub>0,93</sub>	2,68	NbN <sub>0,91</sub>	2,64
NbC <sub>0,75</sub>	2,09	TaC <sub>0,95</sub>	2,87	NbN <sub>x</sub>	4,08—4,56

Таблица 1.7  
Теплоемкость, энтропия (Дж/(г-форм К)) и энтальпия (Дж/г-форм) карбидов титана [12]

T, К	TiC <sub>0,99</sub>			TiC <sub>0,95</sub>		
	$C_p$	$S_T^0 - S_{12}^0$	$H_T^0 - H_{12}^0$	$C_p$	$S_T^0 - S_{12}^0$	$H_T^0 - H_{12}^0$
12	0,0419	—	—	0,0343	—	—
20	0,0770	0,0289	0,465	0,0800	0,0272	0,440
40	0,448	0,1549	4,480	0,528	0,1775	5,242
60	1,922	0,5681	25,79	2,022	0,6319	28,60
100	7,586	2,776	207,7	7,700	2,893	215,6
140	14,36	6,406	646,4	14,49	6,573	659,8
180	20,77	10,802	1352,0	20,81	11,003	1369,0
220	26,29	15,516	2294,0	26,04	15,692	2307,0
260	30,77	20,285	3437,0	30,31	20,406	3437,0
298	34,33	24,736	4681,0	34,00	24,798	4668,0
300	34,37	24,949	4744,0	34,00	25,020	4727,0

Таблица 1.8  
Теплоемкость, энтропия (Дж/(г-форм К)) и энтальпия (Дж/г-форм) карбида циркония [108]

T, К	$C_p$	$H_T^0 - H_0^0$	$S_T^0$	T, К	$C_p$	$H_T^0 - H_0^0$	$S_T^0$
5	0,0033	0,004	0,0013	180	26,113	2005,9	17,0939
20	0,1181	0,615	0,0423	220	29,915	3153,1	22,831
40	1,3846	12,163	0,3952	260	34,960	4478,6	28,349
60	4,7014	70,34	1,5290	298	37,924	5865,7	33,356
100	12,791	421,53	5,8376	300	38,050	5939,0	33,578
140	19,975	1080,2	11,3106				

Таблица 1.9

Теплоемкость, энтропия (Дж/(г·атом·К)) и энтальпия (Дж/г·атом) карбида ванадия [69]

T, К	VC <sub>0,712</sub>			VC <sub>0,830</sub>			VC <sub>0,861</sub>		
	C <sub>p</sub>	H <sub>T</sub> <sup>0</sup> - H <sub>10</sub> <sup>0</sup>	S <sub>T</sub> <sup>0</sup>	C <sub>p</sub>	H <sub>T</sub> <sup>0</sup> - H <sub>10</sub> <sup>0</sup>	S <sub>T</sub> <sup>0</sup>	C <sub>p</sub>	H <sub>T</sub> <sup>0</sup> - H <sub>10</sub> <sup>0</sup>	S <sub>T</sub> <sup>0</sup>
10	0,008	—	—	0,004	—	—	0,04	—	—
50	1,00	11,97	0,29	0,71	9,00	0,25	0,67	8,00	0,21
100	5,61	171,95	2,39	4,81	138,96	1,76	4,69	134,98	1,67
150	9,84	561,0	5,48	8,96	485,7	4,52	8,83	473,1	4,40
200	13,15	1138,8	8,79	12,43	1025,8	7,62	12,27	1004,8	7,45
250	15,78	1863,1	12,02	15,28	1720,8	10,72	15,07	1691,5	10,47
298	17,75	2671,2	14,99	17,38	2507,9	13,56	17,17	2466,0	13,31
300	17,84	2704,7	15,07	17,46	2512,1	13,69	17,25	2503,7	13,40

Таблица 1.10

Теплоемкость (Дж/(г·форм·К)) карбидов ниобия [107]

T, К	C <sub>p</sub>			T, К	C <sub>p</sub>		
	NbC <sub>0,702</sub>	NbC <sub>0,825</sub>	NbC <sub>0,980</sub>		NbC <sub>0,702</sub>	NbC <sub>0,825</sub>	NbC <sub>0,980</sub>
10	0,079	0,079	0,163	100	13,721	13,470	14,349
20	0,284	0,305	0,318	140	18,699	19,327	20,080
30	0,711	0,782	0,795	180	23,092	24,347	25,058
40	1,652	1,757	2,008	220	27,066	28,823	29,534
60	5,815	5,564	6,484	260	30,580	32,337	33,550
80	10,500	9,873	10,835	298	33,341	35,182	36,771

Таблица 1.11

Параметры функции (1.9), аппроксимирующей температурную зависимость теплоемкости карбида ниобия NbC<sub>y</sub> [99]

Состав	θ <sub>D</sub> , К	θ <sub>E</sub> , К	Состав	θ <sub>D</sub> , К	θ <sub>E</sub> , К
NbC <sub>0,75</sub>	347	844	NbC <sub>0,88</sub>	355	825
NbC <sub>0,81</sub>	375	825	NbC <sub>0,93</sub>	375	813
NbC <sub>0,83</sub>	358	823	NbC <sub>0,97</sub>	366	820

Для реальных твердых веществ в выражение для теплоемкости входят величины более высоких порядков по температуре.

Таким образом, низкотемпературную теплоемкость можно характеризовать значением коэффициента электронной теплоемкости γ. Значения γ приведены в табл. 1.6.

**Карбид титана.** Адиабатические измерения теплоемкости карбидов титана TiC<sub>0,95</sub> и TiC<sub>0,99</sub> в области температур 12 — 300 К выполнены авторами [12] — см. табл. 1.7.

**Карбид циркония.** Измерения теплоемкости и определение термодинамических характеристик карбида циркония ZrC<sub>0,99</sub> в интервале температур 5 — 350 К выполнены адиабатическим методом в работе [108] — см. табл. 1.8.

**Карбид ванадия.** Теплоемкость карбидов VC<sub>0,712</sub>, VC<sub>0,830</sub> и VC<sub>0,861</sub> в области 10 — 300 К исследована в [69]. Ошибка измерения не превышала 1%. Результаты работы приведены в табл. 1.9.

**Карбид ниобия.** Теплоемкость карбида ниобия в области гомогенности в интервале 1,5 — 18,0 К (см. табл. 1.6) изучена авторами [107]. В работе [101] при температурах 7 — 320 К измерена теплоемкость карбидов NbC<sub>0,702</sub>, NbC<sub>0,825</sub> и NbC<sub>0,98</sub> (табл. 1.10); энтропия S<sub>298</sub><sup>0</sup> для этих составов карбида ниобия составляет 32,11; 32,91 и 34,71 Дж/(г·форм·К) соответственно.

Теплоемкость неупорядоченного карбида ниобия составов NbC<sub>0,75</sub>, NbC<sub>0,81</sub>, NbC<sub>0,83</sub>, NbC<sub>0,88</sub>, NbC<sub>0,93</sub>, NbC<sub>0,97</sub> измерена адиабатическим методом в интервале температур 80 — 300 К в работе [99]. Экспериментальные зависимости теплоемкости NbC<sub>y</sub> были описаны суперпозицией дебаевского и эйнштейновского членов

$$C_p(T) = \frac{1}{2} (1 + \gamma) \left[ C_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) + C_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right) \right]. \quad (1.9)$$

Значения температур Дебая и Эйнштейна, по данным [99], для NbC<sub>y</sub> различных составов приведены в табл. 1.11. Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости от рассчитанных по (1.9) не превышало 2%.

**Карбид тантала.** Теплоемкость карбида тантала в области гомогенности в интервале 1,5 — 18 К (см. табл. 1.6) изучена в работе [107]. Автором [90] в интервале 50 — 300 К измерена теплоемкость близкого к стехиометрии карбида тантала.

**Нитрид титана.** Проведены [102] адиабатические измерения теплоемкости близкого к стехиометрии кубического нитрида титана в интервале 50 — 300 К (табл. 1.12). Температурную зависимость теплоемкости нитрида титана с точностью 2% можно описать уравнением

$$C_p(T) = \frac{1}{2} C_E \left( \frac{273}{T} \right) + \frac{1}{2} C_E \left( \frac{580}{T} \right) + C_D \left( \frac{927}{T} \right), \quad (1.10)$$

Таблица 1.12

Теплоемкость (Дж/(г-форм·К)) нитридов титана [102], циркония [106], ванадия [103]

TiN <sub>x</sub>		ZrN <sub>x</sub>		VN <sub>x</sub>	
T, K	C <sub>p</sub>	T, K	C <sub>p</sub>	T, K	C <sub>p</sub>
52,5	2,206	53,1	5,012	52,6	5,321
60,5	3,387	62,0	7,107	60,9	7,120
69,7	4,978	72,7	9,655	69,4	8,994
78,5	6,624	80,5	11,425	80,0	11,245
94,9	9,759	95,2	14,545	94,7	14,123
125,2	15,508	124,8	20,360	125,1	19,448
145,8	19,163	145,9	24,041	145,6	22,644
185,7	25,426	186,2	30,024	185,6	28,028
206,0	28,072	206,7	32,563	205,8	30,304
226,3	30,505	226,5	34,667	226,1	32,324
246,0	32,523	246,0	36,453	246,1	34,132
266,1	34,474	266,4	38,181	266,0	35,750
286,2	36,182	286,8	39,666	286,1	37,227
298,2	37,103	298,2	40,390	298,2	37,984

где  $C_D$  и  $C_E$  — функции Дебая и Эйнштейна. Энтропия кубического нитрида титана, рассчитанная в [102] графическим интегрированием зависимости  $C_p(T)$ , составляет  $30,12 \pm 0,17$  Дж/(г-форм·К) для 298 К.

**Нитрид циркония.** Низкотемпературная теплоемкость близкого к стехиометрии моонитрида циркония исследована [106] в интервале температур 53 — 298 К (табл. 1.12) и описана зависимостью

$$C_p(T) = C_E\left(\frac{673}{T}\right) + C_D\left(\frac{360}{T}\right). \quad (1.11)$$

Согласно оценке [106], стандартная энтропия  $ZrN_{1,0}$  при 298 К равна  $38,86 \pm 0,21$  Дж/(г-форм·К).

**Нитрид ванадия.** Низкотемпературная теплоемкость близкого к стехиометрии моонитрида ванадия измерена адиабатическим методом в работе [103] — см. табл. 1.12. Стандартная энтропия, найденная методом численного интегрирования зависимости  $C_p(T)$ , составляет  $37,27 \pm 0,17$  Дж/(г-форм·К).

**Нитрид ниобия.** Низкотемпературная теплоемкость нитрида ниобия  $NbN_{0,95}$  со структурой типа NaCl определена [71] в интервале температур 11 — 20 К. При 14,7 — 15,3 К на зависимости  $C_p(T)$  обнаружена аномалия, связанная с переходом нитрида ниобия в сверхпроводящее состояние. Выше температуры перехода теплоемкость описана уравнением

$$C_p(T) = 464(T^3/\theta_D^3) \quad (1.12)$$

Таблица 1.13

Теплоемкость, энтропия (Дж/(г-атом·К)), энтальпия (Дж/г-форм) и характеристическая температура Дебая  $\theta_D$  оксидов ванадия [68]

T, K	VO <sub>0,86</sub>				VO <sub>0,99</sub>			
	C <sub>p</sub>	S <sub>T</sub> <sup>0</sup>	H <sub>T</sub> <sup>0</sup> - H <sub>0</sub> <sup>0</sup>	θ <sub>D</sub> , K	C <sub>p</sub>	S <sub>T</sub> <sup>0</sup>	H <sub>T</sub> <sup>0</sup> - H <sub>0</sub> <sup>0</sup>	θ <sub>D</sub> , K
10	0,01	—	—	—	0,01	—	—	—
20	0,09	—	—	—	0,08	—	—	—
40	0,70	—	—	—	0,63	—	—	—
50	1,38	0,46	17	—	1,23	0,41	16	—
60	—	—	—	552	—	—	—	576
100	6,56	2,96	212	603	6,18	2,61	190	621
150	11,38	6,67	665	650	11,17	6,11	630	658
200	15,04	10,48	1331	679	15,01	9,87	1287	680
250	17,51	14,12	2149	703	17,68	13,53	2109	693
273	18,38	15,70	2563	715	18,52	15,13	2526	703
298	19,16	17,35	3032	724	19,24	16,78	2998	719
300	19,22	17,48	3070	725	19,28	16,91	3037	720

T, K	VO <sub>1,24</sub>				VO <sub>1,30</sub>			
	C <sub>p</sub>	S <sub>T</sub> <sup>0</sup>	H <sub>T</sub> <sup>0</sup> - H <sub>0</sub> <sup>0</sup>	θ <sub>D</sub> , K	C <sub>p</sub>	S <sub>T</sub> <sup>0</sup>	H <sub>T</sub> <sup>0</sup> - H <sub>0</sub> <sup>0</sup>	θ <sub>D</sub> , K
10	0,01	—	—	—	0,01	—	—	—
20	0,08	—	—	—	0,10	—	—	—
40	0,63	—	—	—	0,78	—	—	—
50	1,24	0,41	16	—	1,52	0,51	19	—
60	—	—	—	579	—	—	—	533
100	6,43	2,77	200	609	6,28	2,95	210	617
150	11,50	6,37	652	646	11,90	6,56	664	629
200	15,58	10,26	1334	651	16,18	10,61	1373	627
250	18,66	14,08	2194	635	19,58	14,59	2269	590
273	19,70	15,77	2635	627	20,84	16,37	2734	563
298	20,60	17,54	3138	620	21,92	18,23	3269	530
300	20,66	17,68	3179	619	22,00	18,38	3313	533

с температурой Дебая  $\theta_D = 253$  К. Автор [60] приводит для нитридов  $NbN_{0,84}$  и  $NbN_{0,91}$  значения  $\theta_D$ , равные 331 и 307 К соответственно.

**Оксид титана.** Теплоемкость оксида титана  $TiO_{1,01}$  в интервале температур 55 — 300 К измерена в работе [67] с применением низкотемпературного адиабатического калориметра; с использованием полученных результатов рассчитаны энтропия  $S_{298}^0 = 17,89$  Дж/(г-атом·К) и энтальпия  $H_{298}^0 - H_0^0 = 3,172$  кДж/г-атом.

**Оксид ванадия.** Исследования низкотемпературной теплоемкости, энтальпии и энтропии оксида ванадия  $VO_x$  ( $T = 60 - 300$  К) проведены авторами [68], обнаружившими немонокотное изменение теплоемкости и энтропии с составом (табл. 1.13). Результаты



измерения теплоемкости были использованы для расчета характеристических температур Дебая  $\theta_D$  (экспериментальные значения  $C_p$  с этой целью пересчитывались на  $C_p$  по уравнению Нернста — Линдемана).

### 1.2.3. Высокотемпературная энтальпия

Высокотемпературные термодинамические функции определены в основном для карбидов. Подобные данные для нитридов немногочисленны, относятся, как правило, к образцам неопределенного состава и не вполне надежны, поскольку в процессе высокотемпературных вакуумных измерений состав нитридов вследствие испарения может заметно меняться.

Результаты измерения высокотемпературной энтальпии обычно представляют уравнениями вида

$$H_T^0 - H_{298}^0 = A + BT + CT^2 + DT^{-1}. \quad (1.13)$$

Стормс [59] предложил включать в зависимость (1.13) для лучшего описания экспериментальных данных еще один член, пропорциональный  $T^3$ :

$$H_T^0 - H_{298}^0 = A + BT + CT^2 + DT^{-1} + FT^3. \quad (1.14)$$

Следует отметить, что аппроксимация температурных зависимостей энтальпии и теплоемкости в области высоких температур степенными полиномами физически не вполне оправдана, так как быстрое возрастание этих величин при температурах, близких к точке плавления, связано главным образом с образованием равновесных термических вакансий. В связи с этим в работе [42] было предложено энтальпию аппроксимировать уравнением вида

$$H_T^0 - H_{298}^0 = A + BT + CT^2 + UP \exp(-U/RT), \quad (1.15)$$

где  $U$  — энергия образования термических вакансий;  $P$  — энтропийный множитель.

Температурные зависимости теплоемкости, соответствующие уравнениям (1.13) — (1.15), имеют вид

$$C_p(T) = B + 2CT - DT^{-2}, \quad (1.16)$$

$$C_p(T) = B + 2CT - DT^{-2} + 3FT^2, \quad (1.17)$$

$$C_p(T) = B + 2CT + \frac{U^2 P}{R} T^{-2} \exp\left(-\frac{U}{RT}\right). \quad (1.18)$$

Значения коэффициентов уравнений (1.13) — (1.18) температурной зависимости энтальпии и теплоемкости карбидов и нитридов приведены в табл. 1.14. Результаты по энтальпии получены, как правило, методом смешения с использованием массивного калориметра. Исследования [93 — 95] выполнены методом смешения на установке с адиабатическим калориметром.

В работе [40] энтальпия карбида ванадия определена на препаратах, содержащих незначительное количество кислорода и азота, например, на  $V(C_{0,995}O_{0,002}N_{0,003})_{0,913}$ , который авторами кратко обозначен  $VC_{0,813}$ . Аналогично обозначены составы других исследованных препаратов. Однако фактическое содержание углерода в карбиде при такой форме записи оказывается завышенным, поэтому при записи составов карбида ванадия в табл. 1.14 индекс при углероде исправлен в соответствии с его действительным содержанием.

В публикации [61] на основе экспериментальных данных по энтальпии карбида циркония  $ZrC_x$  в области гомогенности предложено единое уравнение, описывающее температурно-концентрационную зависимость энтальпии  $ZrC_x$  в интервале 1300 — 2200 К:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = (0,573 + 0,427x)(30,765T + 7,054 \cdot 10^{-3}T^2 - 3230) \text{ Дж/г-форм.}$$

Авторы [28] предложили уравнение, с точностью до 3% описывающее теплоемкость кубического карбида тантала  $TaC_x$  в области гомогенности для интервала 1200 — 2200 К:

$$C_p = 30,56 - 6,28 \cdot 10^{-3}T + (3,236 + 6,18 \cdot 10^{-3}T) \exp x, \text{ Дж/(г-форм} \cdot \text{К)}.$$

Авторы [5] для описания экспериментальных данных по температурно-концентрационным зависимостям энтальпии нитридов  $TiN_x$ ,  $ZrN_x$  и  $HfN_x$  в интервале температур 1200 — 2200 К и нитрида ванадия  $VN_x$  в интервале 400 — 1400 К предложили следующие уравнения:

$$TiN_x: H_T^0 - H_{298}^0 = (0,972 - 0,492x + 0,52x^2)(41,113T + 5,35 \cdot 10^{-3}T^2 - 12726), \text{ Дж/г-форм;}$$

$$ZrN_x: H_T^0 - H_{298}^0 = (1,224 - 1,094x + 0,87x^2) \times (41,85T + 5,033 \cdot 10^{-3}T^2 - 12960), \text{ Дж/г-форм;}$$

$$HfN_x: H_T^0 - H_{298}^0 = \exp[0,348(x - 1)](43,699T + 4,493 \cdot 10^{-3}T^2 + 619,128 \cdot 10^3T^{-1} - 15499), \text{ Дж/г-форм;}$$

$$VN_x: H_T^0 - H_{298}^0 = (0,581 + 0,419x)(43,49T + 5,497 \cdot 10^{-3}T^2 + 782,277 \cdot 10^3T^{-1} - 16022), \text{ Дж/г-форм.}$$

Измерения энтальпии кубического монооксида титана трех составов  $TiO_{0,96}$ ,  $TiO_{0,99}$  и  $TiO_{1,01}$  в интервале 650 — 2300 К были выполнены в работе [30]. Для исследованных оксидов титана трех указанных составов значения энтальпии в пределах

Коэффициенты уравнений (1.13) — (1.18) температурной зависимости энтальпии (Дж/(г-форм)) и теплоемкости (Дж/(г-форм·К))

Соединение	$A \cdot 10^{-3}$	$B$	$C \cdot 10^3$	$D \cdot 10^{-3}$	$F \cdot 10^7$	$UP \cdot 10^{-3}$	$\frac{U}{P} \cdot 10^{-4}$	$\frac{UP}{R} \cdot 10^{-3}$	$T, K$	Литература
$TiC_{0,84}$	10,492	33,813	4,568	—	—	5037,0	12,502	15034,8	1300—2500	[63]
$TiC_{0,71}$	9,437	33,955	4,991	—	—	430,4	10,262	1054,7	1300—2500	[63]
$TiC_{0,82}$	9,814	34,097	5,828	—	—	—	—	—	1300—2500	[63]
$TiC_{0,95}$	13,678	41,131	4,476	—	—	—	—	—	1300—2700	[95]
$TiC_{0,99}$	8,411	34,240	6,619	—	—	—	—	—	1300—2500	[63]
$TiC_{0,99}$	19,946	49,53	1,67	14,99	—	—	—	—	400—1800	[97]
$TiC_{1,0}$	22,193	55,668	-4,069	17,636	-16,099	—	—	—	300—3000	[59]
$ZrC_{0,99}$	8,503	33,733	4,036	—	—	6778,4	13,145	31916,0	1300—2500	[64]
$ZrC_{0,76}$	6,678	32,498	4,915	—	—	69,46	8,356	138,6	1300—2500	[64]
$ZrC_{0,958}$	9,265	38,179	0,477	—	—	—	—	—	1300—2700	[95]
$ZrC_{0,96}$	22,733	59,570	-6,524	16,401	19,412	—	—	—	300—3000	[59]
$ZrC_{0,99}$	11,506	30,685	6,963	—	—	—	—	—	1300—2500	[64]
$ZrC_{1,0}$	19,925	52,888	-1,740	13,406	8,721	—	—	—	500—2300	[34]
$HfC_{0,71}$	20,909	42,772	2,767	—	—	—	—	—	1300—2500	[29]
$HfC_{0,85}$	17,618	42,985	3,040	—	—	—	—	—	1300—2500	[29]
$HfC_{0,90}$	16,559	42,149	2,638	—	—	—	—	—	1300—2800	[94]
$HfC_{0,98}$	16,281	44,070	4,590	8,181	-4,249	—	—	—	300—3000	[59]
$HfC_{0,99}$	13,310	43,216	3,337	—	—	—	—	—	1300—2500	[29]
$VC_{0,72}$	19,050	40,968	4,668	—	—	—	—	—	1300—2500	[62]
$VC_{0,75}$	16,789	41,026	4,878	—	—	—	—	—	1300—2500	[62]
$VC_{0,86}$	13,272	41,135	5,087	—	—	—	—	—	1300—2500	[62]
$VC_{0,749}$	15,422	45,043	5,091	4,609	—	—	—	—	400—1100	[40]
$VC_{0,809}$	14,778	43,132	6,746	3,950	—	—	—	—	400—1100	[40]
$VC_{0,842}$	17,158	47,473	4,043	7,898	—	—	—	—	400—1100	[40]
$VC_{0,869}$	18,056	50,062	2,158	8,778	—	—	—	—	400—1100	[40]
$VC_{0,880}$	16,775	46,186	4,064	7,898	—	—	—	—	400—1100	[40]
$NbC_{0,749}$	13,356	37,472	4,719	5,725	—	—	—	—	300—1800	[14]
$NbC_{0,75}$	18,585	42,245	2,382	—	—	363,1	9,591	832,6	1300—2500	[64]
$NbC_{0,86}$	22,529	47,315	1,742	—	—	19,6	6,824	31,9	1300—2500	[64]
$NbC_{0,867}$	14,591	40,612	4,166	6,322	—	—	—	—	300—1800	[14]
$NbC_{0,87}$	14,963	41,164	3,872	6,988	0,703	—	—	—	300—1800	[59]
$NbC_{0,91}$	22,852	48,169	1,926	—	—	—	—	—	300—1800	[59]
$NbC_{0,97}$	17,543	46,536	2,692	—	—	4,5	5,971	6,4	1300—2500	[64]
$NbC_{0,98}$	17,132	45,452	3,840	—	—	—	—	—	1300—2800	[93]
$NbC_{0,99}$	19,984	48,496	2,186	—	-2,177	—	—	—	300—1800	[59]
$NbC_{1,00}$	16,802	45,176	3,613	9,002	—	—	—	—	1300—2500	[64]
$NbC_{1,0}$	17,982	47,060	2,617	10,634	—	—	—	—	300—1800	[14]
									300—2400	[34]
$TaC_{0,70}$	11,430	37,489	2,851	—	—	—	—	—	1200—2300	[28]
$TaC_{0,78}$	11,639	38,092	3,387	—	—	—	—	—	1200—2300	[28]
$TaC_{0,85}$	12,058	38,435	4,086	—	—	—	—	—	1200—2300	[28]
$TaC_{0,99}$	12,142	39,289	5,070	—	—	—	—	—	1200—2300	[28]
$TaC_{1,0}$	19,343	47,755	2,767	—	—	—	—	—	1300—2800	[93]
TiN	19,196	49,865	1,675	12,393	—	—	—	—	300—1800	[97]
ZrN	16,454	46,055	3,517	7,201	—	—	—	—	300—1700	[77]
VN	17,149	45,804	4,396	9,253	—	—	—	—	400—1600	[91]
NbN	11,853	36,383	11,304	—	—	—	—	—	300—600	[92]

ошибки измерения совпадают между собой и для области температур 300 — 1200 К их энтальпию можно описать полиномом  $H_T^0 - H_{298}^0 = 47,866T + 5,35 \cdot 10^{-3}T^2 + 986,7 \cdot 10^3 T^{-1} - 18060$ , Дж/г-форм. В этой же работе установлено, что плавление  $TiO_{0,99}$  происходит при 2000 — 2050 К, теплота плавления составляет  $\Delta H_{пл} = 47,15$  кДж/г-форм.

Выполненный краткий обзор основных термодинамических свойств нестехиометрических соединений типа фаз внедрения показывает, что к настоящему времени отдельные соединения, в особенности карбиды, исследованы достаточно подробно, однако сопоставление имеющихся данных затруднено, так как они получены разными методами, имеют различную точность, относятся к разным температурным интервалам. Явно недостаточно надежных данных по термодинамическим свойствам нитридов и оксидов.

### 1.3. ИСПАРЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследованию испарения тугоплавких соединений типа фаз внедрения посвящено большое число оригинальных работ, монографий и справочников. Это объясняется тем, что свойства, характеризующие поведение тугоплавких соединений в вакууме при высоких температурах, изучены недостаточно.

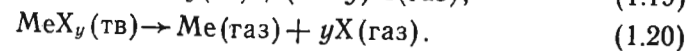
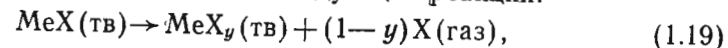
Испарение тугоплавких нестехиометрических соединений обладает целым рядом особенностей. Одной из наиболее важных особенностей является то, что наличие областей гомогенности обуславливает концентрационные зависимости различных термодинамических функций, как интегральных, так и парциальных.

Испарение нестехиометрических соединений представляет значительный интерес не только с практической, но и с научной точки зрения, так как позволяет непосредственно исследовать процесс образования структурных вакансий в неметаллической либо в металлической подрешетке в зависимости от соотношения скоростей испарения компонентов. Для определения термодинамических характеристик образования структурных вакансий наибольший интерес представляет конгруэнтное испарение нестехиометрических соединений в вакууме.

#### 1.3.1. Условия конгруэнтного испарения

При нагревании тугоплавких нестехиометрических соединений типа фаз внедрения в вакууме может наблюдаться их сублимация либо полная или частичная диссоциация, сопровождающаяся испарением их составляющих. Фактически картина испарения более сложная, так как эти процессы могут протекать одновременно при непрерывно меняющемся составе испаряющегося твердого соединения.

В упрощенной форме испарения соединение переменного состава можно записать в виде следующей реакции:



Равновесие в гетерогенной системе «твердое тело — газ» в общем случае описывается правилом фаз Гиббса

$$f = k + 2 - \Phi, \quad (1.21)$$

где  $f$  — число степеней свободы (число независимых внешних термодинамических параметров);  $k$  — число компонентов системы;  $\Phi$  — число фаз системы.

Для реакции (1.19) система состоит из двух компонентов и двух фаз, поэтому обладает двумя степенями свободы. Следовательно, давление в такой системе зависит не только от температуры, но и от состава фаз. Как видно из уравнения (1.19), в подобной системе в процессе испарения меняются состав фаз и давление пара, т. е. между давлением пара при данной температуре и составом твердой фазы нельзя установить взаимно однозначное соответствие.

Реакция (1.20) моновариантна и описывает случай конгруэнтного испарения, при котором каждой температуре в равновесных условиях соответствует вполне определенное давление пара и постоянный состав твердой фазы. С точки зрения кинетики условием конгруэнтного испарения является пропорциональность скоростей испарения компонентов соединения их концентрациям, т. е.

$$V_1 : V_2 : V_3 : \dots : V_i = x_1 : x_2 : x_3 : \dots : x_i. \quad (1.22)$$

Для описания парциального давления пара тугоплавких нестехиометрических соединений типа фаз внедрения можно использовать статистико-термодинамические методы, в которых термодинамические функции выражаются через статистическую сумму состояний  $Z$ . Согласно [82], потенциальную энергию соединения  $MeX_y$  можно представить как сумму потенциальных энергий взаимодействия ближайших соседей. В этом случае в приближении регулярных растворов статистическую сумму можно записать в виде

$$Z = \sum \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \frac{N!}{N_2!(N-N_2)!} [a_1 K_1(T)]^{N_1} [a_2 K_2(T)]^{N_2} \times \\ \times \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left( N_1 E_1 + N_2 E_2 + \frac{N_1^2}{2N} E_{11} + \frac{N_2^2}{2N} E_{22} + \frac{N_1 N_2}{N} E_{12} \right) \right], \quad (1.23)$$

где  $N$  — общее число узлов кристаллической решетки;  $N_1$  и  $N_2$  — количество атомов металла и неметалла;  $a_1$  и  $a_2$  — активности

металлических и неметаллических атомов;  $K_1(T)$  и  $K_2(T)$  — температурно-зависимые вклады в колебательную сумму состояний;  $E_1$  и  $E_2$  — энергии, необходимые для перевода одного моля металла и одного моля неметалла из стандартного состояния в рассматриваемое соединение;  $E_{11}$ ,  $E_{22}$  и  $E_{21}$  — энергии парных взаимодействий  $Me—Me$ ,  $X—X$  и  $Me—X$  соответственно (индексы 1 и 2 относятся к металлу и неметаллу).

Учитывая соотношение для свободной энергии  $F = -kT \ln Z$ , можно для активностей металлического и неметаллического компонентов соединения получить следующие выражения:

$$RT \ln \frac{a_1}{1-y} = E_1 + \frac{1}{2}E_{11} - \frac{1}{2}y^2E_{22} - RT \ln K_1'(T), \quad (1.24)$$

$$RT \ln \frac{a_2(1-y)}{y} = E_2 + E_{12} + yE_{22} - RT \ln K_2'(T). \quad (1.25)$$

Поскольку  $a_i = \bar{p}_i / p_i^0$  ( $\bar{p}_i$  — парциальное давление паров,  $p_i^0$  — давление паров чистого компонента), уравнения (1.24) и (1.25) могут быть использованы для анализа экспериментальных данных по испарению. Вместе с тем данный подход не позволяет выполнить обратную операцию, т. е. априорно оценивать давление паров — необходимые для этого значения энергий парных взаимодействий неизвестны.

Анализ данных по испарению карбидов циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала и нитридов титана, циркония и гафния показал [66], что сумма  $E_1 + \frac{1}{2}E_{11}$  (разница в энергиях между металлом с ГЦК решеткой с периодом, равным периоду решетки фазы внедрения, и металлом в стандартном состоянии с ОЦК решеткой) составляет около 4 кДж/моль. Согласно оценке [66], величина  $E_{22}$  положительна по знаку, что свидетельствует об антисвязующем характере взаимодействий между атомами неметалла.

Авторы [5, 6] попытались связать условие конгруэнтного испарения карбидов и нитридов с особенностями структуры этих соединений и энергиями межатомных связей в них. Они исходили из предположения, что энергия единичных связей  $Me—X$  в карбидах и нитридах постоянна и не зависит от числа вакансий в неметаллической подрешетке, тогда как энергия единичных связей  $Me—Me$  меняется в зависимости от состава соединения. Полная энергия решетки определяется количеством парных связей  $Me—X$  и  $Me—Me$  и характером изменения энергии последних с составом. Если в первом приближении энергии связи атомов неметалла и атомов металла с кристаллом соответствующего ГЦК соединения заменить энергиями их связей с ближайшими соседями, то энергию связи атомов неметалла с кристаллом можно заменить энергией шести связей  $Me—X$  (энергии связей  $X—X$  предполагаются пренебрежимо малы-

ми). Энергию связи атома металла с кристаллом можно заменить энергией связи с шестью атомами неметалла и двенадцатью атомами металла. Согласно экспериментальным данным, испарение монокарбидов и мононитридов стехиометрического состава начинается с испарения атомов неметалла. По мнению авторов [5, 6], такое испарение происходит до тех пор, пока энергия связи атомов металла с решеткой кристалла не станет равной энергии связей атомов неметалла с решеткой. При достижении этого равенства атомы металла и неметалла испаряются со скоростью, пропорциональной их содержанию в соединении, т. е. конгруэнтно. Исходя из этого, условие конгруэнтного испарения в [5, 6] было записано в виде

$$6U_{Me-X} = (6-n)U_{Me-X} + 12U_{Me-Me}, \quad (1.26)$$

где  $U$  — энергия соответствующей единичной связи;  $n$  — число структурных вакансий в ближайшем окружении атома металла.

Соотношение (1.26) не может быть использовано для предсказания характера испарения соединения, так как при его применении необходимо знать энергии межатомных взаимодействий. Авторы [5, 6] использовали соотношение (1.26) для качественного анализа экспериментальных данных по конгруэнтному испарению; с помощью такого анализа они попытались установить соотношение между энергиями связей металл — металл и металл — неметалл. В частности, из анализа уравнения (1.26) был сделан вывод о том, что карбиды и нитриды испаряются при составах, близких к стехиометрическим, если энергия связи  $Me—X$  намного превышает энергию связи  $Me—Me$ . Если отличие энергий связей невелико, то состав конгруэнтно испаряющегося соединения сдвигается к нижней границе области гомогенности.

Условия устойчивости конгруэнтного испарения нестехиометрических фаз внедрения рассмотрены авторами [49]. Как было указано, при конгруэнтном испарении соединения выполняется соотношение (1.22), согласно которому скорости испарения компонентов соединения пропорциональны их концентрациям. Однако это условие не позволяет установить, будет ли данный состав инконгруэнтно испаряющегося соединения изменяться при свободном испарении в вакууме таким образом, чтобы достичь конгруэнтно испаряющегося состава. Если любой инконгруэнтно испаряющийся состав соединения стремится к конгруэнтно испаряющемуся составу, то такое испарение является устойчивым (достижимым) конгруэнтным испарением; в обратном случае конгруэнтное испарение неустойчиво (недостижимо).

Согласно [49], критерием устойчивости конгруэнтного испарения может служить функция, зависящая от соотношения состава пара и конденсированной фазы при свободном испарении в вакууме. Рассмотрим твердый раствор, состоящий из  $m_i$ ,

$m_2 \dots m_n$  молей компонентов. Концентрация  $i$ -го компонента в твердом растворе

$$x_i = m_i / \sum m_i. \quad (1.27)$$

Если в течение некоторого времени в вакууме испарилось  $\Delta m_1, \Delta m_2 \dots \Delta m_n$  молей компонентов, то концентрация  $i$ -го компонента в паре равна

$$y_i = \Delta m_i / \sum \Delta m_i. \quad (1.28)$$

Изменение концентрации  $i$ -го компонента в конденсированной фазе вследствие испарения описывается выражением

$$\Delta x_i = \frac{x_i - y_i}{\sum m_i} \sum \Delta m_i \quad (1.29)$$

или, в дифференциальной форме, с учетом  $\Delta m_i > 0$  и  $m_i > 0$

$$\frac{dx_i}{1 - x_i/y_i} > 0. \quad (1.30)$$

Авторами [49] показано, что двустороннее достижение конгруэнтно испаряющегося состава в результате прямого испарения в вакууме любого исходного состава твердого раствора (соединения) возможно в случае, если  $y_i/x_i = f(x_i)$  есть возрастающая функция, т. е.

$$\partial \left( \frac{y_i}{x_i} \right) / \partial x_i > 0. \quad (1.31)$$

Действительно, при конгруэнтном испарении  $x_i = y_i$  и  $y_i/x_i = 1$ . Пусть  $x_i^0$  — концентрация  $i$ -го компонента в конгруэнтно испаряющемся твердом растворе. Если  $x_i < x_i^0$ , то  $y_i/x_i < 1$  и, согласно (1.30),  $dx_i > 0$ , т. е. по мере испарения при  $x_i < x_i^0$  концентрация  $i$ -го компонента в соединении увеличивается, приближаясь к  $x_i^0$ . Если  $x_i > x_i^0$ , то  $y_i/x_i > 1$  и  $dx_i < 0$ , т. е. при испарении в вакууме концентрация  $i$ -го компонента понижается до тех пор, пока не будет достигнут конгруэнтно испаряющийся состав.

Таким образом, неравенство (1.31) является критерием устойчивости конгруэнтного испарения. Его можно преобразовать к виду, более удобному для практического использования:

$$1 + x_k \sum_{i \neq k} x_i \left( \partial \ln \frac{V_k}{V_i} / \partial x_j \right)_{x_m} < 0, \quad (1.32)$$

где  $V_i$  — скорость испарения  $i$ -го компонента;  $i, j, k$  — номера различных компонентов соединения. Скорости испарения компонентов отличаются от их давлений пара или активностей на постоянный множитель, зависящий только от температуры. Это позволяет заменить скорости испарения в уравнении (1.32) на

активности тех же компонентов. Тогда условие устойчивости конгруэнтного испарения можно записать:

$$1 + x_k \sum_{i \neq k} x_i \left( \partial \ln \frac{a_k}{a_i} / \partial x_j \right)_{x_m} < 0. \quad (1.33)$$

Из уравнений (1.32), (1.33) ясно, что общее число условий устойчивости конгруэнтного испарения равно числу способов выбора двух компонентов с разными номерами  $k$  и  $j$ . Для бинарных соединений — карбидов и нитридов переходных металлов — имеется только одно условие устойчивости конгруэнтного испарения

$$1 + x_1 x_2 \frac{\partial \ln (a_1/a_2)}{\partial x_2} < 0 \quad (1.34)$$

( $x_1$  и  $x_2$  — атомные доли металла и неметалла в соединении). В первом приближении активности  $a_1$  и  $a_2$  компонентов соединения  $\text{MeX}_y$  ( $x_1 = 1/(1+y)$ ,  $x_2 = y/(1+y)$ ,  $y = x_2/x_1$ ) можно представить уравнениями

$$\ln a_1 = A + \ln (1 - x_2/x_1) = A + \ln (1 - y), \quad (1.35)$$

$$\ln a_2 = B + \ln \frac{x_2}{x_1(1 - x_2/x_1)} = B + \ln \frac{y}{1 - y}. \quad (1.36)$$

Легко убедиться, что эти уравнения являются частным случаем уравнений (1.24) и (1.25), когда энергия взаимодействия между неметаллическими атомами  $E_{22}$  пренебрежимо мала и не учитываются вклады  $K_1$  и  $K_2$  в колебательную сумму состояний. С учетом (1.35) и (1.36), условие (1.34) можно преобразовать к виду

$$1 + x_1 x_2 \frac{\partial \ln (a_1/a_2)}{\partial x_2} = - \frac{2x_2}{1 - 2x_2} = - \frac{2y}{1 - y}. \quad (1.37)$$

Неравенство (1.37) выполняется для любых составов нестехиометрических монокарбидов и мононитридов  $\text{MeX}_y$ , так как для них  $0 < y < 1$ .

Таким образом, если для нестехиометрического соединения типа фазы внедрения выполняется условие конгруэнтного испарения (1.22), то такое испарение всегда устойчиво, и конгруэнтно испаряющегося состава соединения можно достичь прямым испарением в вакууме любого исходного состава из области гомогенности этого соединения. Вместе с тем до настоящего времени отсутствуют какие-либо физические объяснения того, почему условие (1.22) для одних соединений выполняется и они испаряются конгруэнтно, а для других — не выполняется и они испаряются с непрерывным изменением состава.

### 1.3.2. Экспериментальные исследования конгруэнтного вакуумного испарения

В литературе имеется большое число оригинальных работ по экспериментальному исследованию конгруэнтного испарения тугоплавких нестехиометрических соединений. В данном подразделе, не являющемся обзором, рассматриваются лишь те работы, в которых установлено соответствие между температурой и конгруэнтно испаряющимся при этой температуре составом соединения и результаты которых используются в разделе 1.4 для определения термодинамических характеристик образования структурных вакансий.

Исследование процесса вакуумного испарения карбидов циркония, гафния, ниобия и тантала выполнено в [48, 50] методом Лэнгмюра. Исходные образцы карбидов в форме цилиндрических прутков диаметром 2,5 мм и длиной 30—40 мм нагревали прямым пропусканием тока в вакууме 0,00133 Па ( $10^{-5}$  мм рт. ст.) в течение определенного промежутка времени вплоть до установления постоянного состава. Двухсторонний подход к конгруэнтному испарению достигался при каждой температуре в результате испарения как углерода, так и металла.

**Карбид циркония.** Монокарбид циркония обладает способностью к конгруэнтному испарению. В температурном интервале 2270—3070 К конгруэнтно испаряющиеся составы заметно отличаются от стехиометрического, но лежат в области гомогенности  $ZrC_y$  (табл. 1.15). Зависимость конгруэнтно испаряющегося состава  $ZrC_y$  от температуры описана уравнением

$$\lg(1-y) = -0,1696 - 1633 \frac{1}{T}. \quad (1.38)$$

Для активностей циркония и углерода в исследованном температурном интервале получены следующие соотношения:

$$\lg a_c = -0,8568 + \lg \frac{y}{1-y} - 3356 \cdot \frac{1}{T}, \quad (1.39)$$

$$\lg a_{Zr} = 1,4572 + \lg(1-y) - 6669 \cdot \frac{1}{T}. \quad (1.40)$$

**Карбид гафния.** Вплоть до 2600 К конгруэнтно испаряющийся состав карбида гафния  $HfC_y$  близок к стехиометрическому; при дальнейшем повышении температуры конгруэнтно испаряющиеся составы карбида гафния сдвигаются в область меньших содержаний углерода. Температурная зависимость конгруэнтно испаряющихся составов выражается уравнением

$$\lg(1-y) = 3,149 - 13716 \frac{1}{T}. \quad (1.41)$$

Таблица 1.15

Составы некоторых конгруэнтно испаряющихся карбидов и нитридов

$ZrC_y$ [50]		$NbC_y$ [48]		$TiN_y$ [35]		$ZrN_y$ [26]	
Т, К	y	Т, К	y	Т, К	y	Т, К	y
2273	0,875	2480	0,825	2023	0,902	1973	0,881
2388	0,862	2630	0,804	2073	0,884	2023	0,855
2498	0,851	2760	0,784	2123	0,866	2123	0,798
2613	0,840	2940	0,758	2173	0,846	2173	0,768
2728	0,830	3160	0,728	2223	0,825	2223	0,737
2843	0,821	3310	0,707	2273	0,803	2273	0,707
2958	0,812	—	—	2473	0,710	—	—
3073	0,803	—	—	—	—	—	—

**Карбид ниобия.** В интервале температур 2400—3400 К монокарбид ниобия обладает способностью к конгруэнтному испарению. Конгруэнтно испаряющиеся составы целиком находятся в области гомогенности  $NbC_y$  (табл. 1.15); их зависимость от температуры можно описать уравнением

$$\ln(1-y) = 0,1387 - 2222,4 \frac{1}{T}. \quad (1.42)$$

Для расчета активностей ниобия и углерода в исследованном температурном интервале были предложены следующие уравнения:

$$\lg a_c = -0,298 + \lg \frac{y}{1-y} - 5600 \frac{1}{T}, \quad (1.43)$$

$$\lg a_{Nb} = 0,647 + \lg(1-y) - 1800 \frac{1}{T}. \quad (1.44)$$

**Карбид тантала.** При вакуумном испарении монокарбида тантала  $TaC_y$  происходит интенсивное обезуглероживание образцов и конгруэнтное испарение кубического карбида тантала отсутствует. Конгруэнтное испарение наступает лишь в области гомогенности гексагонального карбида  $Ta_2C_y$ , при этом температурная зависимость составов очень слабая.

**Нитрид титана.** Конгруэнтное испарение кубического нитрида титана установлено в работах [35, 53] для температурного интервала 2000—2500 К. Все конгруэнтно испаряющиеся составы  $TiN_y$  лежат в пределах его области гомогенности (табл. 1.15). Согласно [35], температурная зависимость конгруэнтно испаряющихся составов нитрида титана описывается линейной функцией

$$y = 1,46 - 2,8 \cdot 10^{-4} T. \quad (1.45)$$

Авторы [53] для аппроксимации температурной зависимости конгруэнтно испаряющихся составов  $TiN_y$  использовали более точную экспоненциальную функцию.

**Нитрид циркония.** Конгруэнтное вакуумное испарение кубического нитрида циркония  $ZrN_y$  в интервале температур 1970—2270 К установлено в работе [26]. Все конгруэнтно испаряющиеся составы нитрида циркония лежат в пределах его области гомогенности (табл. 1.15) и в первом приближении могут быть описаны линейной функцией температуры. Более детальный анализ этих данных [19, 22] показал, что эта зависимость сложнее, что обусловлено изменением энергии образования структурных вакансий с составом нитрида циркония.

#### 1.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ВАКАНСИЙ

Высокая концентрация структурных вакансий — характерное свойство нестехиометрических соединений типа фаз внедрения. Структурные вакансии следует отличать от обычно описываемых в литературе точечных дефектов типа вакансий, образующихся либо при высокой температуре (термические вакансии), либо при облучении.

При описании точечных дефектов [51] энергия образования вакансии  $E$  принимается постоянной, при этом изменение свободной энергии кристалла при появлении  $n$  вакансий равно

$$\Delta F = nE - T \cdot \Delta S, \quad (1.46)$$

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

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad (1.47)$$

где  $N$  — число узлов в кристалле.

В соответствии с условием минимума свободной энергии после простых преобразований (1.46), (1.47) можно найти равновесную концентрацию точечных дефектов типа термических вакансий:

$$c = n/N = \exp(-E/kT). \quad (1.48)$$

Энергия образования термических вакансий в металлах и металлоподобных соединениях составляет около 1 эВ (например,  $E$  равно 1,27; 1,10 и 0,95 эВ для меди, серебра и золота соответственно [72]). При температуре 300 К такой величине  $E$  отвечает очень низкая концентрация термических вакансий  $c \approx 10^{-17}$ , т. е. среднее расстояние между ними составляет почти миллиметр. При  $T = 2000$  К равновесная концентрация термических вакансий составляет около  $c = 2 \cdot 10^{-3}$ . Таким образом,

как отмечено в [51], равновесная концентрация термических вакансий ничтожно мала даже вблизи температуры плавления.

Для соединений типа фаз внедрения, таких как карбиды, нитриды, оксиды переходных металлов, высокая концентрация вакансий, которая уже при комнатной температуре может достигать десятков процентов, является наиболее характерным свойством (см. табл. 1.2), поэтому понятие точечных дефектов для таких веществ лишено смысла. Кроме того, в нестехиометрических соединениях типа фаз внедрения (например, в оксидах) вакансии могут существовать в двух — неметаллической и металлической — подрешетках одновременно, при этом влияние вакансий металлической и неметаллической подрешеток на свойства соединения различно [13]. Ясно, что вакансии в нестехиометрических соединениях имеют иную природу, чем термические, и их существование самым тесным образом связано с особенностями структуры фаз внедрения. Именно поэтому такие вакансии принято называть структурными.

Наличие большого числа структурных вакансий в нестехиометрических соединениях оказывает существенное влияние на их колебательную энтропию, пренебречь которым нельзя. Это следует, в частности, из результатов расчетов, выполненных для ряда нестехиометрических соединений в работах [17—24, 27].

Пусть при некоторой температуре  $T$  в равновесии находится соединение, имеющее  $i$  неэквивалентных кристаллических подрешеток, каждая из которых содержит  $n_i$  вакансий и  $N_i$  занятых узлов. Согласно [21], свободную энергию Гиббса  $\Delta G(n)$  такого кристалла при постоянном давлении можно записать в виде

$$\Delta G(n) = \Delta G + \sum_0^{n_i} \Delta H_i dn_i - T \left( \Delta S_k + \sum_0^{n_i} \Delta S_i dn_i \right), \quad (1.49)$$

где  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  — свободная энергия бездефектного кристалла;  $\Delta H$  — теплота образования бездефектного кристалла;  $\Delta S$  — изменение энтропии при образовании бездефектного кристалла;  $\Delta H_i$  — энергия образования структурных вакансий в  $i$ -подрешетке кристалла;  $\Delta S_i$  — изменение колебательной энтропии при образовании вакансий в  $i$ -подрешетке;  $\Delta S_k$  — изменение конфигурационной части энтропии при образовании вакансий

$$\left( \Delta S_k = k \sum \ln \frac{(N_i + n_i)!}{N_i! n_i!} \right).$$

Из выражения (1.49) следует, что теплота образования кристалла, имеющего структурные вакансии, равна

$$\Delta H(n) = \Delta H + \sum_0^{n_i} \Delta H_i dn_i, \quad (1.50)$$

а изменение энтропии рассчитывается по формуле

$$\Delta S(n) = \Delta S + \Delta S_k + \sum_0^{n_i} \int \Delta S_i dn_i, \quad (1.51)$$

поэтому соотношение (1.49) можно записать, учитывая свободную энергию образования структурных вакансий  $\Delta G_i = \Delta H_i - T \cdot \Delta S_i$ :

$$\Delta G(n) = \Delta G + \sum_0^{n_i} \Delta G_i dn_i - T \cdot \Delta S_k. \quad (1.52)$$

В общем случае выражение (1.49) предусматривает зависимость  $\Delta H_i$  и  $\Delta S_i$  от концентрации структурных вакансий, т. е. взаимодействие между вакансиями. Если полагать, что  $\Delta S_i$  пренебрежимо мала и взаимодействие между вакансиями отсутствует, т. е. в соответствии с приближением слабо взаимодействующих дефектов изменение энергии при образовании вакансий пропорционально их числу, то выражение (1.49) сводится к виду (1.46). Таким образом, (1.46) есть частный случай уравнения (1.49), позволяющего описывать поведение как структурных вакансий, так и точечных дефектов; параметрами этого описания являются величины  $\Delta H_i$  и  $\Delta S_i$ .

При достижении равновесной для данной температуры концентрации вакансий  $c = n_i/N_i$  свободная энергия  $\Delta G(n)$  принимает минимальное значение, в соответствии с чем  $\partial \Delta G(n)/\partial n_i = 0$ . Исходя из этого условия и используя приближение Стирлинга для разложения  $\Delta S_k$  в ряд, после преобразования уравнения (1.49) получим выражение, связывающее равновесную концентрацию структурных вакансий в  $i$ -подрешетке с энергией их образования и колебательной энтропией:

$$kT \ln c_i = -\Delta H_i + T \Delta S_i. \quad (1.53)$$

Из (1.53) следует, что при любой температуре выше абсолютного нуля вакансии термодинамически стабильны и их концентрация может быть сколь угодно мала, но никогда не обращается в нуль. Согласно (1.53), если  $\Delta H_i$  и  $\Delta S_i$  являются постоянными, не зависящими от содержания структурных вакансий величинами, то между  $\ln c_i$  и  $T^{-1}$  должна существовать линейная зависимость.

В работах [26, 35] из экспериментальных данных по конгруэнтному испарению нитридов титана и циркония в предположении невзаимодействующих вакансий были определены энергии образования структурных вакансий в подрешетке азота указанных соединений, равные (в расчете на одну молекулу)  $0,94 \pm \pm 0,32$  и  $1,13 \pm 0,06$  эВ соответственно. В [26] найдено также изменение колебательной энтропии при образовании вакансий в нитриде циркония, составившее  $(0,31 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$  эВ/К.

Вместе с тем расчет теплоты образования  $\Delta H_{i, \dots}^0$  и свободной энергии образования  $\Delta G_{298}^0$  нитрида циркония в области его гомогенности, выполненный в [26] в соответствии с найденными значениями  $\Delta H_i$  и  $\Delta S_i$ , показал, что между экспериментальными и рассчитанными значениями  $\Delta H_{i, \dots}^0$  и  $\Delta G_{298}^0$  наблюдается увеличивающееся с ростом числа азотных вакансий расхождение, достигающее у нижней границы области гомогенности  $\sim 25\%$ . Причиной такого расхождения, как отмечалось в [26], может быть неучтенная зависимость энергии образования вакансий от их концентрации. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по активности углерода в области гомогенности карбида ниобия [2] позволило сделать аналогичный вывод о том, что удовлетворительное согласие между результатами эксперимента и расчета достигается лишь при учете зависимости энергии образования вакансий от состава соединения.

Тщательный анализ экспериментальных данных по конгруэнтному испарению ряда карбидов и нитридов со структурой типа NaCl, выполненный в [18, 19, 22], показал, что зависимость между  $\ln c$  и  $T^{-1}$  нелинейная. Это указывает на изменение с ростом дефектности либо энергии образования вакансий, либо колебательной энтропии, либо той и другой величин одновременно, т. е. свидетельствует о взаимодействии вакансий.

В нестехиометрических соединениях со структурой типа NaCl каждый атом металла находится в октаэдрическом окружении шести узлов неметаллической подрешетки, образующих первую координационную сферу; вторую координационную сферу образуют двенадцать атомов металла. Рассмотрим соединение, содержащее структурные вакансии только в одной подрешетке, например в неметаллической. Когда заполнены все узлы неметаллической подрешетки, энергия образования вакансий составляет  $\Delta H_1$ , а колебательная энтропия равна  $\Delta S_1$ . Если же все ближайшие к данному атому металла узлы неметаллической подрешетки вакантны, соответствующими величинами будут  $\Delta H_2$  и  $\Delta S_2$ . В общем случае, когда атомами металла занята только часть узлов, энергию образования вакансий можно представить как сумму произведений  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  на доли занятых и свободных узлов в окружении данного атома металла:

$$\Delta H_i = (1 - n) \Delta H_1 + n \Delta H_2. \quad (1.54)$$

Аналогично для колебательной энтропии

$$\Delta S_i = (1 - n) \Delta S_1 + n \Delta S_2. \quad (1.55)$$

Если с ростом дефектности изменяется только колебательная энтропия, то выражение для равновесной концентрации вакансий, учитывающее зависимость  $\Delta S_i$  от состава соединения в его области гомогенности, имеет вид

$$kT \ln c_i = (1 - n) T \cdot \Delta S_1 + n T \cdot \Delta S_2 - \Delta H_i. \quad (1.56)$$



Если с изменением дефектности меняется только энергия образования вакансий  $\Delta H_i$ , то

$$kT \ln c_i = T \cdot \Delta S_i - (1 - n) \cdot \Delta H_1 - n \cdot \Delta H_2. \quad (1.57)$$

Наконец, если от дефектности зависят и  $\Delta H_i$ , и  $\Delta S_i$ , то

$$kT \ln c_i = (1 - n) T \cdot \Delta S_1 + n T \cdot \Delta S_2 - (1 - n) \cdot \Delta H_1 - n \cdot \Delta H_2. \quad (1.58)$$

Уравнения (1.56) — (1.58) допускают самосогласованное решение для равновесной концентрации вакансий  $c_i$  при заданной температуре  $T$  и известных параметрах  $\Delta H_{1,2}$  и  $\Delta S_{1,2}$ .

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

В работах [18, 19, 22] были определены величины  $\Delta H_{1,2}$  и  $\Delta S_{1,2}$  (табл. 1.16) и для оценки статистической значимости точности описания равновесной концентрации структурных вакансий в карбидах и нитридах титана, циркония и ниобия с помощью уравнений (1.56) — (1.58) применен критерий Фишера [7]. Сопоставление понижения дисперсии при использовании каждого из этих уравнений с величиной критерия  $F$  позволило статистически доказать зависимость энергии образования вакансий и колебательной энтропии от дефектности соединения, т. е. наличие взаимодействия между вакансиями. Анализ полученных результатов показал также, что учет зависимости колебательной энтропии от содержания структурных вакансий важнее учета аналогичной зависимости энергии образования вакансий. В карбидах и нитридах титана, циркония и ниобия энергия образования вакансий понижается с увеличением их числа (см.

Таблица 1.16

Энергия образования структурных вакансий  $\Delta H_i$  и изменение колебательной энтропии  $\Delta S_i$  при образовании структурных вакансий в нестехиометрических соединениях  $MeX_{1-n}$

Соединение	$\Delta H_i$ , эВ	$\Delta S_i \cdot 10^{-3}$ , эВ/К
ZrC <sub>1-n</sub>	0,524—0,520 $n_C$	0,009—0,318 $n_C$
VC <sub>1-n</sub>	0,150	0,010
NbC <sub>1-n</sub>	0,532—0,411 $n_C$	-0,002—0,089 $n_C$
TiN <sub>1-n</sub>	1,347—0,401 $n_N$	0,415—0,241 $n_N$
ZrN <sub>1-n</sub>	1,867—0,614 $n_N$	0,726—0,462 $n_N$

табл. 1.16). Для карбида ванадия величины  $\Delta H_c$  и  $\Delta S_c$  определены в приближении не взаимодействующих вакансий, так как недостаточная точность имеющихся экспериментальных данных по теплоте образования карбида ванадия не позволила найти вид зависимости энергии образования вакансий и колебательной энтропии от их кон-

центрации. Вместе с тем в [21] для карбида ванадия была установлена температурная зависимость свободной энергии образования вакансий в подрешетке углерода (в расчете на одну формульную единицу соединения):  $\Delta G_{OC}^{VC} = 0,415 + 1,574 \cdot 10^{-3} T + 7,553 \cdot 10^{-8} T^2 - 0,17 \lg T - 0,458 \cdot 10^{-3} T \lg T + 4,522 T^{-1}$ , эВ.

Оценку энергии образования структурных вакансий в таких соединениях с двойной дефектностью, как кубические монооксиды титана и ванадия, для которых отсутствуют данные по конгруэнтному испарению, можно выполнить в соответствии с уравнением (1.50). Попытка оценить энергии образования вакансий в монооксиде титана была сделана в работе [25]. Однако при этом не учитывалась точность результатов экспериментального определения теплоты образования  $TiO_x$  в области гомогенности, вследствие чего был неверно выбран вид зависимости энергии образования вакансий от дефектностей металлической и кислородной подрешеток, поэтому результаты [25] нельзя считать надежными. В [20, 23, 34] расчет энергий образования вакансий в  $TiO_x$  и  $VO_x$  проведен с учетом точности экспериментальных данных, что позволило получить более достоверные результаты.

Из уравнения (1.50) следует, что теплоту образования дефектного кристалла  $\Delta H(n)$  можно выразить через теплоту образования бездефектного кристалла  $\Delta H$  и энергию образования вакансий в каждой из подрешеток. Для монооксидов титана и ванадия как соединений с двойной дефектностью

$$\Delta H(n) = \Delta H + \int \Delta H_M dn_M + \int \Delta H_O dn_O, \quad (1.59)$$

где  $\Delta H_{M,O}$  — энергия образования вакансий в металлической и кислородной подрешетках соответственно.

Поскольку вид зависимостей  $\Delta H_M$  и  $\Delta H_O$  от состава соединений неизвестен, то для определения этих величин можно воспользоваться экспериментальными результатами по изменениям теплот образования в областях гомогенности оксидов титана и ванадия [3, 11] и структурными данными [13, 70] для этих соединений.

В качестве нулевого приближения примем, что энергия образования вакансий не зависит от состава соединения, т. е.

$$\Delta H(n) = \Delta H + \Delta H_M \cdot n_M + \Delta H_O \cdot n_O. \quad (1.60)$$

Согласно (1.60), теплоты образования монооксидов должны быть линейными относительно дефектностей металлической и кислородной подрешеток, однако экспериментальные данные [3, 11] показывают, что эти зависимости отклоняются от линейных и имеют точки перегиба в области эквимолярных составов (см. табл. 1.5). Указанные отклонения могут быть связаны как с ошибками эксперимента, так и с зависимостью характера взаимодействия между атомами и энергии межатомных связей от изменения состава монооксидов; следствием этого должны быть

меняющиеся в пределах областей гомогенности энергии образования вакансий.

Для учета возможных межатомных взаимодействий примем, что  $\Delta H_M$  зависит от взаимодействия между атомами металла, а  $\Delta H_O$  — от взаимодействия между атомами кислорода в первых координационных сферах относительно атомов кислорода и металла соответственно. Пусть  $\Delta H_{M_1}$  ( $\Delta H_{O_1}$ ) — энергия образования металлических (кислородных) вакансий при полностью комплектной кристаллической решетке монооксида;  $\Delta H_{M_2}$  ( $\Delta H_{O_2}$ ) — энергия образования металлических (кислородных) вакансий, когда все ближайшие к данному атому металла (кислорода) узлы подрешетки металла (кислорода) вакантны. В общем случае, когда атомами металла и кислорода занята часть узлов решетки, энергии образования металлических и кислородных вакансий можно представить, как это было сделано для карбидов и нитридов, в виде суммы произведений  $\Delta H_{M_1}$  ( $\Delta H_{O_1}$ ) и  $\Delta H_{M_2}$  ( $\Delta H_{O_2}$ ) на доли занятых и вакантных узлов в металлической (кислородной) подрешетке, т. е.  $\Delta H_M = (1 - n_M) \cdot \Delta H_{M_1} + n_M \cdot \Delta H_{M_2}$  и  $\Delta H_O = (1 - n_O) \cdot \Delta H_{O_1} + n_O \cdot \Delta H_{O_2}$ .

Статистический расчет показал, что для монооксида титана энергии образования вакансий в подрешетках титана и кислорода зависят от соответствующих дефектностей. По-видимому, подобного рода зависимости должны иметь место и для монооксида ванадия, однако низкая точность экспериментальных данных [11] по теплоте образования  $VO_x$  не позволяет безоговорочно принять или отвергнуть это предположение.

Вычисленные теплоты образования бездефектных монооксидов титана и ванадия составили — 294,5 и — 639,5 кДж/г-форм соответственно. Положительная разность между теплотами образования дефектного и бездефектного монооксидов ванадия косвенно указывает на большую величину неконфигурационной колебательной части энтропии — иначе дефектные монооксиды ванадия были бы термодинамически нестабильны, что противоречит имеющимся экспериментальным данным. Для монооксида титана  $\Delta H(n) - \Delta H < 0$ , поэтому разность свободных энергий образования дефектного и бездефектного монооксидов титана также отрицательна, что свидетельствует о термодинамической стабильности в нормальных условиях дефектных монооксидов титана. Бездефектные монооксиды ванадия и титана, термодинамически нестабильные при нормальных условиях, можно получить при повышенных давлениях, так как в этом случае в выражении свободной энергии образования появляется дополнительный член  $p \cdot \Delta V$  ( $p$  — давление,  $\Delta V$  — изменение объема при переходе от дефектного соединения к бездефектному) и при некоторых значениях  $p$  и  $T$  свободная энергия образования бездефектного монооксида меньше, чем  $\Delta G(n)$ .

Таким образом, энергия образования структурных вакансий в нестехиометрических соединениях меняется в пределах их областей гомогенности. Знание энергий образования структурных вакансий в карбидах, нитридах и оксидах переходных металлов позволяет рассчитать условия синтеза соответствующих бездефектных соединений.

1. Андриевский Р. А., Уманский Я. С. Фазы внедрения. М.: Наука, 1977. 240 с.
2. Андриевский Р. А., Хромоножкин В. В., Хромов Ю. Ф. и др. Парциальные термодинамические свойства карбида циркония в области гомогенности.— Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 4, с. 896—898.
3. Ария С. М., Морозова М. П., Вольф Э. Химия соединений переменного состава: система титан—кислород.— Журн. неорганической химии, 1957, т. 2, № 1, с. 13—18.
4. Ария С. М., Морозова М. П., Хернбург М. М. Энтальпия образования и теплосодержание нитридов титана.— В кн.: Химия и физика нитридов. Киев, 1968, с. 130—133.
5. Болгар А. С., Литвиненко В. Ф. Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наук. думка, 1980. 282 с.
6. Болгар А. С., Турчанин А. Г., Фесенко В. В. Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наук. думка, 1973. 272 с.
7. Браунли К. Статистическая теория и методология в науке. М.: Наука, 1977, 163 с.
8. Брегер А. Х. Химическая связь в твердых соединениях.— Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 7, с. 927—933.
9. Волкова Н. М., Гельд П. В. Теплоты образования кубических карбидов ванадия.— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1963, № 5, с. 89—94.
10. Волкова Н. М., Гельд П. В. Теплоты образования низших карбидов ванадия.— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1965, № 3, с. 77—81.
11. Вольф Э., Ария С. М. Энтальпия образования оксидов ванадия.— Журн. общ. химии, 1959, т. 29, № 8, с. 2470—2473.
12. Ганенко В. Е., Березовский Г. А., Нешпор В. С., Климашин Г. М. Низкотемпературная теплоемкость карбида титана составов, близких к стехиометрическому.— В кн.: Работы по физике твердого тела. Новосибирск, 1968, вып. 3, с. 127—133.
13. Гельд П. В., Алямовский С. И., Матвеев И. И. О фазах системы ванадий—кислород.— Журн. структ. химии, 1961, т. 2, № 2, с. 301—305.
14. Гельд П. В., Кусенко Ф. Г. Теплосодержание и теплоемкость оксидов и карбидов ниобия при высоких температурах.— Изв. АН СССР. Металлургия и топливо, 1960, № 2, с. 79—86.
15. Гольдшмидт Х. Д. Сплавы внедрения: В 2-х т. М.: Мир, 1971. 888 с.
16. Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М.: Наука, 1976. 219 с.
17. Гусев А. И. Кинетика испарения и термодинамические характеристики нитрида циркония.— В кн.: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Минск, 1975, с. 102—104.
18. Гусев А. И. Расчет некоторых термодинамических характеристик структурных вакансий в тугоплавких соединениях типа карбидов циркония и ниобия.— Теплофизика высок. темп., 1979, т. 17, № 6, с. 1232—1235.
19. Гусев А. И. Статистический подход к описанию процесса образования структурных вакансий в соединениях переменного состава на при-

мере нитрида и карбида циркония.— Журн. физ. химии, 1979, т. 53, № 6, с. 1379—1383.

20. Гусев А. И. Термодинамические свойства структурных вакансий в соединениях переменного состава на основе титана и ванадия.— В кн.: Особенности электронного строения и свойства твердофазных соединений титана и ванадия. Свердловск, 1982, с. 43—56.

21. Гусев А. И. Характеристики образования структурных вакансий в карбиде ванадия и термодинамические характеристики бездефектного карбида ванадия.— Журн. физ. химии, 1983, т. 57, № 6, с. 1382—1386.

22. Гусев А. И. Энергетические характеристики структурных вакансий в нитридах титана и циркония.— Журн. неорганической химии, 1980, т. 25, № 3, с. 629—633.

23. Гусев А. И. Энергия образования вакансий в монооксиде ванадия.— В кн.: Химия, технология и применение ванадиевых соединений: Тез. докл. III Всесоюз. совещ. Свердловск, 1979, ч. 2, с. 81—82.

24. Гусев А. И. Энергия образования структурных вакансий в соединениях с двойной дефектностью на примере монооксидов ванадия и титана.— Журн. физ. химии, 1980, № 3, с. 773—775.

25. Гусев А. И., Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П. Оценка теплоты образования структурных вакансий в монооксиде титана.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1977, т. 13, № 11, с. 1910—1913.

26. Гусев А. И., Швейкин Г. П. Оценка термодинамических характеристик вакансий в нитриде циркония.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1975, т. 11, № 4, с. 653—656.

27. Гусев А. И., Швейкин Г. П. Термодинамические характеристики вакансий в нитриде циркония.— В кн.: Исследования нитридов. Киев, 1975, с. 190—196.

28. Гусева Е. А., Болгар А. С., Горбатюк В. А., Фесенко В. В. Термодинамические свойства карбида тантала в области гомогенности.— В кн.: Тугоплавкие карбиды. Киев, 1970, с. 186—189.

29. Гусева Е. А., Турчанин А. Г., Морозов В. В. и др. Экспериментальное исследование теплосодержания карбида гафния в области гомогенности при высоких температурах.— Журн. физ. химии, 1971, т. 45, № 12, с. 2948—2949.

30. Ефремова Р. И., Матизен Э. В. Энтальпия монооксида титана при высоких температурах.— Теплофизика высок. темп., 1982, т. 20, № 2, с. 265—273.

31. Желанкин В. И., Куцев В. С. Зависимость теплот образования карбида гафния от состава.— Журн. физ. химии, 1964, т. 38, № 3, с. 562—564.

32. Ивановский А. Л., Губанов В. А., Курмаев Э. З., Швейкин Г. П. Электронное строение и химическая связь в нестехиометрических тугоплавких соединениях на основе переходных металлов IVa, Va подгрупп.— Усп. химии, 1983, т. 52, № 5, с. 704—742.

33. Каллуэй Дж. Теория энергетической зонной структуры. М.: Мир, 1979. 360 с.

34. Кантор П. Б., Фомичев Е. Н. Энтальпия и теплоемкость карбидов ниобия и циркония.— Теплофизика высок. темп., 1967, т. 5, № 1, с. 48—51.

35. Кислый П. С., Кузенкова М. А. Изменение структуры и свойств нитрида титана при высокотемпературном нагревании в вакууме.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1969, т. 5, № 12, с. 2083—2087.

36. Кожеуров В. А., Жихарев В. М., Шишков В. И. Изучение термодинамических свойств мононитрида ванадия.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1972, № 10, с. 76—80.

37. Кожеуров В. А., Жихарев В. М., Шишков В. И., Грицишина Г. В. Изучение термодинамических свойств нитрида ванадия.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1972, № 8, с. 10—13.

38. Корнилов А. Н., Зайкин И. Д., Скуратов С. М. и др. Стан-

дартные теплоты образования карбидов тантала.—Журн. физ. химии, 1964, т. 38, № 3, с. 703—707.

39. Корнилов А. Н., Зайкин И. Д., Скуратов С. М., Швейкин Г. П. Стандартные теплоты образования карбидов ниобия.—Журн. физ. химии, 1966, т. 40, № 5, с. 1070—1076.

40. Королев Л. А., Спивак И. И., Таубин М. Л. Теплофизические свойства карбида ванадия в области гомогенности.—Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1982, т. 18, № 1, с. 54—56.

41. Котельников Р. Б., Башлыков С. Н., Галиакбаров З. Г., Каштанов А. И. Особо тугоплавкие элементы и соединения. М.: Металлургия, 1969. 376 с.

42. Крафтмахер Я. А., Стрелков П. Г. Энергия образования и концентрация вакансий в вольфраме.—Физика тверд. тела, 1962, т. 4, № 8, с. 2271—2274.

43. Матюшина Л. Н., Жихарев В. М. Термодинамические функции нитридов ниобия.—Изв. вузов. Чер. металлургия, 1978, № 10, с. 13—15.

44. Мессмер Р. Молекулярные кластеры и некоторые проблемы теории твердого тела.—В кн.: Полуэмпирические методы расчета электронной структуры: В 2-х т/Под ред. Дж. Сигала. М.: Мир, 1980, т. 2, с. 272—309.

45. Морозова М. П., Хернбург М. М. Энтальпия образования нитридов титана в зависимости от их состава.—Журн. физ. химии, 1966, т. 40, № 5, с. 1125—1128.

46. Морозова М. П., Хрипун М. К., Ария С. М. Энтальпия образования карбидов и оксикарбидов титана.—Журн. общей химии, 1962, т. 32, № 7, с. 2072—2076.

47. Нешпор В. С. Некоторые вопросы электронного строения монокарбидов и мононитридов переходных металлов.—В кн.: Металловедение. М., 1971, с. 333—341.

48. Никольская Т. А., Аварбэ Р. Г. Некоторые закономерности испарения карбидов переходных металлов IV—V подгрупп в вакууме.—В кн.: Металлиды—строение, свойства, применение. М., 1971, с. 127—134.

49. Никольская Т. А., Аварбэ Р. Г. Устойчивость конгруэнтного испарения фаз переменного состава.—В кн.: Высокотемпературные карбиды. Киев, 1975, с. 51—58.

50. Никольская Т. А., Аварбэ Р. Г., Вильк Ю. Н. Температурная зависимость конгруэнтно испаряющихся составов фазы монокарбида циркония и скорость их испарения.—В кн.: Тугоплавкие карбиды. Киев, 1970, с. 190—197.

51. Орлов А. Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах. М.: Высшая школа, 1983. 144 с.

52. Ремпель А. А., Гусев А. И. Структурные превращения в нитриде ниобия.—В кн.: Нитриды—методы получения, свойства и области применения: В 2-х т. Рига, 1984, т. 1, с. 77—79.

53. Рыклис Э. А., Болгар А. С., Кулик О. П. и др. Об испарении нитрида титана при высоких температурах.—Журн. физ. химии, 1970, т. 44, № 5, с. 1295—1297.

54. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Электронная локализация в твердом теле. М.: Наука, 1976. 339 с.

55. Самсонов Г. В., Упадхая Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974. 456 с.

56. Смагин Е. И., Куцев В. С., Ормонт Б. Ф. Зависимость теплоты свободных энергий образования нитридов циркония от состава и строения.—Докл. АН СССР, 1957, т. 115, № 2, с. 354—357.

57. Смирнов А. А. Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 366 с.

58. Соединения переменного состава/Под ред. Б. Ф. Ормонта. Л.: Химия, 1969. 520 с.

59. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Мир, 1970. 304 с.

60. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 296 с.

61. Турчанин А. Г. Температурно-концентрационная зависимость

энтальпии и теплоемкости карбида циркония в области гомогенности.—Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, т. 17, № 2, с. 262—264.

62. Турчанин А. Г., Гусева Е. А., Морозов В. В. и др. Энтальпия и теплоемкость нестехиометрических монокарбидов ванадия при высоких температурах.—Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1974, т. 10, № 9, с. 1619—1622.

63. Фесенко В. В., Турчанин А. Г. Термодинамические свойства карбида титана переменного состава при высоких температурах.—В кн.: Тугоплавкие карбиды. Киев, 1970, с. 200—204.

64. Фесенко В. В., Турчанин А. Г., Орданьян С. С. Исследование зависимости некоторых термодинамических свойств карбидов ниобия и циркония от температуры и состава.—В кн.: Тугоплавкие карбиды. Киев, 1970, с. 190—193.

65. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.

66. Хоч М. М. Влияние энергии взаимодействия дефектов на стабильность фаз внедрения.—В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах. М., 1970, с. 356—367.

67. Черняев В. С., Швейкин Г. П., Гельд П. В. Теплоемкость, энтропия и энтальпия оксикарбидов титана при пониженных температурах.—Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1972, т. 8, № 3, с. 459—463.

68. Черняев В. С., Щетников Е. Н., Швейкин Г. П., Гельд П. В. Теплоемкость кубических монооксида и оксикарбида ванадия.—Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1968, т. 4, № 12, с. 2117—2123.

69. Черняев В. С., Щетников Е. Н., Швейкин Г. П. и др. Влияние температуры и состава на термодинамические характеристики карбидов ванадия.—Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1967, т. 3, № 5, с. 789—795.

70. Anderson S., Collen B., Kuglenstierna U., Magneli A. Phase analysis studies on the titanium—oxygen system.—Acta Chem. Scand., 1957, v. 11, N 9, p. 1641—1654.

71. Armstrong G. T. The low temperature heat capacity of columbium nitride.—J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, N 11, p. 3583—3587.

72. Balluffi R. W. Vacancy defect mobilities and binding energies obtained from annealing studies.—J. Nucl. Mater., 1978, v. 69, N 1, p. 240—263.

73. Bilz H. Über Elektronenzustände von Hartstoffen mit Natriumchloridstruktur.—Zs. Phys., 1958, Bd 153, N 3, S. 338—358.

74. Borukhovich A. S., Geld P. V., Tskhai V. A. et al. Conduction band of IVa and Va subgroup transition metal carbides (II).—Phys. stat. sol. (b), 1971, v. 45, N 1, p. 179—187.

75. Caudron R., Castaing J., Costa P. Electronic structure of face centred cubic titanium and vanadium carbide alloys.—Sol. State Comm., 1970, v. 8, N 8, p. 621—625.

76. Clougherty E. V., Lothrop K. H., Kafalas J. A. New phase formed by high-pressure treatment: face-centred cubic molybdenum monocarbide.—Nature, 1961, v. 191, N 4794, p. 1194—1195.

77. Coughlin J. P., King E. G. Temperature heat contents of some zirconium-containing substances.—J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, N 5, p. 2262—2265.

78. Danan J., Novion C. H., Dallaporta H. Chaleur spécifique du mononitride de thorium de 7 à 300 K.—Sol. State. Comm., 1972, v. 10, N 9, p. 775—778.

79. Dempsey E. Bonding in the refractory hard-metals.—Phil. Mag., 1963, v. 8, N 86, p. 285—299.

80. Geld P. V., Tskhai V. A., Borukhovich A. S. et al. Conduction band of IVa and Va subgroup transition metal carbides (I).—Phys. stat. sol. (b), 1970, v. 42, N 1, p. 85—93.

81. Hägg G. Gezetsmässigkeiten im Kristallbau bei Hydriden, Boriden, Carbiden und Nitriden der Übergangselemente.—Zs. Phys. Chem., 1931, Bd 12, N 1, S. 33—56.

82. Hoch M. Statistical model for nonsubstitutional solutions.—*Trans. Met. Soc. AIME*, 1964, v. 230, N 2, p. 138—147.
83. Hoch M., Dingley D., Johnston H. The vaporization of titanium nitride and zirconium nitride.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, N 2, p. 304—306.
84. Huber E. J., Head E. L., Holley C. M., Bowman A. L. The heat of formation of tantalum carbides.—*J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, N 4, p. 793—796.
85. Huber E. J., Head E. L., Holley C. M. et al. The heat of combustion of niobium carbides.—*J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, N 10, p. 1846—1849.
86. Huber E. J., Holley C. M., Krikorian N. H. Enthalpies of formation of thorium mono- and dicarbides.—*J. Chem. Eng. Data*, 1968, v. 13, N 2, p. 253—256.
87. Hume-Rothery W. Metallic carbides and nitrides of the type MX.—*Phil. Mag.*, 1953, v. 44, N 367, p. 1154—1160.
88. Humphrey G. L. Heats of formation of hafnium oxide and hafnium nitride.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, v. 75, N 12, p. 2806—2807.
89. Kaye G. Face-centred cubic molybdenum monocarbide.—*Nature*, 1962, v. 195, N 4847, p. 1195—1196.
90. Kelley K. K. Specific heat at low temperatures of tantalum oxide and tantalum carbide.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, v. 62, N 4, p. 818—819.
91. King E. High temperature heat contents of vanadium carbide and vanadium nitride.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, v. 71, N 1, p. 316—317.
92. Kubaschewski O., Evans E., Alcock C. B. *Metallurgical thermochemistry*. N. Y.: Pergamon Press, 1958. 426 p.
93. Levinson L. S. High temperature heat content of niobium carbide and tantalum carbide.—*J. Chem. Phys.*, 1963, v. 39, N 6, p. 1550—1551.
94. Levinson L. S. High temperature heat content of tungsten carbide and hafnium carbide.—*J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, N 5, p. 1437—1438.
95. Levinson L. S. High temperature heat contents of TiC and ZrC.—*J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, N 8, p. 2891—2892.
96. Mah A., Gellert N. L. Heats of formation of niobium nitride, tantalum nitride and zirconium nitride from combustion calorimetry.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, v. 78, N 14, p. 3261—3263.
97. Naylor B. High temperature heat contents of titanium carbide and titanium nitride.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, v. 68, N 3, p. 370—371.
98. Pollock B. D. The vaporization behavior and thermodynamic stability of zirconium carbide at high temperature.—*J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, N 5, p. 731—735.
99. Rempel A. A., Nazarova S. Z., Gusev A. I. Effect of atomic ordering on the heat capacity of nonstoichiometric niobium carbide.—*Phys. stat. sol. (a)*, 1984, v. 86, N 1, p. K11—K14.
100. Rundle R. E. New interpretation of interstitial compounds: metallic carbides, nitrides and oxides of composition MX.—*Acta Cryst.*, 1948, v. 1, N 4, p. 180—187.
101. Sandenaw T. A., Storms E. K. Heat capacities of NbC<sub>0.70</sub>, NbC<sub>0.82</sub>, NbC<sub>0.98</sub> and Nb<sub>2</sub>C below 320 K.—*J. Phys. Chem. Solids*, 1966, v. 27, N 1, p. 217—218.
102. Shomate C. H. Specific heats at low temperature of TiO, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> and TiN.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, v. 68, N 2, p. 310—312.
103. Shomate C. H., Kelley K. K. Heat capacities at low temperatures and entropies of vanadium carbide and vanadium nitride.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, v. 71, N 1, p. 314—315.
104. Storms E., Calkin B., Yencha A. The vaporization behavior of defect carbides: Nb—C system.—*High Temp. Sci.*, 1969, v. 1, N 4, p. 430—455.
105. Storms E. K., Lowe A., Baca E., Griffin J. The vaporization behavior of defect carbides: vanadium—carbon system.—*High Temp. Sci.*, 1975, v. 5, N 4, p. 276—290.
106. Todd S. S. Heat capacities at low temperatures and entropies of

- zirconium, zirconium nitride and zirconium tetrachloride.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, v. 72, N 13, p. 2914—2915.
107. Toth L. E., Ishikawa M., Chang Y. A. Low temperature heat capacities of superconducting niobium and tantalum carbides.—*Acta Met.*, 1968, v. 16, N 9, p. 1183—1187.
108. Westrum E. F., Feick G. Zirconium carbide: heat capacity and thermodynamic properties from 5 to 350 K.—*J. Chem. Eng. Data*, 1963, v. 8, N 2, p. 176—178.
109. Worrel W. L., Chipman J. The free energies of formation of the vanadium, niobium and tantalum carbides.—*J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, N 4, p. 860—866.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЯЧЕЙСТЫМ БЕСПОРЯДКОМ

Кристаллические твердые тела характеризуются высшей степенью пространственного порядка. С физической точки зрения идеальный кристалл представляет собой ансамбль бесконечно большого числа идентичных атомов (или молекул), заполняющих некоторый объем и однородно распределенных в регулярные ряды и плоскости. Строение кристаллов и их симметрия описываются с помощью математического аппарата теории групп.

В общем случае наличие беспорядка всегда нарушает регулярность кристалла. Вместе с тем иногда даже при наличии беспорядка симметрия кристаллической решетки сохраняется. Это относится прежде всего к твердым растворам замещения. Для них нельзя указать, атом какого сорта находится в данном узле  $r$ , однако можно определить, какова вероятность заполнения данного узла атомом того или иного сорта.

В модели идеальных растворов, не учитывающей взаимодействия между атомами, замена атомов одного сорта атомами другого сорта происходит без всякого искажения кристаллической решетки, и узлы, в которых атомы сорта  $A$  замещаются атомами сорта  $B$ , сами по себе не образуют регулярную решетку. Таким образом, модель идеальных растворов описывает идеальный беспорядок замещения, при котором вероятности заполнения узлов атомами того или иного сорта совпадают с их концентрациями.

В реальных твердых растворах такая модель реализуется только в области малых концентраций и лишь для некоторых элементов, атомы которых близки по своим размерам и электронному строению. Для подавляющего большинства реальных твердых растворов замена атома сорта  $A$  атомом сорта  $B$  приводит к заметным искажениям кристаллической решетки и статическим смещениям атомов из ее идеальных позиций, в связи с чем необходимо ввести понятие об ячеистом беспорядке, так как обычно используемое понятие о статистическом беспорядке не учитывает наличия смещений.

В кристаллографии и физике твердого тела каждому атому ставится в соответствие ячейка Вигнера—Зейтца. Эта ячейка представляет собой объем, ограниченный плоскостями, проведенными перпендикулярно и через середины векторов, соединяющих центр данного атома с центрами ближайших к нему атомов. Таким образом, кристалл можно рассматривать как совокупность таких ячеек. Введение понятия ячеистого беспорядка, т. е. переход к рассмотрению кристалла как совокупности ячеек Вигнера—Зейтца, позволяет обойти проблему, связанную с искажениями решетки. При таком рассмотрении в первом приближении при перераспределении атомов сами ячейки можно считать неизменными, хотя атомы в них располагаются с некоторым смещением  $u = r_c - r_a$  относительно центра. Если в растворе замещения не наблюдается регулярного расположения атомов различного сорта, то применительно к нему можно говорить об ячеистом беспорядке. В этом случае вероятность заполнения узла  $r_c$  решетки является интегралом по объему ячейки Вигнера—Зейтца

$$P(r_c) = \int n(r - r_c) \delta(r_a) dr, \quad (2.1)$$

где  $P$  — вероятность заполнения узла атомом данного сорта;  $r_c$  — вектор, определяющий положение центра ячейки Вигнера—Зейтца;  $r_a$  — вектор, определяющий положение атома в ячейке с учетом смещений;  $n(r)$  — функция распределения атомов в кристалле;  $\delta(r_a)$  — дельта-функция.

Как указывалось в предыдущей главе, в нестехиометрических соединениях типа фаз внедрения структурные вакансии выполняют роль элемента замещения, поэтому к данным соединениям вполне применимо понятие ячеистого беспорядка. В случае рассматриваемых нестехиометрических соединений реализуется такая ситуация, когда число позиций в решетке больше числа занимающих эти позиции атомов; при определенных условиях распределение атомов внедрения по имеющимся позициям носит, по крайней мере частично, случайный характер. Следует иметь в виду, что идеальный ячеистый беспорядок достигается редко вследствие корреляций между атомами, расположенными в соседних узлах решетки.

Для нестехиометрических соединений, содержащих значительное число структурных вакансий, при температурах  $T \approx \approx 300$  К термодинамически равновесным является упорядоченное состояние; для его достижения требуется, как правило, проведение длительного отжига или других специальных термообработок, обеспечивающих протекание диффузионных процессов перераспределения атомов по узлам кристаллической решетки. Напротив, состояние с ячеистым беспорядком для нестехиометрических соединений реализуется достаточно легко, в связи

с чем подавляющее большинство экспериментальных работ посвящено исследованию этих соединений в состоянии ячеистого беспорядка, т. е. в неупорядоченном.

В данной главе рассматривается термодинамическая модель нестехиометрических соединений с ячеистым беспорядком и ее применение к описанию этих соединений в условиях высоких давлений и температур.

## 2.1. ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

При воздействии высокого внешнего давления на вещество могут образовываться новые его модификации со специфическими свойствами, т. е. возникают возможности для создания новых материалов. Хотя к настоящему времени уже существует обширная литература, посвященная исследованию фазовых превращений элементов и соединений под давлением, однако применительно к нестехиометрическим соединениям типа фаз внедрения таких работ сравнительно немного. Имеющиеся экспериментальные данные о превращениях в тугоплавких нестехиометрических соединениях, вызванных высокими давлениями и температурами, достаточно подробно рассмотрены в работах [1, 19].

Влияние высокого давления на любые соединения, в том числе и нестехиометрические, сказывается прежде всего в изменении фазовой диаграммы. Что касается специфики нестехиометрических соединений, то для них дополнительным интересным эффектом может быть изменение концентрации структурных вакансий в результате термобарической обработки. Однако прежде чем обсуждать этот эффект в рамках термодинамической модели нестехиометрических соединений с ячеистым беспорядком, рассмотрим вопрос о влиянии внешнего давления на изменение типа фазовой диаграммы бинарных или квазибинарных систем.

Одними из первых влияние внешнего давления на фазовые диаграммы бинарных систем изучали авторы [22]. Согласно [22], при описании диаграмм состояния бинарных систем при переменном давлении необходимо применять изобарно-изотермический потенциал Гиббса (свободную энергию Гиббса)

$$G = E - TS + pV. \quad (2.2)$$

В приближении регулярных растворов формулы для энергии  $E$  и энтропии  $S$  имеют вид

$$E = (1-x)E_1 + xE_2 + x(1-x)E^{см}, \quad (2.3)$$

$$S = (1-x)S_1 + xS_2 - R[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x], \quad (2.4)$$

где  $x$  — концентрация второго компонента бинарной системы;  $E_{1,2}$ ,  $S_{1,2}$  — энергии и энтропии компонентов, отнесенные к одному молю;  $E^{см}$  — энергия смешения.

Объем системы  $V$  записывается в соответствии с [30] аналогично (2.3):

$$V = (1-x)V_1 + xV_2 + x(1-x)V^{см}, \quad (2.5)$$

$V_{1,2}$  — молярные объемы компонентов,  $V^{см}$  — объем смешения. В предположении независимости  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E^{см}$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V^{см}$  от внешних параметров — температуры, давления и концентрации — из условий равновесия жидкой и твердой фаз следует, что

$$G_{ТВ} - x \frac{\partial G_{ТВ}}{\partial x} = G_{Ж} - y \frac{\partial G_{Ж}}{\partial y}, \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial G_{ТВ}}{\partial x} = \frac{\partial G_{Ж}}{\partial y}, \quad (2.7)$$

здесь  $x$ ,  $y$  — содержание второго компонента в твердой и жидкой фазах соответственно. С учетом уравнений (2.2) — (2.7) можно получить следующие уравнения равновесия двух фаз бинарной системы:

$$RT \left[ \frac{\Delta H_1 + p \cdot \Delta V_1}{RT_1(p)} + \ln \frac{1-x}{1-y} \right] = \\ = \Delta H_1 + p \cdot \Delta V_1 + y^2 (E_{Ж}^{см} + pV_{Ж}^{см}) - x^2 (E_{ТВ}^{см} + pV_{ТВ}^{см}), \quad (2.8)$$

$$RT \left[ \frac{\Delta H_2 + p \cdot \Delta V_2}{RT_2(p)} + \ln \frac{x}{y} \right] = \Delta H_2 + p \cdot \Delta V_2 + \\ + (1-y)^2 (E_{Ж}^{см} + pV_{Ж}^{см}) - (1-x)^2 (E_{ТВ}^{см} + pV_{ТВ}^{см}), \quad (2.9)$$

где  $\Delta H_{1,2}$  — теплоты плавления компонентов в стандартных условиях;  $\Delta V_{1,2}$  — изменения молярных объемов компонентов при плавлении. Уравнение кривой распада твердого раствора имеет вид

$$\frac{RT}{E_{ТВ}^{см} + pV_{ТВ}^{см}} = (1-2x) / \ln \left( \frac{1-x}{x} \right). \quad (2.10)$$

При условии отсутствия фазовых превращений чистых компонентов в области распада критические давление  $p_{кр}$  и температура  $T_{кр}$  распада определяются формулами

$$p_{кр} = (2RT - E_{ТВ}^{см}) / V_{ТВ}^{см}, \quad (2.11)$$

$$T_{кр} = \frac{1}{2R} (E_{ТВ}^{см} + pV_{ТВ}^{см}). \quad (2.12)$$

Анализ уравнений (2.8), (2.9) с учетом критических условий распада (2.11), (2.12) позволяет выяснить влияние давления на характер кривых равновесия.

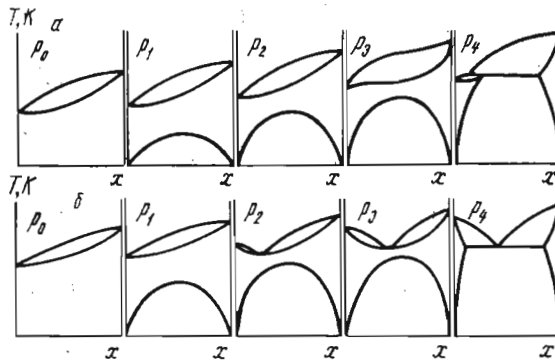


Рис. 2.1. Влияние давления на эволюцию фазовой диаграммы с непрерывным рядом твердых растворов ( $E_{\text{ТВ}}^{\text{СМ}} = E_{\text{Ж}}^{\text{СМ}}$ );  $p_4 > p_3 > p_2 > p_1 > p_{\text{кр}} > p_0 > 0$ .  
 а —  $V_{\text{ТВ}}^{\text{СМ}} = V_{\text{Ж}}^{\text{СМ}} > 0$ , переход к перитектической диаграмме;  
 б —  $V_{\text{ТВ}}^{\text{СМ}} > V_{\text{Ж}}^{\text{СМ}} > 0$ , переход к эвтектической диаграмме.

При равенстве энергий смешения в жидкой и твердой фазах  $E_{\text{ТВ}}^{\text{СМ}} \approx E_{\text{Ж}}^{\text{СМ}} < 2RT$  и  $p = 0$  уравнения (2.8), (2.9) описывают диаграмму состояния с непрерывным рядом твердых растворов (рис. 2.1). Если  $V_{\text{ТВ}}^{\text{СМ}} = V_{\text{Ж}}^{\text{СМ}} > 0$ , то, когда приложенное давление превышает критическое давление ( $p > p_{\text{кр}}$ ), на диаграмме состояния появляется область распада в твердом состоянии. При дальнейшем повышении давления критическая температура распада увеличивается, а растворимость при данной температуре падает. В результате наложения купола распада на кривую солидуса получается диаграмма перитектического типа (рис. 2.1, а).

Если при прочих равных условиях  $V_{\text{ТВ}}^{\text{СМ}} > V_{\text{Ж}}^{\text{СМ}} > 0$ , то в результате повышения давления диаграмма с непрерывным рядом твердых растворов переходит в диаграмму эвтектического типа (рис. 2.1, б).

В случае, когда энергии смешения не равны между собой  $E_{\text{Ж}}^{\text{СМ}} < E_{\text{ТВ}}^{\text{СМ}} < 2RT$  и  $p = 0$ , уравнения (2.8), (2.9) описывают диаграмму состояния неограниченных твердых растворов с минимумом температуры плавления. При  $V_{\text{ТВ}}^{\text{СМ}} > V_{\text{Ж}}^{\text{СМ}} > 0$  приложение давления вызывает смещение точки минимума; при достаточно больших давлениях в результате наложения купола распада на кривую солидуса получается диаграмма эвтектического типа. Аналогично можно рассмотреть эволюцию диаграммы с максимумом температуры плавления.

Температуру точки минимума или максимума при приложении давления можно, согласно [22], определить по уравнению

$$T_{\text{extr}} = T_1(p) - \frac{E_{\text{ТВ}}^{\text{СМ}} - E_{\text{Ж}}^{\text{СМ}} + p(V_{\text{ТВ}}^{\text{СМ}} - V_{\text{Ж}}^{\text{СМ}})}{Rq_1} x_{\text{extr}}^2, \quad (2.13)$$

где  $q_1 = (\Delta H_1 + p \cdot \Delta V_1) / RT_1(p)$ .

Анализ диаграмм состояния бинарных систем [22] не учитывает зависимости энергий и объемов смешения от температуры, давления и состава раствора, а теплот плавления компонентов и изменения молярных объемов компонентов при плавлении — от

давления. Такой учет можно выполнить в приближении субрегулярных растворов.

Ранее [5, 7, 8, 31] для расчета в условиях постоянного давления фазовых диаграмм квазибинарных систем на основе тугоплавких нестехиометрических соединений было предложено использовать приближение субрегулярных растворов, в котором избыточная свободная энергия смешения  $i$ -фазы  $\Delta G_i^{\text{нзб}}$  является функцией не только состава, но и температуры. При воздействии внешнего давления следует учесть зависимость  $\Delta G_i^{\text{нзб}}$  также и от давления.

Свободную энергию  $i$ -фазы в двухкомпонентной системе можно записать в общем виде:

$$\Delta G_i(x, T, p) = (1-x)\Delta G_i(0, T, p) + x \cdot \Delta G_i(1, T, p) + RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] + \Delta G_i^{\text{нзб}}(x, T, p), \quad (2.14)$$

где  $x$  — концентрация второго компонента в  $i$ -фазе;  $\Delta G_i(0, T, p)$  и  $\Delta G_i(1, T, p)$  — свободные энергии исходных компонентов системы.

Из соотношения (2.14) вытекает, что свободная энергия  $i$ -фазы в большой мере определяется значением избыточной свободной энергии смешения. В модели идеальных растворов  $\Delta G_i^{\text{нзб}} = 0$  в модели регулярных растворов  $\Delta G_i^{\text{нзб}} = x(1-x)A_i$  ( $A_i$  — постоянная величина, представляющая собой энергию взаимобмена). Эти модели недостаточны для описания реальных систем, поэтому в работах [5, 7, 8, 31] была использована более сложная модель субрегулярных растворов, учитывающая зависимость энергии взаимобмена от состава и температуры.

Если  $T_{1,2}$  — температуры плавления исходных компонентов,  $\Delta G_{\text{ТВ}}^{\text{нзб}} = x(1-x)B(x, T, p)$  и  $\Delta G_{\text{Ж}}^{\text{нзб}} = y(1-y)L(y, T, p)$  — избыточные свободные энергии смешения для твердой и жидкой фаз, то из условия равенства химических потенциалов компонентов в твердой и жидкой фазах можно получить следующие уравнения, позволяющие рассчитывать положение ликвидуса и солидуса на соответствующих диаграммах:

$$RT \ln(1-y) + y^2 L - y_2(1-y) \frac{\partial L}{\partial y} = RT \ln(1-x) + x^2 B - x^2(1-x) \frac{\partial B}{\partial x} + \frac{\Delta H_1}{T_1}(T - T_1), \quad (2.15)$$

$$RT \ln y + (1-y)^2 L + y(1-y) \frac{\partial L}{\partial y} = RT \ln x + (1-x)^2 B + x(1-x) \frac{\partial B}{\partial x} + \frac{\Delta H_2}{T_2}(T - T_2). \quad (2.16)$$



В условиях изотермического сжатия от величины приложенного внешнего давления зависят не только энергии взаимодействия  $B$  и  $L$ , но и ряд характеристик: теплота, температура плавления и изменения молярных объемов компонентов при плавлении  $\Delta V_1$  и  $\Delta V_2$ .

Зависимость объема фазы  $V$  от значения приложенного внешнего давления можно выразить через изотермическую сжимаемость  $\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ , откуда

$$V_{1,2}(p) = V_{1,2}(0) \exp(-\kappa_{1,2} p). \quad (2.17)$$

Аналогично изменение объема при превращении одной фазы в другую  $\Delta V(p)$  можно, полагая изменение  $\kappa$  пренебрежимо малым, записать в виде

$$\Delta V_{1,2}(p) = \Delta V_{1,2}(0) \exp(-\kappa_{1,2} p). \quad (2.18)$$

Превращение одной фазы в другую характеризуется скрытой теплотой перехода

$$\Delta H_{1,2}(p) = \Delta V_{1,2}(p) \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \quad (2.19)$$

или, с учетом (2.18),

$$\Delta H_{1,2}(p) = [\Delta H_{1,2}(0) + p \cdot \Delta V_{1,2}(0)] \exp(-\kappa_{1,2} p). \quad (2.20)$$

Изменение температуры перехода в зависимости от давления можно найти по соотношению

$$dT/dp = T \cdot \Delta V / \Delta H, \quad (2.21)$$

откуда, с учетом (2.18) и (2.20), получим линейное приближение для температур фазового перехода

$$T_{1,2}(p) = T_{1,2}(0) + p \frac{\Delta V_{1,2}(0)}{\Delta S_{1,2}(0)}, \quad (2.22)$$

где  $\Delta S$  — энтропия фазового перехода. Из уравнений (2.20) и (2.22) следует, что

$$\Delta S_{1,2}(p) = \Delta S_{1,2}(0) \cdot \exp(-\kappa_{1,2} p). \quad (2.23)$$

Согласно [26], энергия взаимодействия для жидких фаз представляет собой сумму параметра электронного взаимодействия в жидкой фазе  $e_0$  и параметра внутреннего давления  $e_p$ , т. е.  $L = e_0 + e_p$ . В соответствии с [5, 7, 8] эти параметры можно рассчитать по следующим соотношениям:

$$e_0 = [(1-x)V_1(T, p) + xV_2(T, p)] \times \left\{ \left[ \frac{E_1(p)}{V_1(T, p)} \right]^{1/2} - \left[ \frac{E_1(p) + E_2(p)}{V_1(T, p) + V_2(T, p)} \right]^{1/2} \right\} \times$$

$$\left\{ \left[ \frac{E_2(p)}{V_2(T, p)} \right]^{1/2} - \left[ \frac{E_1(p) + E_2(p)}{V_1(T, p) + V_2(T, p)} \right]^{1/2} \right\}, \quad (2.24)$$

$$e_p = [(1-x)V_1(T, p) + xV_2(T, p)] \times \left\{ \left[ \frac{E_1(p)}{V_1(T, p)} \right]^{1/2} - \left[ \frac{E_2(p)}{V_2(T, p)} \right]^{1/2} \right\}^2, \quad (2.25)$$

где  $E_{1,2}$  — энергия атомизации компонентов.

Энергия взаимодействия в твердой фазе  $B$  включает в себя, согласно [26], помимо параметров  $e_0$  и  $e_p$  параметр электронного взаимодействия в твердой фазе  $e_1$  и параметр  $e_2$ , связанный с упругими искажениями кристаллической решетки твердой фазы, т. е.  $B = e_0 + e_p + e_1 + e_2$ , откуда  $B - L = e_1 + e_2$ . В субрегулярном приближении [5, 7, 8] и с учетом влияния внешнего давления эти параметры можно определить по формулам

$$e_1 = -[(1-x)V_1(T, p) + xV_2(T, p)] \times \left| \frac{\Delta H_1(p)}{V_1(T, p)} - \frac{\Delta H_2(p)}{V_2(T, p)} \right|, \quad (2.26)$$

$$e_2 = \frac{1}{3} [V_1(T, p) - V_2(T, p)]^2 \times$$

$$\left\{ \frac{G_1(T)}{V_1(T, p)} + x \left[ \frac{G_2(T)}{V_2(T, p)} - \frac{G_1(T)}{V_1(T, p)} \right] \right\}, \quad (2.27)$$

где  $G_{1,2}$  — модули сдвига компонентов системы.

Анализ зависимости параметров  $e_0$ ,  $e_p$ ,  $e_1$  и  $e_2$  от давления при  $\kappa p \ll 1$  показывает, что с ростом  $p$  параметры  $e_0$  и  $e_p$  несколько увеличиваются, а  $e_1$  и  $e_2$  — уменьшаются; следствием этого является незначительное уменьшение разности  $B - L$ , т. е.  $-1 < \partial(B - L) / \partial p \leq 0$ .

Зная, каким образом влияет давление на все величины — параметры уравнений (2.15) и (2.16), можно рассмотреть характер изменения основных типов диаграмм состояния бинарных и квазибинарных систем под воздействием внешнего давления. Если в первом приближении не учитывать зависимость энергий взаимодействия  $B$  и  $L$  от температуры и состава растворов, то для диаграмм состояния неограниченных твердых растворов с минимумом или максимумом температуры плавления координаты точки экстремума  $x_{extr}$  и  $T_{extr}$  можно в соответствии с [17, 30] определить с помощью следующих уравнений (при  $B \neq L$  и  $B, L < 2RT$ ):

$$x_{extr} = \frac{\Delta S_1 - \sqrt{\Delta S_1 \cdot \Delta S_2 + (\Delta S_1 - \Delta S_2) \frac{\Delta S_1 \cdot \Delta H_2 - \Delta S_2 \cdot \Delta H_1}{B - L}}}{\Delta S_1 - \Delta S_2}, \quad (2.28)$$

$$T_{extr} = T_1 - \frac{B - L}{\Delta S_1} x_{extr}^2 = T_2 - \frac{B - L}{\Delta S_2} (1 - x_{extr})^2. \quad (2.29)$$

Если  $T_{extr}(p)$  и  $x_{extr}(p)$  разложить в ряд по давлению, т. е.

$$T_{extr}(p) = T_{extr}(0) + \left. \frac{dT_{extr}}{dp} \right|_{p=0} dp, \quad (2.30)$$

$$x_{extr}(p) = x_{extr}(0) + \left. \frac{dx_{extr}}{dp} \right|_{p=0} dp, \quad (2.31)$$

то после подстановки этих разложений и выражения (2.22) в уравнение, аналогичное (2.29), и приравнивания коэффициентов при соответствующих производных получим

$$\left. \frac{dT_{extr}}{dp} \right|_{p=0} = \frac{[1 - x_{extr}(0)] \cdot \Delta V_1(0) + x_{extr}(0) \cdot \Delta V_2(0)}{[1 - x_{extr}(0)] \cdot \Delta S_1(0) + x_{extr}(0) \cdot \Delta S_2(0)}, \quad (2.32)$$

$$\left. \frac{dx_{extr}}{dp} \right|_{p=0} = \frac{1}{2(B-L)} \frac{\Delta S_1(0) \cdot \Delta S_2(0)}{[1 - x_{extr}(0)] \Delta S_1(0) + x_{extr}(0) \cdot \Delta S_2(0)} \times \left[ \frac{\Delta V_1(0)}{\Delta S_1(0)} - \frac{\Delta V_2(0)}{\Delta S_2(0)} \right]. \quad (2.33)$$

Подобного вида выражения для анализа эволюции фазовых диаграмм под давлением были найдены ранее [27]. Из уравнения (2.29) ясно, что на диаграмме состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов минимум температуры плавления будет наблюдаться в том случае, если энергия взаимодействия в твердом состоянии больше энергии взаимодействия в жидком состоянии, т. е.  $B-L > 0$ ; в противоположном случае, когда  $B-L < 0$ , на диаграмме состояния появится максимум температуры плавления.

Используя полученные соотношения, рассмотрим изменение вида диаграмм состояния под влиянием внешнего давления. Для определенности рассуждений положим  $\Delta H_{1,2}(0) > 0$ ,  $\Delta S_{1,2}(0) > 0$ ,  $\Delta V_{1,2}(0) > 0$ ; в качестве первого компонента системы будем рассматривать более легкоплавкий, т. е.  $T_2(0) > T_1(0)$ . Из уравнения (2.32) вытекает, что  $\left. \frac{dT_{extr}}{dp} \right|_{p=0} > 0$  и меняется от  $\Delta V_1(0)/\Delta S_1(0)$  до  $\Delta V_2(0)/\Delta S_2(0)$ . Пусть  $dT_1(p)/dp > dT_2(p)/dp$ , т. е.  $\Delta V_1(0)/\Delta S_1(0) > \Delta V_2(0)/\Delta S_2(0)$ . Тогда из уравнения (2.33) следует, что при  $B-L > 0$  точка минимума сместится в область большего содержания второго компонента, так как  $\left. \frac{dx_{extr}}{dp} \right|_{p=0} > 0$ , и одновременно вверх по температуре, так как  $\left. \frac{dT_{extr}}{dp} \right|_{p=0} > 0$  (рис. 2.2, а). Если  $\Delta V_1(0)/\Delta S_1(0) < \Delta V_2(0)/\Delta S_2(0)$ , при прочих равных условиях  $\left. \frac{dx_{extr}}{dp} \right|_{p=0} < 0$  и точка минимума под влиянием внешнего

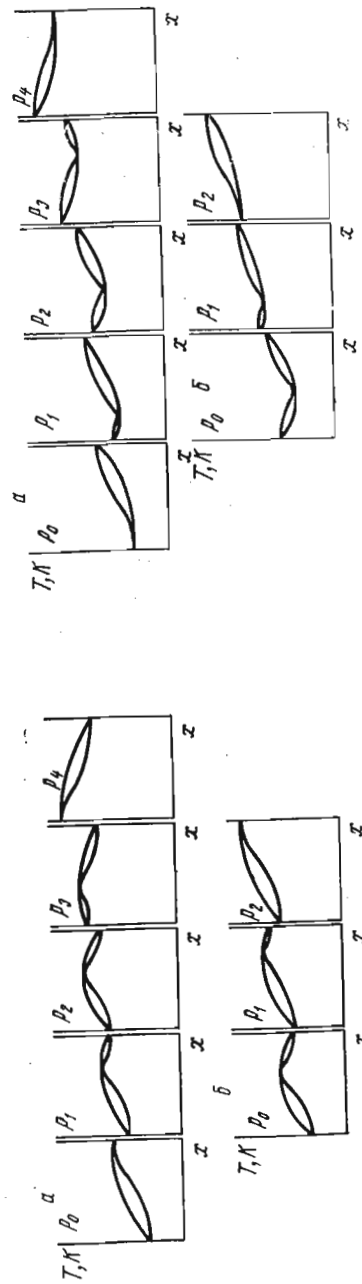


Рис. 2.2. Эволюция фазовой диаграммы неограниченных твердых растворов с минимумом температуры плавления ( $B-L > 0$ ) под влиянием внешнего давления  $p < p_{кр}$ :  $p_{кр} > p_4 > p_3 > p_2 > p_1 > p_0 = 0$ .

$$a - \Delta V_1/\Delta S_1 > \Delta V_2/\Delta S_2, \quad \left. \frac{dx_{min}}{dp} \right|_{p=0} > 0; \quad b - \Delta V_1/\Delta S_1 < \Delta V_2/\Delta S_2, \quad \left. \frac{dx_{min}}{dp} \right|_{p=0} < 0.$$

Рис. 2.3. Эволюция фазовой диаграммы неограниченных твердых растворов с максимумом температуры плавления ( $B-L < 0$ ) под влиянием внешнего давления  $p < p_{кр}$ :  $p_{кр} > p_4 > p_3 > p_2 > p_1 > p_0 = 0$ .

$$a - \Delta V_1/\Delta S_1 > \Delta V_2/\Delta S_2, \quad \left. \frac{dx_{max}}{dp} \right|_{p=0} < 0; \quad b - \Delta V_1/\Delta S_1 < \Delta V_2/\Delta S_2, \quad \left. \frac{dx_{max}}{dp} \right|_{p=0} > 0.$$

давления будет смещаться в области меньшего содержания второго компонента (рис. 2.2, б). Аналогично можно рассмотреть влияние внешнего давления на фазовую диаграмму состояния с максимумом температуры плавления ( $B - L < 0$ ); ее эволюция при приложении давления показана на рис. 2.3.

При описании в субрегулярном приближении распада твердых растворов [5, 7, 8] было принято, что энергии взаимобмена образующихся при распаде фаз равны между собой, а скачки энтропии при переходе от одной фазы к другой равны нулю. С учетом этого можно для определения положения кривой распада получить следующее уравнение:

$$RT \ln(1-x) + x^2 B - x^2(1-x) \frac{\partial B}{\partial x} = \\ = RT \ln x + (1-x)^2 B + x(1-x)^2 \frac{\partial B}{\partial x}. \quad (2.34)$$

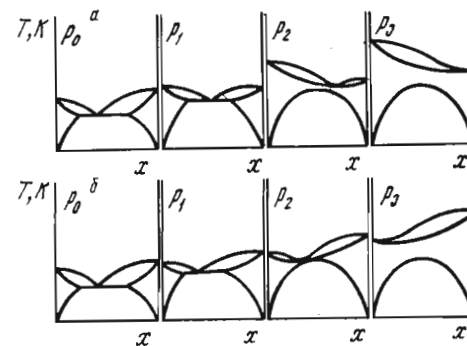
Зависимость энергии взаимобмена  $B$  не только от состава, но и от температуры не позволяет из уравнения (2.34) найти в явном виде решение для  $T_{кр}$ , подобное уравнению (2.12). Тем не менее характер эволюции диаграмм состояния в зависимости от давления можно установить, предполагая тот или иной характер изменения  $T_{кр}$  с приложением давления. Если при  $p > p_{кр}$ ,  $\partial T_{кр} / \partial p > 0$ , то с увеличением давления диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов и точкой минимума или максимума вследствие перекрывания ликвидусно-солидусной области с областью распада перейдет (в зависимости от соотношения между  $\frac{\Delta V_1(0)}{\Delta S_1(0)}$  и  $\frac{\Delta V_2(0)}{\Delta S_2(0)}$ ) в диаграмму эвтектического или перитектического типа. Если при  $p > p_{кр}$ ,  $\partial T_{кр} / \partial p = 0$ , то вследствие увеличения температур плавления компонентов и смещения кривых ликвидуса и солидуса в область повышенных температур диаграмма эвтектического типа может перейти в диаграмму с минимумом температуры плавления и скрытой областью распада в твердом состоянии (рис. 2.4).

Таким образом, эволюция фазовых диаграмм бинарных систем при приложении внешнего давления определяется характером изменения теплот, температур плавления компонентов и энергий взаимобмена в твердой и жидкой фазах в зависимости от давления.

Согласно изложенному выше, ясно, что воздействие внешнего давления оказывает заметное влияние на вид фазовых диаграмм состояния. Это подтверждается многочисленными экспериментальными данными, приведенными, например, в [34]. Большое число экспериментальных и теоретических работ [18, 23, 28, 49, 50] посвящено изучению влияния высоких давлений

Рис. 2.4. Эволюция фазовой диаграммы эвтектического типа ( $B - L > 0$ ) под влиянием внешнего давления  $p > p_{кр}$ ;  $p_3 > p_2 > p_1 > p_0 \geq p_{кр} > 0$ .

$$a - \Delta V_1 / \Delta S_1 > \Delta V_2 / \Delta S_2, \quad \frac{dT_{кр}}{dp} > 0; \\ b - \Delta V_1 / \Delta S_1 < \Delta V_2 / \Delta S_2, \quad \frac{dT_{кр}}{dp} < 0.$$



на бинарные системы Me—C (Me—металл VI или VII группы) и эволюцию их фазовых диаграмм; особое внимание в указанных работах уделено построению диаграмм плавкости. Это обусловлено тем, что в системах Me—C наблюдается кристаллизация алмаза из пересыщенного углеродом металлического расплава, причем  $p$ — $T$ -условия кристаллизации ( $p = 5 \cdot 10^9 - 6,5 \cdot 10^9$  Па,  $T = 1500 - 200$  К) близки к соответствующим параметрам на линии фазового равновесия графит—алмаз.

Подобных исследований бинарных систем Me—C (Me—металл IV, V групп), в которых образуются нестехиометрические карбиды, значительно меньше [24, 25], и, по-видимому, до настоящего времени отсутствуют исследования изменения типа фазовых диаграмм квазибинарных систем  $Me^{(1)}X - Me^{(2)}Y$  ( $X, Y - C, N, O$ ) под воздействием высоких давлений. В связи с этим могут быть полезны предварительные оценки возможной эволюции фазовых диаграмм бинарных и квазибинарных систем на основе нестехиометрических соединений под влиянием внешнего давления. Следует иметь в виду, что при рассмотрении изменения вида конкретных фазовых диаграмм под давлением необходимо принимать во внимание возможность структурных превращений.

## 2.2. СТРУКТУРНЫЕ ВАКАНСИИ В ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

В неупорядоченном состоянии нестехиометрические соединения типа фаз внедрения следует рассматривать как кристаллы с ячеистым беспорядком (см. выше). В данном разделе в основном излагается термодинамическая модель нестехиометрических соединений с ячеистым беспорядком, позволяющая описывать их при меняющихся температуре и давлении.

Особенностью воздействия внешнего давления на нестехиометрические соединения типа фаз внедрения является возмож-

ность изменения концентрации структурных вакансий в этих соединениях.

Комплектные, т. е. не содержащие структурных вакансий ни в одной из подрешеток, составы некоторых из этих соединений (таких, например, как карбиды ванадия и циркония, монооксид ванадия) до настоящего времени не получены. Возможным путем синтеза практически бездефектных соединений (или соединений с такими соотношениями дефектностей кристаллических подрешеток, которые при известных способах синтеза не реализуются) может быть применение повышенных давлений в сочетании с высокими температурами.

Температура и давление входят в формулу свободной энергии образования соединения с противоположными знаками, поэтому в общем случае повышение давления, как и понижение температуры, должно приводить к понижению равновесной для данных условий концентрации структурных вакансий. Однако синтезировать практически бездефектные (не содержащие структурных вакансий) соединения в области температур, близких к абсолютному нулю, не представляется возможным прежде всего по кинетическим причинам. Очевидно, для получения соединения с кристаллической решеткой, не содержащей структурных вакансий, приемлемо одновременное использование высоких температур, обеспечивающих достаточно высокие скорости диффузионных процессов в твердом состоянии, и высокого давления, снижающего концентрацию структурных вакансий. Необходимо отметить, что теоретически равновесная концентрация структурных вакансий зависит от температуры и давления экспоненциально, т. е. может быть сколь угодно мала, но ни при каких условиях не обращается в нуль. В связи с этим следует рассматривать возможность получения при определенных условиях соединений не абсолютно бездефектных, а со сколь угодно малой концентрацией структурных вакансий, т. е. практически бездефектных.

В зависимости от соотношения дефектностей подрешеток в исходном веществе и от того, какое соотношение дефектностей желательно получить, термобарический синтез можно проводить с добавлением или без добавления каких-либо компонентов данного исходного вещества. Если синтез с одновременным использованием давления и температуры вести без добавления компонентов, то образование бездефектного (по одной или нескольким подрешеткам) соединения будет происходить вследствие миграции некоторого числа атомов того или иного компонента с поверхности кристалла и захлопывания вакансий в соответствующих подрешетках. Можно создать в этом случае и такие условия, при которых не произойдет полного исчезновения всех вакансий. Таким образом, можно получить соединения с такими дефектностями кристаллических подрешеток, которые в обычных условиях не реализуются. Если к подвергаемому сжа-

тию дефектному кристаллу добавляются соответствующие компоненты, то образование бездефектного соединения происходит в результате миграции атомов добавляемых компонентов внутрь кристалла и заполнения ими вакансий в соответствующих подрешетках. В этом случае, как и в предыдущем, можно создать условия, при которых не произойдет заполнения всех вакансий.

Имеется ряд экспериментальных и теоретических работ, посвященных влиянию высоких статических давлений на вещества, имеющие структурные вакансии в неметаллической подрешетке ( $MoC_y$ ,  $WC_y$ ) или в неметаллической и металлической подрешетках одновременно ( $TiO$ ,  $VO$ ,  $NbO$ ).

Авторами [32] при обработке в условиях квазигидростатического давления ( $p = 9 \cdot 10^9$  Па,  $T = 1500$  К) гексагонального карбида вольфрама  $WC_{0,90}$  и  $WC_{0,95}$ , а также смеси порошков металлического вольфрама и сажи, зашихтованных на те же составы, было установлено образование кубического карбида  $WC$ .

В обычных условиях кубический карбид вольфрама является высокотемпературной фазой с узкой областью гомогенности  $WC_{0,61} - WC_{0,67}$  и существует в ограниченном температурном интервале 2800—3020 К [45].

В работе [40] в термобарических условиях ( $p = 5 \cdot 10^9 \div 6 \cdot 10^9$  Па,  $T = 2100 - 2800$  К) был получен кубический карбид молибдена  $MoC$  стехиометрического состава; при обычных условиях кубический карбид молибдена имеет узкую область гомогенности  $MoC_{0,67} - MoC_{0,76}$  и существует при температурах 2230—2870 К [46].

Эксперименты [37, 52] показали, что при сжатии монооксидов титана и ванадия под давлением  $6 \cdot 10^9$  Па и более и температурах выше 1500 К концентрация структурных вакансий может быть значительно понижена (табл. 2.1, 2.2). Исследование влияния высокого давления на кристаллическую структуру крайних составов области гомогенности  $TiO_x$  при температуре 300 К [51] обнаружило незначительное изменение параметра решетки. В [38] термобарической обработке были подвергнуты образцы монооксида титана  $TiO_{0,86} - TiO_{1,24}$ ; при  $p = 5 \cdot 10^9 \div 6 \cdot 10^9$  и  $T = 1300 \div 1600$  К удалось понизить концентрацию структурных вакансий как в подрешетке кислорода, так и в подрешетке титана (табл. 2.2). Авторы [20] обрабатывали в термобарических условиях ( $p = 9 \cdot 10^9$  Па,  $T = 1300 - 1500$  К) монооксиды титана  $TiO_{0,88}$  и  $TiO_{1,27}$ . В результате число формульных единиц в элементарной ячейке увеличилось для  $TiO_{0,88}$  с 3,52 до 3,98 и для  $TiO_{1,27}$  с 3,06 до 3,14, т. е. произошло частичное заполнение структурных вакансий. При термобарической обработке ( $p = 9 \cdot 10^9$  Па,  $T = 1870$  К) кубических монооксидов ванадия и титана [29] также удалось добиться заполнения вакансий в дефектных металлической и кислородной подрешетках: число формульных единиц в элементарной ячейке увеличилось для

Таблица 2.1

Изменение концентрации вакансий и числа атомов в элементарной ячейке TiO в зависимости от давления и температуры [52]

p · 10 <sup>-4</sup> , Па	T, К	Концентрация вакансий, %	Число атомов в элементарной ячейке	
			n <sub>Ti</sub>	n <sub>O</sub>
Исходный образец		14,4	3,42	3,42
15,0	1500	13,0	3,48	3,48
77,4	1820	0,0	3,99	3,99
20,9	1920	13,2	3,47	3,47
27,4	1920	12,4	3,50	3,50
66,2	1920	5,9	3,76	3,76
77,4	1920	0,0	3,99	3,99

Таблица 2.2

Число атомов в элементарных ячейках TiO<sub>y</sub> и VO<sub>y</sub> до (I) и после (II) термобарической обработки (p = 6 · 10<sup>9</sup> Па, T = 1570 К) [37, 38]

TiO <sub>y</sub>					VO <sub>y</sub>				
y	I		II		y	I		II	
	n <sub>Ti</sub>	n <sub>O</sub>	n <sub>Ti</sub>	n <sub>O</sub>		n <sub>V</sub>	n <sub>O</sub>	n <sub>V</sub>	n <sub>O</sub>
0,86	3,63	3,12	3,72	3,20	0,86	3,506	3,015	3,589	3,087
0,91	3,56	3,24	3,64	3,31	0,88	3,515	3,093	3,579	3,150
1,01	3,43	3,47	3,50	3,54	0,94	3,451	3,244	3,518	3,307
1,03	3,35	3,45	3,51	3,62	0,96	3,445	3,307	3,518	3,377
1,07	3,36	3,60	3,44	3,68	0,99	3,401	3,367	3,471	3,436
1,10	3,32	3,65	3,40	3,74	1,02	3,388	3,456	3,456	3,525
1,12	3,30	3,70	3,37	3,78	1,09	3,340	3,641	3,349	3,650
1,13	3,27	3,70	3,34	3,78	1,15	3,292	3,786	4,326	3,825
1,18	3,22	3,80	3,26	3,85	1,20	3,249	3,899	3,275	3,930
1,22	3,14	3,83	3,23	3,94	1,23	3,209	3,947	3,236	3,980

VO<sub>0,91</sub> с 3,48 до 4,00, для VO<sub>1,01</sub> — с 3,40 до 3,79, для TiO<sub>0,84</sub> — с 3,62 до 3,94, для TiO<sub>1,05</sub> с 3,32 до 3,70. Экспериментально установлен также факт заполнения структурных вакансий при одновременном воздействии высоких температур и давлений в ряде оксикаридов и оксинитридов переходных металлов IVa и Va групп [1, 21, 35].

Статистико-термодинамический анализ равновесной концентрации вакансий как функции давления *p* и температуры *T*, проведенный в [43], показал, что при условиях, указанных в работе [52], не должно происходить образование бездефектного TiO.

Согласно [43], при *p* = 10<sup>10</sup> Па и *T* = 1600 К монооксид титана должен содержать 12,5 % вакансий. Однако анализ и

расчет были проведены автором [43] с рядом произвольных допущений. Было принято, что постоянная Грюнайзена  $\gamma$  отрицательна, хотя для всех твердых веществ  $\gamma$  положительна. Значения энергий образования вакансий в подрешетках титана и кислорода были приняты равными и не зависящими от состава, хотя характер изменения дефектностей Ti- и O-подрешеток в области гомогенности TiO<sub>x</sub> указывает на то, что эти энергии отличаются по величине и изменяются с составом. Расчет энергий образования вакансий в подрешетках титана и кислорода монооксида титана подтвердил зависимость энергий образования вакансий от состава TiO<sub>x</sub> и их существенное отличие по величине [12, 15].

В работах [4, 6, 11, 41, 42] была предложена термодинамическая модель нестехиометрических соединений с ячеистым беспорядком, позволяющая описывать поведение структурных вакансий в термобарических условиях. Эта модель дает возможность рассчитывать давление и температуру, необходимые для получения в термодинамически равновесных условиях нестехиометрических соединений с любым заданным соотношением дефектностей кристаллических подрешеток, в том числе и практически бездефектных. Основное содержание модели подробно изложено в работе [42] и состоит в следующем.

Рассмотрим дефектное соединение, имеющее *i* неэквивалентных кристаллических подрешеток, в каждой из которых относительное число приходящихся на одну «молекулу» структурных вакансий равно *n<sub>i</sub>*, а относительное число занятых узлов — *m<sub>i</sub>*, т. е. *n<sub>i</sub>* + *m<sub>i</sub>* = 1. Свободную энергию Гиббса такого дефектного соединения обозначим через  $\Delta G(n)$ , а свободную энергию Гиббса кристалла с заданным соотношением дефектностей кристаллических подрешеток (или вообще бездефектного) — через  $\Delta G$ ; тогда для дефектного соединения свободную энергию Гиббса можно записать так:

$$\Delta G(n) = \Delta G + \sum \int \Delta H_i dn_i - T \cdot \Delta S_k + \sum \iint \Delta V_i dn_i dp + \Delta F, \quad (2.35)$$

где  $\Delta H_i$  — энергия образования структурных вакансий в *i*-подрешетке;  $\Delta S_k$  — изменение конфигурационной части энтропии;  $\Delta V_i$  — изменение объема при образовании структурных вакансий в *i*-подрешетке;  $\Delta F = \Delta E - T \cdot \Delta S$  — изменение колебательной части свободной энергии кристалла;  $\Delta S$  — полное изменение неконфигурационной (колебательной) части энтропии. Величину  $\Delta S$  можно найти, как было показано в [9], в виде

$$\Delta S = \sum \int \Delta S_i dn_i, \quad (2.36)$$

где  $\Delta S_i$  — изменение неконфигурационной энтропии при образовании вакансий в *i*-подрешетке.

При постоянном давлении и в пренебрежении малым вкладом изменения энергии тепловых колебаний  $\Delta E$ , возможного вследствие образования вакансий в  $i$ -подрешетке, уравнение (2.35) преобразуется в уравнение (1.49), описывающее нестехиометрическое соединение при  $p = \text{const}$  (в частном случае — при  $p = 0$ ). При тех же условиях и в отсутствие взаимодействия между вакансиями уравнение (2.35) сводится к (1.47) и позволяет описывать поведение точечных дефектов. Таким образом, уравнение (2.35) является наиболее общей формой записи свободной энергии Гиббса соединений с ячеистым беспорядком, содержащих вакансии.

Если к подвергаемому сжатию дефектному соединению добавляются какие-либо компоненты, то образование соединения с меньшим содержанием структурных вакансий или вообще бездефектного будет происходить в результате миграции атомов добавляемых компонентов внутрь кристалла и заполнения ими вакансий в соответствующих подрешетках. Изменение объема при этом равно

$$\sum \int \Delta V_i dn_i = V + V_{\text{доб}} - V_{\text{обр}}, \quad (2.37)$$

где  $V$  — объем дефектного кристалла;  $V_{\text{доб}}$  — объем добавляемых компонентов;  $V_{\text{обр}}$  — объем кристалла, полученного в результате  $p$  —  $T$ -обработки. Объем будет изменяться вследствие не только изменения дефектности, но и сжатия вещества под давлением, а также при тепловом расширении. Пусть  $v_i$  — не зависящий от состава объем  $i$ -компонента соединения;  $v_{\square i}$  — объем вакансии в  $i$ -подрешетке;  $b_i$  — коэффициент пропорциональности, показывающий, какая часть структурных вакансий  $i$ -подрешетки должна быть заполнена в результате  $p$  —  $T$ -обработки;  $x = V(p)/V(0)$  — сжатие ( $V(0)$  — объем вещества при  $p = 0$ ;  $V(p)$  — объем сжатого вещества);  $\alpha$  — коэффициент теплового расширения. В этом случае в расчете на одну «молекулу»

$$V = \sum [v_i(1 - n_i) + \int v_{\square i} dn_i], \quad V_{\text{доб}} = \sum b_i v_i n_i, \quad (2.38)$$

$$V_{\text{обр}} = x(1 + 3\alpha T) \sum [v_i - v_i n_i(1 - b_i) + (1 - b_i) \int v_{\square i} dn_i].$$

Для твердых веществ зависимость сжатия  $x$  от приведенного давления  $p/K$  ( $K$  — модуль всестороннего сжатия) описывается выражением [3]

$$\frac{p}{K} = \frac{3}{A-1} \left[ \left( \frac{1}{x} \right)^{(A+3)/3} - \left( \frac{1}{x} \right)^{4/3} \right], \quad (2.39)$$

где  $A = 3K' - 7$  ( $K' = \partial K / \partial p$  при  $p = 0$ ). Согласно [3], для различных твердых веществ  $(\partial K / \partial p)_{p=0}$  меняется в довольно узком интервале и среднее значение этой величины равно 4,8; соответственно  $A = 7,4$ . При этих значениях параметров уравнение (2.39) хорошо описывает сжатие различных твердых веществ (за исклю-

чением твердых инертных газов) при  $p/K \leq 2$ . Можно показать, что для  $p/K \leq 0,25$  уравнение (2.39) преобразуется в линейную функцию сжатия от приведенного давления:

$$x = 1 - 0,8p/K. \quad (2.40)$$

С учетом уравнения (2.40) полное изменение объема кристалла в расчете на одну «молекулу» соединения будет

$$\begin{aligned} \sum \int \Delta V_i dn_i = & \sum [v_i(1 - n_i + n_i b_i) + \int v_{\square i} dn_i] - \\ & - \left( 1 - 0,8 \frac{p}{K} \right) (1 + 3\alpha T) \sum [v_i - v_i n_i(1 - b_i) + (1 - b_i) \int v_{\square i} dn_i]. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Если сжатие ведется без добавления каких-либо компонентов, то число атомов кристалла не меняется и его объем после  $p$  —  $T$ -обработки равен

$$V_{\text{обр}} = \left( 1 - 0,8 \frac{p}{K} \right) (1 + 3\alpha T) \sum [v_i(1 - n_i) + (1 - b_i) \int v_{\square i} dn_i], \quad (2.42)$$

а изменение объема кристалла в результате термобарической обработки определяется уравнением

$$\begin{aligned} \sum \int \Delta V_i dn_i = & \sum [v_i(1 - n_i) + \int v_{\square i} dn_i] - \\ & - \left( 1 - 0,8 \frac{p}{K} \right) (1 + 3\alpha T) \sum [v_i(1 - n_i) + (1 - b_i) \int v_{\square i} dn_i]. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Выражение (2.41) отличается от (2.43) наличием дополнительного слагаемого, равного

$$\left[ 1 - \left( 1 - 0,8 \frac{p}{K} \right) (1 + 3\alpha T) \right] \sum b_i v_i n_i. \quad (2.44)$$

Если принять для описания тепловых колебаний модель Эйнштейна и представить кристалл как совокупность гармонических линейных осцилляторов со средней энергией  $\bar{E}$

$$\bar{E} = \frac{kT^2}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V = \frac{h\nu \exp(h\nu/kT) + 1}{2 \exp(h\nu/kT) - 1} \quad (2.45)$$

( $Z$  — статистическая сумма состояний;  $k$  — постоянная Больцмана;  $h$  — постоянная Планка), то изменение энергии  $\Delta E$  в трехмерном кристалле при переходе от дефектного состояния к бездефектному имеет вид

$$\Delta E = \frac{3}{2} \sum m_i h\nu_n \frac{\exp(h\nu_n/kT) + 1}{\exp(h\nu_n/kT) - 1} -$$

$$-\frac{3}{2} \sum m_i^0 h \nu \frac{\exp(h\nu/kT)+1}{\exp(h\nu/kT)-1}, \quad (2.46)$$

где  $m_i$ ,  $m_i^0$  — число атомов в дефектном кристалле и в кристалле, полученном в результате  $p$ — $T$ -обработки соответственно;  $\nu_n$ ,  $\nu$  — частоты колебаний атомов дефектного кристалла и кристалла, полученного после термобарической обработки.

Изменение конфигурационной части энтропии определяется соотношением

$$\Delta S_K = k \sum \ln \frac{(m_i+n_i)!}{m_i! n_i!} \quad (2.47)$$

с последующим разложением в соответствии с приближением Стирлинга.

При достижении равновесной для данных температуры  $T$  и давления  $p$  концентрации структурных вакансий в  $i$ -подрешетке свободная энергия Гиббса  $\Delta G(n)$  минимальна, в соответствии с этим  $\partial \Delta G(n)/\partial n_i = 0$ ; исходя из этого можно определить зависимость равновесной концентрации структурных вакансий от температуры и давления.

Подставив в уравнение (2.35) выражения (2.36), (2.41), (2.46), (2.47) или (2.36), (2.43), (2.46), (2.47) и продифференцировав его по  $n_i$ , получим

$$\frac{\partial \Delta G(n)}{\partial n_i} = \Delta H_i - T \frac{\partial \Delta S_K}{\partial n_i} + \frac{\partial \sum \int \Delta V_i dn_i dp}{\partial n_i} + \frac{\partial \Delta E}{\partial n_i} - T \cdot \Delta S_i, \quad (2.48)$$

где

$$\frac{\partial \Delta S_K}{\partial n_i} = -k \ln \frac{n_i}{m_i}, \quad (2.49)$$

$$\frac{\partial \sum \int \Delta V_i dn_i dp}{\partial n_i} = \int v_{\square i} \left[ 1 - \left( 1 - 0,8 \frac{p}{K} \right) (1 + 3\alpha T) (1 - b_i) \right] dp - \int v_i (1 - b_i) \left[ 1 - \left( 1 - 0,8 \frac{p}{K} \right) (1 + 3\alpha T) \right] dp, \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial n_i} = \frac{3}{2} m_i h \frac{\partial \nu_n}{\partial n_i} \left\{ \frac{\exp(h\nu_n/kT)+1}{\exp(h\nu_n/kT)-1} - \frac{2h\nu_n}{kT} \frac{\exp(h\nu_n/kT)}{[\exp(h\nu_n/kT)-1]^2} \right\}. \quad (2.51)$$

Учитывая, что  $h\nu_n = k\Theta$  и

$$h \frac{\partial \nu_n}{\partial n_i} = k \frac{\partial \Theta}{\partial n_i} = k \frac{\partial \Theta}{\partial V} \frac{\partial \Theta}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial n_i} = k \frac{\Theta}{V} \frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \frac{\partial V}{\partial n_i} = -k\Theta \gamma \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial n_i} \quad (2.52)$$

( $\Theta$  — характеристическая температура Эйнштейна), получаем

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial n_i} = -\frac{3}{2} m_i \gamma k \Theta \frac{n_i \frac{\partial v_{\square i} + v_{\square i}}{\partial n_i} + v_{\square i}}{\sum (v_i m_i + v_{\square i} n_i)} \left\{ \frac{\exp(\Theta/T)+1}{\exp(\Theta/T)-1} - \frac{2\Theta}{T} \frac{\exp(\Theta/T)}{[\exp(\Theta/T)-1]^2} \right\}. \quad (2.53)$$

Подставив (2.49), (2.50) (2.53) в уравнение (2.48) и решая его относительно  $\ln(n_i/m_i)$ , найдем

$$\ln \frac{n_i}{m_i} = -\frac{\Delta H_i}{kT} + \frac{\Delta S_i}{k} - \frac{1}{kT} \int v_{\square i} \left[ 1 - \left( 1 - 0,8 \frac{p}{K} \right) \times \right. \\ \left. \times (1 + 3\alpha T) (1 - b_i) \right] dp + \frac{1}{kT} \int v_i (1 - b_i) \times \\ \left. \times \left[ 1 - \left( 1 - 0,8 \frac{p}{K} \right) (1 + 3\alpha T) \right] dp + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} m_i \gamma k \Theta \frac{n_i \frac{\partial v_{\square i} + v_{\square i}}{\partial n_i} + v_{\square i}}{\sum (m_i v_i + n_i v_{\square i})} \left\{ \frac{\exp(\Theta/T)+1}{\exp(\Theta/T)-1} - \frac{2\Theta}{T} \frac{\exp(\Theta/T)}{[\exp(\Theta/T)-1]^2} \right\} \quad (2.54)$$

для случая, когда к подвергаемому  $p$ — $T$ -обработке дефектному соединению добавляются какие-либо компоненты. Если  $p$ — $T$ -обработка ведется без добавления компонентов, то последнее слагаемое в уравнении (2.54) следует записать в виде

$$\frac{1}{kT} \int v_i \left[ 1 - \left( 1 - 0,8 \frac{p}{K} \right) (1 + 3\alpha T) \right] dp. \quad (2.55)$$

Полученное уравнение (2.54) допускает самосогласованное решение относительно  $n_i$ , если известны величины  $\Delta H_i$ ,  $\Delta S_i$ ,  $v_i$  и  $v_{\square i}$ , являющиеся параметрами уравнения (2.54).

Для карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов для сравнительно небольших давлений  $p/K \leq 0,1$  и температур 1000—2000 К величина  $(1 - 0,8p/K) (1 + 3\alpha T) \approx 1$ , поэтому для указанных условий уравнение (2.54) можно упростить:

$$\ln \frac{n_i}{m_i} = -\frac{1}{kT} (\Delta G_i + b_i v_{\square i} p) + \frac{\partial \Delta E}{\partial n_i}, \quad (2.56)$$

где  $\Delta G_i = \Delta H_i - T \cdot \Delta S_i$ . Следует отметить, что упрощенное уравнение (2.56) применимо только в тех случаях, когда коэффициент заполнения структурных вакансий  $b_i$  составляет не менее 0,95.

### 2.3. РАСЧЕТ ВЕРХНЕЙ ГРАНИЦЫ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КАРБИДОВ В $p$ — $T$ -УСЛОВИЯХ

Рассмотрим применение термодинамической модели нестехиометрических соединений с ячеистым беспорядком для расчета условий образования таких соединений в бездефектном состоянии. В качестве примера проведем соответствующие расчеты для карбидов циркония и ванадия и определим термодинамически равновесные условия синтеза близких к стехиометрии составов этих соединений.

Ранее для  $ZrC_{1-n}$  были определены необходимые для такого расчета энергия образования структурных вакансий в подрешетке углерода  $\Delta H_C = (0,524 - 0,520n)$  эВ и зависимость коле-

бательной энтропии от дефектности углеродной подрешетки  $\Delta S_C = (0,88 - 31,84n) \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$ , отнесенные к одной «молекуле» соединения (табл. 1.16) и пригодные для интервала температур 1500—2500 К [9, 10]. Согласно наиболее надежной диаграмме состояния системы  $\text{Zr} - \text{C}$  [47], самым близким к стехиометрии составом карбида циркония является  $\text{ZrC}_{0,98}$ . Для близкого к стехиометрии карбида циркония характеристическая температура Эйнштейна равна  $\theta = 750 \text{ К}$  [2]. Постоянная Грюн-айзена  $\gamma$  для большинства карбидов составляет 1—2 [44], в данном расчете было принято среднее значение  $\gamma = 1,5$ .

Для оценки объема углеродной вакансии в карбиде циркония было принято следующее: объем одной «молекулы» стехиометрического  $\text{ZrC}$  со структурой типа  $\text{NaCl}$  равен, с одной стороны, четверти объема элементарной ячейки, а с другой — сумме объемов атома циркония  $v_{\text{Zr}}$  и атома углерода  $v_{\text{C}}$ . Объем атома пропорционален  $R^3$  ( $R$  — атомный радиус). Отсюда, если известно, что  $a$  — период элементарной ячейки стехиометрического соединения и  $R_{\text{Zr}}/R_{\text{C}} = q$ , то

$$v_{\text{Zr}} = a^3 q^3 / 4 (1 + q^3), \quad v_{\text{C}} = a^3 / 4 (1 + q^3). \quad (2.57)$$

Для некоторого состава  $\text{ZrC}_{1-\Delta n}$

$$\begin{aligned} V &= v_{\text{Zr}} + (1 - \Delta n) v_{\text{C}} + \Delta n \cdot v_{\square\text{C}} = \\ &= v_{\text{Zr}} + v_{\text{C}} + \Delta n (v_{\square\text{C}} - v_{\text{C}}) = a_n^3 / 4. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Поскольку  $v_{\text{Zr}} + v_{\text{C}} = a^3 / 4$ , то  $v_{\square\text{C}} - v_{\text{C}} = (a_n^3 - a^3) / 4$ ; в пределе, если  $\Delta n \rightarrow 0$ , то  $a_n \rightarrow a$ , поэтому  $v_{\square\text{C}} - v_{\text{C}} = \frac{1}{4} (\partial (a_n^3) / \partial n)$  и

$$v_{\square\text{C}} = \frac{1}{4} \left[ \frac{\partial (a_n^3)}{\partial n} + \frac{a^2}{1+q^3} \right]. \quad (2.59)$$

С использованием данных [39] по изменению периода решетки карбида циркония в области гомогенности было найдено  $v_{\text{ZrC}}^{\text{ZrC}} = 2,617 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$  и  $v_{\square\text{C}}^{\text{ZrC}} = (2,494 - 2,684n) \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ .

Монокарбид ванадия со структурой типа  $\text{NaCl}$  в равновесном состоянии имеет довольно широкую область гомогенности — от  $\text{VC}_{0,65}$  до  $\text{VC}_{0,87}$  [39], в пределах которой в углеродной подрешетке содержится большое количество структурных вакансий. Отличительная особенность монокарбида ванадия заключается в том, что верхняя граница его области гомогенности далеко не доходит до эквиатного стехиометрического бездефектного состава  $\text{VC}_{1,00}$ , хотя для большинства других монокарбидов переходных металлов верхняя граница области гомогенности лежит вблизи эквиатного состава или совпадает с ним. Эквиатный состав  $\text{VC}_{1,00}$ , не содержащий структурных вакансий ни в одной из подрешеток, до настоящего времени не получен; по-видимому, при нормальных условиях он термодинамически нестабилен.

Температурная зависимость свободной энергии  $\Delta G_i = \Delta H_i - T \cdot \Delta S_i$  процесса образования структурных вакансий в подрешетке углерода карбида ванадия для температурного интервала 300—1300 К была найдена в работе [13] и в расчете на одну «молекулу» имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{C}}^{\text{VC}} &= 0,415 + 1,574 \cdot 10^{-3} T + 7,553 \cdot 10^{-8} T^2 - \\ &- 0,171 \lg T - 0,458 \cdot 10^{-3} T \lg T + 4,525 T^{-1}, \text{ эВ}. \end{aligned}$$

Для карбида ванадия  $\text{VC}_{0,87}$  характеристическая температура Эйнштейна равна  $\theta = 1050 \text{ К}$  [2]. Объем углеродной вакансии в карбиде ванадия был рассчитан с использованием структурных данных [33, 48] так же, как это было сделано для карбида циркония, и составил

$$\begin{aligned} v_{\square\text{C}}^{\text{VC}} &= (3,586 - 19,45n - 0,56n^2 + 6,95n^3) \cdot 10^{-30} \text{ м}^3, \\ v_{\text{C}}^{\text{VC}} &= 3,065 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3. \end{aligned}$$

Модули всестороннего сжатия  $K$  для карбидов  $\text{VC}_{0,87}$  и  $\text{ZrC}_{0,98}$  составляют  $3,98 \cdot 10^{11}$  и  $2,65 \cdot 10^{11} \text{ Па}$  соответственно [16, 38], а средние линейные коэффициенты теплового расширения —  $9 \cdot 10^{-6}$  и  $7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  соответственно [8, 16].

Очевидно, что для заполнения структурных вакансий синтез близких к стехиометрии бездефектных карбидов циркония и ванадия необходимо вести с добавлением недостающего количества углерода.

Задаваясь величиной  $n$  и температурой  $T$ , в соответствии с уравнением (2.54) были рассчитаны значения давления, необходимого для получения карбидов состава  $\text{ZrC}_{1-n}$  и  $\text{VC}_{1-n}$  при использовании в качестве исходных  $\text{ZrC}_{0,98}$  и  $\text{VC}_{0,87}$  (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Давление ( $p \cdot 10^{-8} \text{ Па}$ ), необходимое для получения в термодинамически равновесных условиях карбидов циркония  $\text{ZrC}_{1-n}$  и ванадия  $\text{VC}_{1-n}$  с заданными величиной  $n$  и температурой  $T$  (К) [4, 11, 42]

$n$	$\text{ZrC}_{1-n}$			$\text{VC}_{1-n}$				
	Кoeffици- цент за- полнения $b$	1500	2000	2500	Кoeffици- цент за- полнения $b$	800	1000	1300
$5 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	0,615	30	70	120
$10^{-2}$	0,500	130	280	410	0,923	80	110	160
$10^{-3}$	0,950	310	520	730	0,992	140	190	260
$10^{-4}$	0,995	500	770	1050	1,0	210	270	370
$10^{-5}$	1,0	690	1030	1370	1,0	280	360	480
$10^{-6}$	1,0	880	1280	1680	1,0	350	450	600



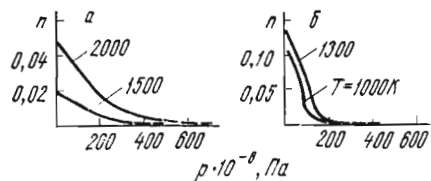


Рис. 2.5. Изменение относительного числа структурных вакансий в подрешетке углерода карбидов  $ZrC_{1-n}$  (а) и  $VC_{1-n}$  (б) в зависимости от температуры  $T$  и давления  $p$  [4, 42].

Как показывают результаты расчета, с ростом давления концентрация структурных вакансий быстро понижается, асимптотически приближаясь к нулю (рис. 2.5). Начальные концентрации вакансий, равновесные для  $p = 0$  и выбранных температур, т. е. верхние границы области гомогенности, практически совпадают с соответствующими фазовыми границами на диаграммах состояния систем  $Zr-C$  и  $V-C$  [47, 48]. Например, расчет по уравнению (2.54) при  $p = 0$  и  $T = 1300$  К для карбида ванадия дает  $n = 0,135$ , т. е. в соответствии с расчетом при этих условиях термодинамически равновесен карбид ванадия  $VC_{0,865}$ , что практически совпадает с диаграммой состояния.

Из уравнения (2.54) следует, что значение давления определяется в основном соотношением между  $\Delta H_i$  и  $\Delta S_i$ , т. е. величиной  $\Delta G_i$ , так как  $\partial \Delta E / \partial n_i$  по абсолютной величине в сравнении с ними невелика. Учитывая, что значения свободных энергий образования структурных вакансий в карбидах и нитридах переходных металлов близки [9, 13, 14], можно ожидать, что для получения этих соединений в практически бездефектном состоянии потребуются примерно одинаковые условия. Действительно, сравнение результатов показывает, что для получения карбидов циркония и ванадия с одинаковой дефектностью кристаллических решеток требуются примерно одинаковые условия: для  $ZrC_{1-n}$  с  $n = 10^{-3}$  равновесные температура и давление составляют  $T = 1500$  К и  $p = 3,1 \cdot 10^{10}$  Па, а для  $VC_{1-n}$  с  $n = 10^{-3}$  при  $T = 1300$  К требуется давление  $2,6 \cdot 10^{10}$  Па.

Попытка расчета условий термобарического синтеза бездефектного кубического карбида ванадия  $VC_{1,00}$  была предпринята также авторами [36]. Оцененную разность свободных энергий гипотетического бездефектного карбида  $VC_{1,00}$  и дефектного карбида  $VC_{0,88}$  они приравняли величине  $p \cdot \Delta V$  ( $\Delta V$  — изменение объема системы, определенное без учета эффектов сжатия под давлением и термического расширения). Упрощенный подход привел к завышенной оценке давления, необходимого для заполнения вакансий в подрешетке углерода дефектного карбида ванадия.

Таким образом, к настоящему времени имеется ряд работ по расчету условий заполнения структурных вакансий в нестехиометрических соединениях. Наиболее последовательно такой расчет может быть выполнен в термодинамической модели нестехиометрических соединений с ячеистым беспорядком. Как

показывают результаты расчетов, одновременное приложение высоких давления и температуры позволяет получать соединения с такими соотношениями дефектностей кристаллических подрешеток, которые в нормальных условиях не реализуются. Использование термодинамической модели нестехиометрических соединений с ячеистым беспорядком дало возможность установить общий вид (с учетом изменения объема вещества вследствие изменения дефектности, сжатия под давлением, теплового расширения) зависимости равновесной концентрации структурных вакансий в любой неэквивалентной подрешетке соединения от температуры и давления. Найденную зависимость (2.54) можно применить к расчету любых соединений, содержащих структурные вакансии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVa и Va подгрупп. М.: Наука, 1981. 144 с.
2. Болгар А. С., Турчанин А. Г., Фесенко В. В. Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наук. думка, 1973. 272 с.
3. Воронов Ф. Ф. Сжатие твердых тел при высоких давлениях.— Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 5, с. 1052—1055.
4. Гусев А. И. Возможность синтеза бездефектного стехиометрического монокарбида ванадия при использовании высоких давления и температуры.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1984, т. 20, № 7, с. 1138—1142.
5. Гусев А. И. Диаграммы состояния псевдобинарных карбидных систем  $TiC-NbC$ ,  $TiC-TaC$ ,  $ZrC-NbC$ ,  $ZrC-TaC$  и  $HfC-TaC$ .— Журн. физ. химии, 1985, т. 59, № 3, с. 579—584.
6. Гусев А. И. Зависимость температура — давление — состав для соединений переменного состава на примере карбида циркония.— В кн.: Диаграммы состояния тугоплавких систем. Киев, 1980, с. 132—138.
7. Гусев А. И. Прогнозирование и расчет диаграмм состояния псевдобинарных систем на основе тугоплавких соединений переходных металлов.— В кн.: Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния. М., 1985, с. 42—47.
8. Гусев А. И. Расчет диаграмм состояния псевдобинарных систем на основе тугоплавких карбидов титана, циркония, гафния и ванадия.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1984, т. 20, № 7, с. 1132—1137.
9. Гусев А. И. Расчет некоторых термодинамических характеристик структурных вакансий в тугоплавких соединениях типа карбидов циркония и ниобия.— Теплофизика высок. темп., 1979, т. 17, № 6, с. 1232—1235.
10. Гусев А. И. Статистический подход к описанию процесса образования структурных вакансий в соединениях переменного состава на примере нитрида и карбида циркония.— Журн. физ. химии, 1979, т. 53, № 6, с. 1379—1383.
11. Гусев А. И. Структурные вакансии в соединениях переменного состава при высоком давлении.— Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 9, с. 2211—2216.
12. Гусев А. И. Термодинамические свойства структурных вакансий в соединениях переменного состава на основе титана и ванадия.— В кн.: Особенности электронного строения и свойства твердофазных соединений титана и ванадия. Свердловск, 1982, с. 43—56.
13. Гусев А. И. Характеристики образования структурных вакансий в карбиде ванадия и термодинамические характеристики бездефектного карбида ванадия.— Журн. физ. химии, 1983, т. 57, № 6, с. 1382—1386.

14. Гусев А. И. Энергетические характеристики структурных вакансий в нитридах титана и циркония.— Журн. неорганической химии, 1980, т. 25, № 3, с. 629—633.
15. Гусев А. И. Энергия образования структурных вакансий в соединениях с двойной дефектностью на примере монооксидов ванадия и титана.— Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 3, с. 773—775.
16. Гусев А. И., Иванов Н. А., Швейкин Г. П., Гельд П. В. Некоторые свойства систем  $ZrC-NbN$  и  $Zr_{0,5}Nb_{0,5}C_xN_{1-x}$ .— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1976, т. 12, № 8, с. 1391—1395.
17. Данилов В. И., Каменецкая Д. С. О влиянии молекулярного взаимодействия на равновесие фаз в бинарных системах.— Журн. физ. химии, 1948, т. 22, № 1, с. 65—71.
18. Ершова Т. П., Каменецкая Д. С.  $T-p-N$  диаграммы состояния двойных систем металла (марганец, кобальт, никель) — углерод.— В кн.: Диаграммы состояния в материаловедении. Киев, 1980, с. 34—45.
19. Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П. Превращения в тугоплавких соединениях, вызванные высокими давлениями и температурами.— Усп. химии, 1979, т. 48, № 12, с. 2262—2280.
20. Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П. и др. О монооксидах титана с комплектами подрешетками металла и кислорода.— Физ. тверд. тела, 1977, т. 19, № 3, с. 858—859.
21. Зайнулин Ю. Г., Дьячкова Т. В., Алямовский С. И. Заполнение вакансий в оксинитриде ванадия под воздействием высоких температур и давлений.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1984, т. 20, № 9, с. 1515—1518.
22. Каменецкая Д. С. Анализ диаграмм состояния бинарных систем при переменном давлении.— Журн. физ. химии, 1964, т. 38, № 1, с. 73—79.
23. Каменецкая Д. С., Корсунская И. А. Изменение под давлением равновесия твердых фаз с расплавом в системах металл—углерод и процесс образования алмаза.— В кн.: Диаграммы состояния в материаловедении. Киев, 1980, с. 28—34.
24. Каменецкая Д. С., Штеренберг Л. Е.  $T-p-N$  диаграмма состояния системы тантал—углерод.— В кн.: Диаграммы состояния тугоплавких систем. Киев, 1980, с. 32—38.
25. Каменецкая Д. С., Штеренберг Л. Е. Диаграмма состояния системы  $Nb-C$  при высоком давлении.— В кн.: IV Всесоюзное совещание «Диаграммы состояния металлургических систем». М., 1982, с. 25—26.
26. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972. 326 с.
27. Корнев В. В., Дутчак Я. И., Коренчук Н. М. Влияние внешнего давления на тип диаграмм состояния бинарных систем.— Журн. физ. химии, 1978, т. 52, № 7, с. 1648—1651.
28. Корсунская И. А., Каменецкая Д. С., Ершова Т. П. Расчет  $T-p-c$  диаграммы состояния системы  $Fe-C$  в области равновесий с расплавом при давлениях до 100 кбар.— Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 3, с. 577—580.
29. Переляев В. А., Кадырова Н. И., Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И. Магнитная восприимчивость монооксидов титана и ванадия после термобарической обработки.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1984, т. 20, № 9, с. 1501—1504.
30. Пинес Б. Я. Очерки по металлофизике. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1961. 316 с.
31. Ремпель А. А., Гусев А. И., Швейкин Г. П. Термодинамический расчет диаграмм состояния систем  $VC_{0,88}-NbC$ ,  $VC_{0,88}-TaC$ ,  $VC_{0,88}-NiC$ ,  $NbC-TaC$ ,  $NbC-NiC$ .— Журн. физ. химии, 1984, т. 58, № 9, с. 2163—2167.
32. Самсонов Г. В., Ковтун В. И., Тимофеева И. И. и др. Исследование возможности получения кубического карбида вольфрама при высоких давлениях.— В кн.: Влияние высоких давлений на вещество. Киев, 1976, с. 9—13.
33. Самсонов Г. В., Упадхая Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974, с. 80.
34. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. М.: Наука, 1983. 280 с.
35. Федюков А. С., Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И. Влияние высоких давлений и температур на структуру оксикарбидов и оксинитридов циркония и гафния.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1984, т. 20, № 10, с. 1654—1656.
36. Федюков А. С., Ивановский А. Л., Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И. Возможность стабилизации стехиометрических карбидов ванадия со структурой  $NaCl$ .— Журн. неорганической химии, 1985, т. 30, № 4, с. 843—847.
37. Banus M. D., Reed T. B. Structural, electrical and magnetic properties of vacancy stabilized cubic  $TiO$  and  $VO$ .— In: The chemistry of extended defects in non-metallic solids. North-Holland, Amsterdam, 1970, p. 488—522.
38. Banus M. D., Reed T. B., Strauss A. I. Electrical and magnetic properties of  $TiO$  and  $VO$ .— Phys. Rev. B, 1972, v. 5, N 12, p. 2775—2784.
39. Bittner H., Goretzky H. Magnetische Untersuchungen der Carbide  $TiC$ ,  $ZrC$ ,  $HfC$ ,  $VC$  und  $TaC$ .— Monatsh. Chem., 1962, Bd 93, N 5, S. 1000—1004.
40. Clougherty E. V., Lothrop K. H., Kafalas J. A. New phase formed by high-pressure treatment: face-centred cubic molybdenum monoxide.— Nature, 1961, v. 191, N 4794, p. 1194—1195.
41. Gusev A. I. Calculation of pressure and temperature for synthesis of defect-free and defective interstitial compounds.— In: High purity materials in science and technology (poster-abstracts of 5-th International Symposium). Dresden, 1980, p. 93—94.
42. Gusev A. I. Structural vacancies in nonstoichiometric compounds at high pressure. Thermodynamic model.— Phys. stat. sol. (a), 1984, v. 85, N 1, p. 159—166.
43. Iwasaki H. Equilibrium concentration of vacancies of titanium monoxide under high pressure.— J. Phys. Soc. Jap., 1974, v. 10, N 9, p. 1149—1155.
44. Jun C., Shaffer P. Elastic moduli of niobium carbide and tantalum carbide at high temperature.— J. Less. Com. Met., 1971, v. 28, N 4, p. 367—372.
45. Rudy E., Hoffman J. R. Untersuchungen im System  $W-C$ .— Planseeber. Pulvermet., 1967, Bd 15, N 2, S. 174—179.
46. Rudy E., Windish C., Stosik A., Hoffman J. R. The constitution of binary molybdenum—carbon alloys.— Trans. Met. Soc. AIME, 1967, v. 239, N 8, p. 1247—1252.
47. Sara R. V. The system zirconium—carbon.— J. Amer. Ceram. Soc., 1965, v. 48, N 5, p. 243—251.
48. Stroms E. K., McNeal R. J. The vanadium—vanadium carbide system.— J. Phys. Chem., 1962, v. 66, N 8, p. 1402—1406.
49. Strong H. M. The nickel—nickel carbide eutectic and its variation with pressure.— Trans. Met. Soc. AIME, 1965, v. 233, N 4, p. 643—651.
50. Strong H. M. Variation with pressure of the nickel-carbon eutectic.— Acta Met., 1964, v. 12, N 12, p. 1411—1419.
51. Syono Y., Goto T., Nakai J. et al. Shock compression of  $TiO$  up to 600 kbar.— J. Phys. Soc. Jap., 1974, v. 37, N 2, p. 442—450.
52. Taylor A., Doyle N. J. Vacancy filling in titanium monoxide by the combined action of temperature and pressure.— Colloq. Intern. Centre. Nation Rech. Sci., 1970, v. 188, p. 261—280.

## РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Развитие экспериментальной техники и в особенности применение дифракции нейтронов для исследования кристаллической структуры нестехиометрических соединений типа фаз внедрения обнаружило, что при некоторых условиях в этих соединениях наблюдается упорядоченное распределение атомов внедрения. Структурная нейтронография оказалась одним из наиболее информативных методов изучения кристаллического строения нестехиометрических соединений типа фаз внедрения, так как интенсивность рассеяния нейтронов на ядрах легких атомов сравнима с интенсивностью рассеяния ядрами атомов переходных элементов. Упорядочение атомов внедрения в этих соединениях удалось обнаружить и другими дифракционными методами (высокочувствительной электронной микродифракцией и сканирующей рентгенографией), а также при изучении фазовых диаграмм методом дифференциального термического анализа, другими методами физико-химического анализа.

Упорядочение как фазовый переход является результатом перераспределения атомов по узлам кристаллической решетки твердого раствора замещения. В неупорядоченном состоянии взаимозамещающие компоненты твердого раствора распределены по узлам некоторой кристаллической решетки случайным образом, при этом вероятность заполнения любого узла решетки атомов данного сорта совпадает с его концентрацией в растворе. При понижении температуры происходит фазовый переход типа беспорядок — порядок, т. е. упорядочение, в результате

которого узлы кристаллической решетки неупорядоченного раствора разбиваются на несколько подрешеток. Подрешетки упорядоченного раствора отличаются друг от друга вероятностями заполнения их узлов атомами данного сорта. Упорядоченные фазы, возникающие в результате разбиения неупорядоченного кристалла на несколько подрешеток, называются сверхструктурами.

Явление упорядочения возможно не только в растворах замещения. Оно может происходить и в растворах внедрения, если число позиций внедрения превышает число атомов, которые в них размещаются. При упорядочении в растворах внедрения незаполненные позиции и атомы внедрения выступают как раствор замещения между ними, а атомы растворителя образуют неподвижный атомный остов, внутри которого перераспределяются атомы внедрения и вакансии.

Таким образом, наличие структурных вакансий в нестехиометрических соединениях типа фаз внедрения при определенных условиях может приводить к упорядочению. При описании упорядочения в таких соединениях атомы внедрения и структурные вакансии рассматриваются как взаимозамещающие компоненты бинарного раствора замещения, образуемого в неметаллической подрешетке. Вследствие этого в простейшем случае упорядочение в неметаллической подрешетке сводится к разбиению системы узлов, образуемой октаэдрическими междоузлиями подрешетки металла, на две новые подрешетки. Все узлы первой сверхструктурной подрешетки будут заняты атомами внедрения, тогда как узлы второй подрешетки будут вакантны. Отсюда ясно, что в случае упорядочения в нестехиометрических соединениях вполне допустимо говорить о наличии подрешетки вакансий. Упорядочение в неметаллической подрешетке возможно и в твердых растворах замещения, образованных рассматриваемыми соединениями, например  $\text{MeC}_y\text{N}_{1-y}$  или  $\text{MeC}_y\text{O}_{1-y}$  и т. д. В таких растворах узлы одной сверхструктурной подрешетки преимущественно заполнены неметаллическими атомами первого сорта, а узлы другой — второго сорта.

В неупорядоченном нестехиометрическом соединении атомы внедрения статистически распределены по узлам дефектной (содержащей структурные вакансии) неметаллической подрешетки. В результате упорядочения, происходящего при понижении температуры, неупорядоченная неметаллическая подрешетка разбивается на подрешетку атомов внедрения и подрешетку структурных вакансий. Упорядочение сопровождается понижением симметрии пространственной группы кристалла, поскольку часть преобразований симметрии неупорядоченной неметаллической подрешетки, совмещающих друг с другом заполненные и незаполненные узлы, не входит в группу элементов симметрии упорядоченного кристалла, так как эти узлы становятся кристаллографически неэквивалентными.

Таким образом, неупорядоченное состояние нестехиометрических соединений равновесно при достаточно высоких температурах, тогда как при пониженных температурах равновесным является именно упорядоченное состояние. Для получения нестехиометрических соединений в упорядоченном состоянии требуется, как правило, специальная продолжительная термобработка (отжиг) при температуре ниже температуры перехода беспорядок — порядок; отжиг обеспечивает протекание диффузионных процессов перераспределения атомов внедрения по узлам упорядочивающейся подрешетки.

### 3.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАКАНСИЙ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗАХ ВНЕДРЕНИЯ

Упорядочение атомов внедрения в нестехиометрических карбидах, нитридах и оксидах переходных металлов IV и V групп, а также в их твердых растворах замещения представляет собой широко распространенное явление и к настоящему времени экспериментально установлено для большинства рассматриваемых соединений и для некоторых твердых растворов. Вместе с тем следует отметить, что имеющиеся данные по структуре упорядоченных фаз нестехиометрических соединений далеко не полные, а в некоторых случаях и противоречивые.

В работе [61] из кристаллографических соображений была показана возможность образования упорядоченных карбидных структур, соответствующих составам  $Me_2C$ ,  $Me_3C_2$ ,  $Me_8C_5$ ,  $Me_4C_3$ ,  $Me_5C_3$ ,  $Me_5C_4$ ,  $Me_6C_5$  и  $Me_8C_7$ . Некоторые структуры такого типа уже обнаружены, причем не только для карбидов.

Согласно [2, 19, 48], в карбиде титана  $TiC_{0,50}$  —  $TiC_{0,71}$  при медленном охлаждении от 1400 К образуется упорядоченная кубическая фаза с удвоенным по отношению к базисному неупорядоченному карбиду периодом решетки. Позднее авторы [11, 38, 39] на рентгенограммах качания обнаружили дополнительные сверхструктурные рефлексы, не индицируемые в кубической структуре. Полученные ими результаты показывают, что упорядоченная фаза карбида титана имеет тригональную симметрию и соответствует составу  $Ti_8C_5$ . Расположение атомов углерода в элементарной ячейке упорядоченной фазы  $Ti_8C_5$  характеризуется чередованием плоскостей (001) неметаллической подрешетки, узлы которых заполнены атомами углерода на 100 и на 25 %.

По данным нейтронографических исследований [16, 19, 43, 48], упорядоченная фаза нестехиометрического карбида циркония имеет кубическую элементарную ячейку с удвоенным по отношению к базисному периодом решетки, однако в [36] предполагается, что с учетом имеющихся незначительных искажений решетка упорядоченного карбида циркония обладает тригональной симметрией.

Согласно [38], для всех карбидов переходных металлов IV группы характерна тригональная симметрия упорядоченных фаз типа  $Me_8C_5$ .

При исследовании упорядочения в дефектном монокарбиде ванадия показано существование кубической модификации  $V_8C_7$  с удвоенным по сравнению с исходным неупорядоченным карбидом периодом решетки [1, 38, 60], а также тригональной высокотемпературной [63] и моноклинной низкотемпературной [35, 45, 46] модификацией, соответствующих составу  $V_6C_5$ . Упорядочение в углеродной подрешетке карбида ванадия по моноклинному и тригональному типу установлено также в [17], однако характер предложенного взаимного расположения атомов углерода и вакансий (наличие только двух типов позиций атомов ванадия — с комплектым окружением шестью атомами углерода и с окружением из четырех атомов углерода и двух смежных вакансий) представляется маловероятным.

Изучение упорядочения в нестехиометрическом монокарбиде ниобия  $NbC_y$  методами электронной микродифракции [46, 59] и нейтронографии [13, 30, 31, 58] показало, что в результате отжига при температурах ниже 1300 К в широкой области составов вблизи  $NbC_{0,83}$  образуется упорядоченная фаза  $Nb_6C_5$ . В [46, 58, 59] для описания наблюдаемых сверхструктурных рефлексов предложена тригональная структура, аналогичная  $V_6C_5$  [63]. Согласно [13, 30, 31], упорядоченный карбид  $Nb_6C_5$  имеет моноклинную структуру, относящуюся к пространственной группе  $C2/m$ . В работах [3, 40] предпринято рентгенографическое исследование упорядоченной модификации монокарбида ниобия, показавшее наличие только одной упорядоченной фазы  $Nb_6C_5$ , предположительно отнесенной к тригональной сингонии.

При анализе упорядочения в  $NbC_y$  [13, 30, 31, 46, 58, 59] сверхструктуру, аналогичную  $V_8C_7$  [60], а также кубическую сверхструктуру  $Nb_4C_3$  [14] обнаружить не удалось.

В системах V — C, Nb — C и Ta — C наблюдается образование так называемых  $\zeta$ -фаз состава  $Me_4C_3$ , имеющих ромбоэдрическую кристаллическую решетку. Согласно [41, 66], карбиды  $\zeta$ - $Me_4C_3$  являются самостоятельными фазами указанных систем, а не упорядоченными фазами соответствующих кубических монокарбидов (например, в [26, 27]  $\zeta$ - $Ta_4C_3$  ошибочно рассматривается как упорядоченная фаза кубического  $TaC_y$ ). В работе [14] сообщалось об упорядоченной кубической фазе  $Ta_4C_3$ , однако в других исследованиях упорядочения подобного типа обнаружить не удалось.

Приведенные результаты исследований позволяют считать, что при упорядочении нестехиометрических монокарбидов переходных металлов V группы образуются в основном фазы с составом  $Me_6C_5$ , имеющие родственные моноклинную или тригональную структуры. Общей структурной особенностью упоря-

доченных фаз нестехиометрических монокарбидов переходных металлов IV и V групп является последовательное чередование в направлении  $[111]_{\text{NaCl}}$  (или эквивалентных ему направлениях) полностью и частично заполненных углеродных плоскостей.

Общая особенность упорядочения в низших карбидах  $\text{Me}_2\text{C}$  заключается в том, что перпендикулярно оси  $c$  последовательно чередуются упорядоченные углеродные плоскости с разной степенью заполнения атомами углерода.

Упорядоченные фазы нестехиометрических кубических мононитридов титана, ванадия и ниобия имеют тетрагональные структуры и заметно отличаются от соответствующих упорядоченных карбидов. В элементарных ячейках упорядоченных нитридов титана и ниобия вакансии размещаются в узлах объемноцентрированной тетрагональной решетки. Упорядоченные фазы образуются также на основе низшего нитрида ванадия  $\text{V}_2\text{N}$  (характер упорядочения такой же, как в низших карбидах) и на основе  $\alpha$ -твердого раствора азота в ванадии (упорядоченные фазы имеют тетрагональные или с небольшим ромбическим искажением решетки).

Значительное число упорядоченных фаз обнаружено в области субоксидов переходных металлов. Наличие в системе  $\text{Ti}-\text{O}$  упорядоченных фаз  $\text{Ti}_6\text{O}$  и  $\text{Ti}_3\text{O}$  установлено согласно результатам микроструктурного исследования и анализа диаграмм состав — свойство; работы были выполнены на длительно (сотни и тысячи часов) отожженных образцах [21]. Несколько ранее [44, 54] существование упорядоченных фаз  $\text{Ti}_2\text{O}$  и  $\text{Ti}_3\text{O}$  было установлено рентгенографически. Нейтронографический анализ [36, 37] подтвердил упорядоченное распределение атомов кислорода в октаэдрических междуузлиях ГПУ решетки титана. Отметим, что структуры  $\text{Ti}_3\text{O}$  и  $\text{Ti}_6\text{O}$  можно рассматривать и как фазы вычитания на основе  $\text{Ti}_2\text{O}$ .

Структуры упорядоченных фаз  $\text{Zr}_3\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_z$ ,  $\text{HfO}_{1/6}$  подобны структурам соответствующих оксидов титана. Особенностью структуры  $\text{ZrO}_z$  [50] является наличие трех типов позиций атомов кислорода, отличающихся вероятностями заполнения; для  $\text{ZrO}_{0,35}$  вероятности заполнения трех различных позиций составляют 0,9; 0,7 и 0,6 соответственно; для  $\text{ZrO}_{0,41}$  эти вероятности равны 1,0; 0,8 и 0,7.

Для низших оксидов ванадия характерны упорядоченные фазы с моноклинной примитивной или центрированной структурой [5, 52, 64]; при меньшем содержании кислорода, чем в  $\text{VO}_{0,25}$ , образуются упорядоченные фазы с триклинной [47] или тетрагональной [5, 53] структурами. Общим для всех этих фаз является упорядоченное распределение атомов кислорода по октаэдрическим междуузлиям подрешетки металла.

При упорядочении в кубических монооксидах титана и ванадия в зависимости от содержания кислорода и условий термо-

обработки возможно образование разнообразных упорядоченных фаз с кубической, тетрагональной, ромбической и моноклинной решетками. Большое разнообразие упорядоченных фаз кубических монооксидов и ванадия связано, по-видимому, с наличием структурных вакансий как в подрешетке кислорода, так и в подрешетке металла этих соединений.

Исследования упорядочения в твердых растворах замещения на основе карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов немногочисленны. При нейтронографическом исследовании карбонитридов титана и циркония  $\text{MeC}_x\text{N}_y$  [16, 18, 43] установлено отсутствие упорядочения в карбонитридах с малым содержанием вакансий (при  $x + y \geq 0,75$ ). В более дефектных карбонитридах ( $x + y < 0,74$ ) наблюдаемое упорядочение связано с разной вероятностью заполнения позиций 16(c) и 16(d) атомами углерода и азота, однако разделения на углеродную и азотную подрешетки не происходит. При упорядочении в оксикарбиде титана предполагаемая упорядоченная фаза  $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$  характеризуется наличием подрешеток углерода и кислорода. Об упорядочении в оксинитриде ванадия  $\text{VN}_y\text{O}_z$  сообщалось в работе [28], однако анализ приведенных экспериментальных данных показывает, что полученный в неравновесных условиях гетерогенный твердый раствор  $\text{VN}_y\text{O}_z$  ошибочно квалифицирован как смесь двух самостоятельных фаз — авторы [28] не учли, что интенсивность сверхструктурных рефлексов от предполагаемых сверхструктур должна быть гораздо меньше, чем наблюдалось в эксперименте.

В целом анализ литературных данных показывает, что атомное упорядочение в нестехиометрических соединениях типа фаз внедрения — достаточно распространенное явление, связанное с перераспределением атомов неметалла по октаэдрическим междуузлиям подрешетки металла. В ряде случаев упорядочение сопровождается более или менее заметными искажениями подрешетки металла.

### 3.2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Атомное упорядочение относится к кооперативным явлениям, поскольку образование дальнего порядка есть следствие коллективного поведения атомов. Одна из задач статистической теории кооперативных явлений в твердом теле и, в частности, теории атомного упорядочения — построение термодинамики системы многих взаимодействующих частиц. Вычисление точной статистической суммы трехмерной решетки Изинга, которой моделируется кристалл, затруднено, поэтому обычно используют различные приближенные методы, позволяющие в той или иной форме записать свободную энергию твердого раствора. Наиболее распространенным методом описания структурных фазовых переходов в самых различных системах является при-

ближение среднего поля, в котором взаимодействие каждой частицы с остальными описывается с помощью среднего поля, определяемого из условия самосогласования [22]. Для описания структурных фазовых переходов типа порядок — беспорядок в твердых растворах замещения и внедрения эффективным оказался один из вариантов приближения среднего поля — метод статистических концентрационных волн [42].

Учет корреляций при структурных фазовых переходах типа порядок — беспорядок можно выполнить с помощью различных кластерных приближений, отличающихся способами представления термодинамических характеристик системы из  $N$  взаимодействующих частиц через термодинамические характеристики конечных групп этих частиц, образующих некоторые геометрические фигуры — кластеры. Одним из наиболее перспективных и часто используемых кластерных приближений является разработанный Кикучи [56] и развитый Химансом и де Буром [51] метод вариации кластеров.

Рассмотрим более подробно основные особенности и возможности методов статических концентрационных волн и вариации кластеров применительно к явлениям атомного упорядочения.

### 3.2.1. Метод статических концентрационных волн

В методе статических концентрационных волн [42] распределение атомов в растворах замещения или внедрения записывается с помощью функции распределения  $n(\mathbf{r})$ , представляющей собой вероятность обнаружения атома данного сорта в узле  $\mathbf{r}$  решетки Изинга. В неупорядоченном кристалле вероятности  $n(\mathbf{r})$  одинаковы для всех узлов  $\mathbf{r}$  решетки Изинга и совпадают с относительной долей узлов, занятых атомами данного сорта, т. е.  $n(\mathbf{r}) = c$ . При упорядочении функция распределения может принимать несколько значений на всем множестве узлов решетки и, следовательно, описывает несколько подрешеток, на которые разбивается решетка неупорядоченного кристалла.

Представление о функции распределения как суперпозиции статических концентрационных волн можно ввести при рассмотрении рассеяния излучения упорядоченным кристаллом.

В пренебрежении термическими флуктуациями состава и тепловыми колебаниями атомов неупорядоченный твердый раствор можно рассматривать как идеальный кристалл с одинаковой рассеивающей способностью элементарных ячеек. В таком приближении рассеяние неупорядоченным кристаллом представляет собой совокупность отражений, взаимное расположение которых описывается структурными узлами обратной решетки, соответствующей прямой решетке неупорядоченного кристалла.

Изменение трансляционной симметрии кристалла при упорядочении приводит к образованию обратной решетки, вписанной в обратную решетку неупорядоченного кристалла. При этом все узлы обратной решетки неупорядоченного кристалла совпадают с частью узлов возникшей обратной решетки упорядоченного кристалла. Остальные узлы обратной решетки упорядоченного кристалла, не совпадающие со структурными узлами, и соответствующие им векторы называются сверхструктурными.

Полную интенсивность рассеяния излучения кристаллов можно представить как

$$I(\mathbf{q}) = I_0(\mathbf{q}) + I_1(\mathbf{q}), \quad (3.1)$$

где  $\mathbf{q}$  — дифракционный вектор. В выражении (3.1) первое слагаемое отлично от нуля только в структурных узлах обратной решетки и описывает интенсивность структурных отражений. Второе слагаемое равно нулю в структурных узлах обратной решетки и отлично от нуля в остальной области обратного пространства. Согласно [42], слагаемое  $I_1(\mathbf{q})$ , описывающее распределение интенсивности во всем обратном пространстве, можно представить через величину  $n(\mathbf{r})$  — вероятность обнаружения атома данного сорта в узле  $\mathbf{r}$ :

$$I_1(\mathbf{q}) = |\Phi(\mathbf{q})|^2 \left| \sum_{\mathbf{r}} [n(\mathbf{r}) - c] \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \right|^2, \quad (3.2)$$

где  $\Phi(\mathbf{q})$  — эффективный атомный фактор;  $c$  — относительная доля атомов данного сорта в твердом растворе. В неупорядоченном растворе, для которого  $n(\mathbf{r}) = c$ , интенсивность  $I_1(\mathbf{q})$  в соответствии с (3.2) равна нулю. В упорядоченном растворе, для которого  $n(\mathbf{r})$  зависит от координат узлов  $\mathbf{r}$ , интенсивность  $I_1(\mathbf{q})$  не равна нулю на сверхструктурных узлах обратной решетки. Это возможно в том случае, если функция  $n(\mathbf{r})$  представляет собой суперпозицию стоячих статических плоских концентрационных волн  $\Delta_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , волновыми векторами которых служат сверхструктурные векторы обратной решетки, входящие в первую зону Бриллюэна неупорядоченного кристалла:

$$n(\mathbf{r}) = c + \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.3)$$

Здесь

$$\Delta_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 1/2 \eta(\mathbf{k}) [\gamma(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + \gamma^*(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})], \quad (3.4)$$

где  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  есть плоская статическая волна с амплитудой  $\eta(\mathbf{k}) \cdot \gamma(\mathbf{k})$  ( $\eta(\mathbf{k})$  — параметр дальнего порядка,  $\gamma(\mathbf{k})$  — коэффициент, выбираемый таким образом, чтобы в полностью упорядоченном состоянии параметр дальнего порядка был равен единице). Суммирование в (3.3) ведется по всем сверхструктурным волновым векторам, входящим в первую зону Бриллюэна неупорядоченного кристалла.

Выражение (3.3) показывает, что при фазовом превращении типа порядок — беспорядок однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки испытывает пространственно-периодическую модуляцию, т. е. отклонение вероятности  $n(\mathbf{r})$  от ее значения в случае статистического распределения. В соответствии с (3.3), (3.4), фазовое превращение типа порядок — беспорядок может рассматриваться как следствие потери устойчивости однородного неупорядоченного твердого раствора относительно образования статических концентрационных волн (для неупорядоченного раствора  $\Delta_k(\mathbf{r}) = 0$ ). Из выражения (3.4) следует, что амплитуда  $\eta(\mathbf{k}) \cdot \gamma(\mathbf{k})$  определяет величину неоднородности распределения атомов по узлам кристаллической решетки. Если в точке фазового перехода образуются статические концентрационные волны, амплитуды которых конечны, то фазовый переход является переходом первого рода. Образование в точке перехода концентрационных волн, имеющих бесконечно малую амплитуду, свидетельствует о фазовом переходе второго рода; иначе говоря, в точке фазового перехода второго рода различие между внутренними параметрами обеих фаз есть бесконечно малая величина, и изменение симметрии кристалла происходит вследствие бесконечно малого изменения его структуры. Из соотношения (3.4) вытекает также, что для однородного неупорядоченного твердого раствора все амплитуды равны нулю.

Связанное с появлением неоднородности распределения атомов в кристаллической решетке изменение свободной энергии  $\Delta F$ , отнесенное к значению свободной энергии однородного неупорядоченного твердого раствора, можно выразить через амплитуды  $\eta(\mathbf{k}) \cdot \gamma(\mathbf{k})$  в виде

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} b(\mathbf{k}) |\eta(\mathbf{k}) \cdot \gamma(\mathbf{k})|^2, \quad (3.5)$$

где  $b(\mathbf{k})$  — функция, зависящая от внешних термодинамических параметров (температуры, давления, состава) и являющаяся коэффициентом в разложении свободной энергии по параметрам дальнего порядка; суммирование в (3.5) ведется по всем векторам первой зоны Бриллюэна неупорядоченного кристалла.

В однородном состоянии, когда все амплитуды равны нулю, свободная энергия  $F$  устойчивого однородного твердого раствора должна быть минимальной, а  $\Delta F = 0$ . В этом случае любая неоднородность распределения, т. е. любой набор не нулевых амплитуд приведет к увеличению свободной энергии, т. е.  $\Delta F > 0$ . Отсюда следует, что условие устойчивости однородного твердого раствора можно записать в виде неравенства

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} b(\mathbf{k}) |\eta(\mathbf{k}) \cdot \gamma(\mathbf{k})|^2 \geq 0. \quad (3.6)$$

Соотношение (3.6) выполняется, если все коэффициенты  $b(\mathbf{k}) > 0$ .

Если хотя бы для одного волнового вектора  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  коэффициент  $b(\mathbf{k}_0) \leq 0$  при неоднородном распределении атомов, для которого амплитуда  $\eta(\mathbf{k}_0) \cdot \gamma(\mathbf{k}_0) \neq 0$ , а все остальные амплитуды  $\eta(\mathbf{k}) \cdot \gamma(\mathbf{k}) = 0$  при  $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}_0$ , то величина  $\Delta F \leq 0$ , т. е. любое увеличение амплитуды  $\eta(\mathbf{k}_0) \cdot \gamma(\mathbf{k}_0)$  приводит к уменьшению свободной энергии ( $|\eta(\mathbf{k}_0) \cdot \gamma(\mathbf{k}_0)|^2 > 0$  при  $b(\mathbf{k}_0) \neq 0$ ) и к увеличению стабильности системы. Таким образом, в этом случае неупорядоченное состояние оказывается неустойчивым относительно бесконечно малых концентрационных неоднородностей. Фактически условие потери устойчивости сводится к наличию минимума функции  $b(\mathbf{k})$ , т. е.

$$\left( \frac{\partial b(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right)_{\mathbf{k} = \mathbf{k}_0} = 0. \quad (3.7)$$

Поскольку  $b(\mathbf{k})$  есть функция внешних термодинамических параметров, то изменяя какие-либо из них, например температуру, можно добиться, чтобы устойчивый раствор стал абсолютно неустойчивым. В случае фазового перехода второго рода температура абсолютной потери устойчивости  $T_0 = T_c$  одновременно является температурой фазового перехода и каждая фаза может существовать лишь по одну сторону от точки перехода. В случае фазового перехода первого рода равновесная температура превращения  $T = T_c$ , идущего при охлаждении, оказывается выше температуры абсолютной потери устойчивости  $T_0$ , вследствие чего в температурном интервале  $T_0 < T < T_c$  сосуществуют две фазы одновременно: переохлажденная неупорядоченная и упорядоченная, появление которой в этой области температур возможно только путем флуктуационного образования зародышей критического размера этой фазы. Аналогично можно рассмотреть фазовый переход первого рода, идущий при нагревании, когда  $T_c < T_0$ . Таким образом, важным признаком фазового перехода первого рода является существование двухфазной области на равновесной  $T - c$ -диаграмме; интервал существования двухфазной области ограничен точками  $T_0$  и  $T_0'$  абсолютной потери устойчивости.

В случае фазового перехода второго рода в равновесных условиях двухфазная область существовать не может, так как температуры перехода и потери устойчивости  $T_c = T_0$  совпадают. Вместе с тем образование двухфазной области при фазовом переходе второго рода может быть обусловлено чисто кинетическими причинами, а именно малой скоростью диффузионных процессов, вследствие которых и происходит превращение; отсюда вытекает, что двухфазная область, которая может наблюдаться при фазовом переходе второго рода, всегда неравновесна.

Как показано выше, фазовый переход второго рода типа порядок — беспорядок есть следствие потери устойчивости неупорядоченного твердого раствора относительно образования статической концентрационной волны с волновым вектором  $\mathbf{k}_0$  и бесконечно

малой амплитудой  $\eta(\mathbf{k}_0) \cdot \gamma(\mathbf{k}_0)$ ; условие потери устойчивости выражается соотношением (3.6) или (3.7). Поскольку функция  $b(\mathbf{k})$  обладает симметрией неупорядоченной фазы, то принимает наименьшие по  $\mathbf{k}$  значения не для одного вектора  $\mathbf{k}_0$ , а для нескольких векторов  $\mathbf{k}_{01}, \mathbf{k}_{02} \dots \mathbf{k}_{0j}$  одновременно, каждый из которых получают из первого вектора  $\mathbf{k}_{01}$  в результате применения к нему всех преобразований симметрии неупорядоченной фазы. Подобная совокупность существенно различных векторов (разница между ними не равна вектору обратной решетки неупорядоченной фазы, т. е. структурному вектору) называется звездой  $\{\mathbf{k}\}$  волнового вектора  $\mathbf{k}$ .

Общая термодинамическая теория фазовых переходов второго рода была разработана Ландау [23]. Согласно [23, 24], необходимым условием фазового перехода второго рода является тождественное равенство нулю коэффициента при кубическом члене разложения свободной энергии по параметру дальнего порядка. Это связано с тем, что не всякое изменение симметрии кристалла возможно при фазовых переходах второго рода. Методами теории представлений было показано [23], что разложение термодинамического потенциала не содержит членов третьей степени в том и только в том случае, если симметричный куб связанного с фазовым переходом представления пространственной группы неупорядоченного кристалла не содержит единичного представления.

Если фазовый переход второго рода связан со звездой ненулевых волновых векторов, т. е. происходит с изменением трансляционной симметрии, теоретико-групповой критерий Ландау [23, 24] эквивалентен следующему необходимому условию реализации фазового перехода второго рода, сформулированному в работе [42]: фазовый переход второго рода возможен лишь в том случае, если из векторов звезды, связанных с фазовым превращением, нельзя выбрать три (не обязательно различных) вектора, сумма которых была бы равна нулю или вектору обратной решетки неупорядоченной фазы. Этот критерий применим, если пространственная группа одной фазы является подгруппой симметрии другой фазы.

В общем случае фазовый переход, идущий с изменением или без изменения трансляционной симметрии, может реализоваться как переход второго рода, если связанная с фазовым превращением звезда не содержит ни одной тройки векторов, сумма которых равна нулю или структурному вектору обратной решетки неупорядоченного кристалла. Если существует одна или несколько троек векторов, сумма которых равна нулю, то для вывода о роде перехода необходимо вычислить характер  $\chi$  связанного с переходом представления и найти сумму

$$\sigma = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{h} \in G_0} \chi(\mathbf{g}), \quad (3.8)$$

где  $\mathbf{g} = \{h | t_h + t\}$  — элемент симметрии пространственной группы  $G$ ;  $h \in G_0$  — поворотный элемент симметрии точечной группы  $G_0$  ( $G_0 \subset G$ ), имеющей порядок  $N$ . Если эта сумма равна нулю, то возможен фазовый переход второго рода; если же эта сумма положительна, то фазовый переход второго рода невозможен и, следовательно, происходит фазовый переход первого рода [25].

Свободная энергия бинарного твердого раствора замещения, выраженная в соответствии с [42] через функцию распределения  $n(\mathbf{r})$ , имеет вид

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') + k_B T \sum_{\mathbf{r}} \{n(\mathbf{r}) \ln n(\mathbf{r}) + [1 - n(\mathbf{r})] \ln [1 - n(\mathbf{r})]\} - \mu \sum_{\mathbf{r}} n(\mathbf{r}), \quad (3.9)$$

где  $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  — потенциал межатомного взаимодействия (энергия смещения) двух атомов, находящихся в узлах  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$  кристаллической решетки;  $\mu$  — неопределенный множитель Лагранжа, играющий роль химического потенциала. В выражении (3.9) первое слагаемое — это внутренняя энергия; второе слагаемое

$$S = -k_B \sum_{\mathbf{r}} \{n(\mathbf{r}) \ln n(\mathbf{r}) + [1 - n(\mathbf{r})] \ln [1 - n(\mathbf{r})]\} \quad (3.10)$$

есть энтропия. Суммирование в (3.9) проводится по всем узлам кристаллической решетки. В приближении самосогласованного поля вероятности  $n(\mathbf{r})$  определяются уравнением

$$n(\mathbf{r}) = \left\{ \exp \left[ -\frac{\mu}{k_B T} + \sum_{\mathbf{r}'} \frac{v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{k_B T} n(\mathbf{r}') \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad (3.11)$$

имеющим несколько решений, каждое из которых обеспечивает экстремум свободной энергии и описывает упорядоченное или неупорядоченное распределение атомов.

В методе статических концентрационных волн решение уравнения (3.11) отыскивается в виде суперпозиции (3.3) нескольких статических концентрационных волн  $\Delta_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . В приближении самосогласованного поля суммарный потенциал, действующий на расположенный в узле  $\mathbf{r}$  атом со стороны всех остальных атомов, можно с учетом (3.3) представить как

$$\sum_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') = V(0) \cdot c + \sum_s V(\mathbf{k}_s) \cdot \Delta_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.12)$$

где  $V(\mathbf{k}_s) = \sum_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}_s \mathbf{r})$  — фурье-компонента потенциала

$v(\mathbf{r})$ ; суммирование в (3.12) ведется по всем звездам  $s$  волновых векторов, связанных с упорядочением.



Уравнение самосогласованного поля (3.11) можно записать в другой форме, подставив в него выражения (3.3) и (3.12):

$$c + \sum_k \Delta_k(r) = \left\{ \exp \left[ -\frac{\mu}{k_B T} + \frac{V(0)}{k_B T} c + \sum_s \frac{V(k_s)}{k_B T} \Delta_k(r) \right] + 1 \right\}^{-1}. \quad (3.13)$$

Если придавать координатам узлов  $r$  их конкретные численные значения, то можно перейти от уравнения (3.13) к системе трансцендентных уравнений относительно параметров дальнего порядка  $\eta(k)$ . Число трансцендентных уравнений равно числу различных значений, принимаемых функцией распределения (3.3) на множестве всех узлов решетки.

Система уравнений, получаемая из (3.11) при использовании метода статических концентрационных волн, принципиально проще, чем исходное нелинейное конечно-разностное уравнение интегрального типа (3.11).

Теоретическое определение структуры упорядоченных фаз с помощью метода статических концентрационных волн связано с исследованием на минимум свободной энергии (3.9). При упорядочении твердого раствора происходит уменьшение внутренней энергии и увеличение энтропийного слагаемого. Конкуренция этих слагаемых свободной энергии (3.9) приводит к фазовому переходу порядок — беспорядок, определяет температуру перехода и структуру упорядоченной фазы. В первую очередь возникают те фазы, которым отвечает минимальная внутренняя энергия. Согласно [42], выражение для внутренней энергии имеет вид:

$$U = \frac{N}{2} [V(0) \cdot c^2 + \sum_s V(k_s) \cdot \eta_s^2], \quad (3.14)$$

где  $s$  — обозначение звезды волнового вектора.

Из выражения (3.14) следует, что внутренняя энергия принимает минимальные значения, если отличны от нуля те параметры дальнего порядка, которым соответствуют минимальные значения фурье-компоненты энергии смещения  $V(k)$ . В свою очередь векторы  $k_s$ , обеспечивающие минимальные значения  $V(k)$ , образуют звезды, связанные с упорядочением.

Выражение (3.14) записано в приближении парных межатомных взаимодействий; при учете многочастичных взаимодействий в выражении внутренней энергии вместо квадратичных членов по параметрам дальнего порядка  $V(k_s) \cdot \eta_s^2$  появятся члены с более сложными зависимостями от параметров  $\eta_s$ .

Таким образом, в методе статических концентрационных волн последовательность теоретического определения структуры упорядоченных фаз в твердом растворе сводится к определению энергии смещения  $V(k)$ , нахождению ее минимумов и кон-

струированию из звезд волновых векторов, обеспечивающих минимум  $V(k)$  функций распределения вида (3.3). Следует отметить, что задача определения потенциалов парных или многочастичных взаимодействий и их фурье-компонент в методе статических концентрационных волн не решается, поэтому в полном объеме теоретический способ определения сверхструктур в реальных системах до настоящего времени не реализован. Вместе с тем метод статических концентрационных волн может эффективно использоваться для нахождения функций распределения в тех случаях, когда из теоретических или экспериментальных данных известны сверхструктурные волновые векторы или звезды, связанные с упорядочением. Указанный метод может применяться не только к твердым растворам замещения, но и к растворам внедрения.

### 3.2.2. Метод вариации кластеров

Основой метода вариации кластеров является рассмотрение некоторой группы частиц (кластера) таким образом, что взаимодействие частиц внутри кластера описывается точно, а их взаимодействие с окружением — приближенно, с помощью некоторого эффективного поля, определяемого из условий самосогласования или минимума свободной энергии. При описании структурных фазовых переходов порядок — беспорядок, в которых часто особенно важны короткодействующие корреляции, связанные с конкурирующими межчастичными взаимодействиями или запретами на некоторые конфигурации соседних частиц, кластерное приближение оказывается наиболее адекватным. Благодаря последовательному учету кластеров различных размеров и связей между ними, а также многочастичным корреляциям в расположении частиц на узлах кластера, приближение Кикучи [56] способно дать наиболее точные, по мнению авторов [6], результаты для температур перехода. Согласно [8], метод вариации кластеров является обобщением всего квазихимического направления в исследовании явлений атомного и спинового упорядочения.

В своем первоначальном виде метод вариации кластеров был предложен Кикучи [56] как способ построения комбинаторного множителя решетки Изинга с учетом многочастичных корреляций на узлах кластера. Химанс и де Бур [51], заменяя решетку кристалла ансамблем некоторых фигур так, чтобы число узлов и связей в решетке и в ансамбле было одно и то же, предложили общий формализм метода вариации кластеров, исключающий проведение комбинаторных рассуждений.

В методе вариации кластеров кристалл описывается как совокупность фигур различного типа — от базисного кластера до фигур перекрытия (под фигурами понимаются различные сочетания узлов решетки кристалла). Введение понятия о фигурах

перекрытия связано с необходимостью однократного учета каждого узла решетки. Поскольку кластеры перекрываются между собой, то часть узлов решетки может принадлежать нескольким кластерам одновременно и при моделировании кристалла только базисным кластером эти узлы будут учтены по нескольку раз каждый. Избежать такого переучета можно с помощью фигур перекрытия. Группа фигур, по которым перекрываются смежные кластеры, образует первое поколение фигур перекрытия. Эти фигуры, в свою очередь, перекрываются друг с другом, образуя следующее поколение фигур перекрытия. Продолжая такую процедуру до узлов, можно получить генетическую последовательность фигур перекрытия для выбранного базисного кластера. В каждом поколении фигур встречаются так называемые особые фигуры, которых нет в следующем поколении. Именно особые фигуры перекрытия, расположенные в соответствии с числом входящих в них узлов, вместе с базисным кластером образуют необходимую для описания кристалла последовательность особых фигур  $\{s\}$ .

Узлы любой фигуры типа  $s$  данной последовательности  $\{s\}$  могут быть заняты атомами различных сортов разными способами, поэтому необходимо рассмотреть варианты взаимного пространственного положения частиц — конфигурации  $i$ . Каждая конфигурация  $i$  фигуры  $s$  характеризуется вероятностью  $P_i^{(s)}$ , равной отношению числа фигур  $s$  с конфигурацией  $i$  к общему числу фигур типа  $s$  в кристалле. Конфигурации, которые можно получить из данной конфигурации  $i$  путем применения к ней таких операций симметрии, как вращение и отражение, являются эквивалентными; число эквивалентных конфигураций  $i$  фигуры  $s$  (мультиплетность конфигурации) обозначим  $\lambda_i^{(s)}$ . В общем случае мультиплетность  $\lambda_i^{(s)}$  равна индексу точечной группы симметрии  $G_i^{(s)}$  фигуры  $s$  с  $i$ -конфигурацией относительно точечной группы  $G_i^{(s)}$  фигуры  $s$ , все узлы которой заняты атомами одного сорта, т. е.  $\lambda_i^{(s)} = n(G_0^{(s)})/n(G_i^{(s)})$ , где  $n(G)$  — порядок группы  $G$ . Из определений вероятности  $P_i^{(s)}$  и мультиплетности  $\lambda_i^{(s)}$  вытекает условие нормировки вероятностей:

$$\sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} = 1. \quad (3.15)$$

Связь между особыми фигурами последовательности  $\{s\}$  устанавливается с помощью матрицы  $|u^{(m)(s)}|$ , элементы которой показывают, сколько фигур типа  $m$  содержится в фигуре типа  $s$ . Для учета переоценки числа микросостояний вследствие перекрывания фигур вводятся коэффициенты  $y^{(s)}$ , которые можно найти решением линейной системы, составленной из уравнений вида

$$\sum_{s=a}^n u^{(m)(s)} y^{(s)} = x^{(m)} \quad (m = a, b, c \dots n), \quad (3.16)$$

где  $x^{(m)}$  — число, показывающее, во сколько раз количество фигур типа  $m$  больше количества узлов  $N$  решетки Изинга ( $x^{(m)}$  равно числу фигур типа  $m$ , одновременно содержащих любой произвольно выбранный узел рассматриваемой решетки, отнесенному к числу узлов в фигуре типа  $m$ ).

Для вероятностей  $P_i^{(s)}$  выполняются так называемые постоянные соотношения, устанавливающие связь между вероятностями фигур разных поколений, так как вероятность геометрически более простой фигуры данной последовательности всегда можно выразить через вероятности более сложных (содержащих большее число узлов) фигур этой же последовательности:

$$P_b^{(d)} = \frac{1}{\lambda_b^{(d)}} \sum_{i \in n} f_{bi}^{(d)(n)} \lambda_i^{(n)} P_i^{(n)}, \quad (3.17)$$

где  $f_{bi}^{(d)(n)}$  — относительная доля конфигураций  $b$  фигуры  $d$  среди всех конфигураций фигуры  $d$ , входящих в конфигурацию  $i$  фигуры  $n$ .

Таким образом, в методе вариации кластеров выбор базисного кластера занимает важное место, так как тем самым предопределяется последовательность особых фигур, характерная для данной кристаллической решетки. Еще более важно то, что вероятности различных конфигураций базисного кластера являются переменными, определяющими равновесное состояние кристалла.

Необходимые условия выбора базисного кластера, сформулированные в [57], были уточнены авторами [51]: геометрическая фигура, выбираемая в качестве кластера, должна быть «закрытой», т. е. не содержать отдельно связанных узлов (узел кластера считается отдельно связанным, если он принадлежит не более чем одной особой фигуре перекрытия). Кроме того, из общих соображений ясно, что базисная кластерная фигура должна соответствовать геометрии кристаллической решетки, учитывать характер межчастичных взаимодействий в кристалле и по размерам быть достаточной для учета наиболее важных корреляций в решетке.

Если положить, что фигура  $s$  с конфигурацией  $i$  характеризуется энергией  $\varepsilon_i^{(s)}$ , то, согласно [51], свободную энергию кристалла из  $N$  атомов с учетом энергии решетки и конфигурационной энтропии можно записать в виде

$$F = N \sum_{s=a}^n y^{(s)} \sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} [\varepsilon_i^{(s)} + k_B T \ln P_i^{(s)}]. \quad (3.18)$$

Коэффициенты переоценки  $y^{(s)}$  и мультиплетности  $\lambda_i^{(s)}$ , входящие в выражение свободной энергии, определяются выбором базисного кластера и фигур перекрытия, а энергии фигур  $\varepsilon_i^{(s)}$  в методе вариации кластеров рассматриваются как параметры модели и

полагаются известными, поэтому свободная энергия кристалла зависит только от вероятностей  $P_i^{(s)}$ , являющихся переменными. Минимизация свободной энергии по этим вероятностям определяет равновесное состояние кристалла, а вероятности многочастичных фигур, соответствующие минимуму свободной энергии, позволяют судить о многочастичных корреляциях в расположении частиц на узлах кристаллической решетки.

Вместе с тем следует отметить, что ввиду условия нормировки (3.15) не все вероятности  $P_i^{(s)}$  базисного кластера с различными конфигурациями являются независимыми переменными; во всяком случае, при отсутствии дополнительных граничных условий число независимых переменных  $P_i^{(s)}$  на единицу меньше числа неэквивалентных конфигураций  $i$  базисного кластера.

Таким образом, формально задача об упорядочении в методе вариации кластеров сводится к решению системы нелинейных уравнений вида  $\partial F / \partial P_i^{(s)} = 0$ . Ясно, что число таких уравнений растет с увеличением размеров базисного кластера, приводя к быстрому возрастанию возникающих математических трудностей и объема вычислений. В связи с этим при решении конкретных задач в рамках метода вариации кластеров существен выбор оптимального варианта, позволяющего получить лучшую аппроксимацию свободной энергии при использовании базисного кластера с возможно меньшим числом частиц.

В однокластерном приближении простое улучшение результатов, полученных для решетки с  $r$ -частичным кластером, достигается при переходе к кластеру большего размера и является следствием учета корреляций в расположении большего числа частиц. Согласно [9], другой способ улучшения аппроксимации — переход к многокластерному приближению, когда к  $r$ -частичному кластеру присоединяется  $r'$ -частичный кластер. В этом случае улучшение достигается благодаря учету тех корреляций, которые не учитывались  $r$ -частичным кластером. В многокластерном приближении свободная энергия решетки представляется, как и в однокластерном приближении, в виде разложения в ряд по ансамблям фигур решетки, входящих в определенную последовательность. В качестве кластеров в многокластерном приближении выбираются фигуры, не входящие друг в друга.

Еще одним вариантом уточнения метода вариации кластеров при описании атомного упорядочения было предложение об учете изменения межатомного взаимодействия при переходе порядок — беспорядок [10]. В модели Изинга атомы жестко закреплены на узлах идеальной кристаллической решетки, в связи с чем в статистической теории упорядочения предполагается, что при переходе порядок — беспорядок параметры решетки не изменяются. Фактически перераспределение атомов при фазовом переходе порядок — беспорядок приводит к изме-

нению параметров решетки и ее симметрии. Из этого следует, что энергия кристалла при переходе порядок — беспорядок должна изменяться как в результате перераспределения атомов, так и вследствие изменения межчастичного взаимодействия. Авторами [10] в рамках метода вариации кластеров и с использованием парного приближения для записи энергии  $\epsilon^{(s)}$  различных фигур было показано, что учет изменения энергий при упорядочении улучшает описание кристалла в тех случаях, когда упорядоченная фаза существует в узком концентрационном интервале. Кроме того, отмечено, что предположение о скачкообразном изменении энергии упорядочения при переходе порядок — беспорядок по существу означает введение ее зависимости от степени порядка.

В целом метод вариации кластеров Кикучи является наиболее точным описанием трехмерной модели Изинга, имеет простую математическую формулировку и может быть использован для описания упорядочения в различных соединениях. Математический формализм метода вариации кластеров позволяет учитывать многочастичные корреляции в расположении частиц по узлам решетки, дает возможность непосредственного перехода к расчету положения областей существования упорядоченных фаз на соответствующих фазовых диаграммах. Однако для проведения конкретных расчетов реальных упорядочивающихся систем в методе вариации кластеров требуется знать энергии различных конфигураций базисного кластера и фигур перекрытия.

До настоящего времени метод вариации кластеров для описания атомного упорядочения в нестехиометрических соединениях типа фаз внедрения не применялся.

### 3.3. ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МЕТОДА РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВАКАНСИИ

В разделе 3.2 показано, что для термодинамического описания такого кооперативного явления, как атомное упорядочение в твердых растворах замещения и внедрения, достаточно эффективен метод статических концентрационных волн [42]. С другой стороны, учет необходимых корреляций при упорядочении можно выполнить с помощью метода вариации кластеров [51, 56]. Вместе с тем непосредственное применение указанных методов для описания равновесного распределения атомов и структурных вакансий в нестехиометрических соединениях типа фаз внедрения (а такое распределение в зависимости от внешних термодинамических параметров может быть как неупорядоченным, так и упорядоченным с различной степенью порядка) оказывается практически невозможным. В методе статических концентрационных волн энергетическими параметрами

при записи свободной энергии служат фурье-компоненты потенциалов межатомных взаимодействий, определение которых фактически выходит за рамки метода. В связи с этим автор [42] для определения потенциалов межатомных взаимодействий предлагает использовать метод псевдопотенциалов, применение которого к соединениям переходных металлов разработано еще недостаточно. Что касается метода вариации кластеров, то для правильного не только качественного, но и количественного описания упорядочения с его помощью минимальный размер базисного кластера ограничен элементарной ячейкой. В сложных решетках, элементарные ячейки которых содержат несколько десятков атомов, описание упорядочения таким кластером сталкивается с непреодолимыми вычислительными трудностями.

В работах [12, 29] для описания явлений атомного упорядочения в нестехиометрических соединениях типа фаз внедрения предложен структурно-термодинамический метод равновесного распределения вакансий, позволяющий не только качественно, но и количественно описывать структурные фазовые переходы порядка — беспорядок и сочетающий в себе особенности метода вариации кластеров, точно учитывающего взаимодействие частиц внутри кластера и их многочастичные корреляции, и метода статических концентрационных волн, дающего возможность детально учесть симметрию решетки.

Трудности, возникающие в методе вариации кластеров ввиду необходимости выбора базисного кластера, включающего достаточно большое число частиц, в предложенном структурно-термодинамическом методе устраняются путем выбора кластера меньшего размера при одновременном учете дальнедействующих взаимодействий в кристалле. С этой целью вероятности кластеров, являющиеся в данном методе независимыми переменными, связываются с параметрами дальнего порядка с помощью функции распределения атомов  $n(\mathbf{r})$  в кристаллической решетке.

Рассмотрим более подробно основные положения структурно-термодинамического метода.

Пусть имеется кристалл, состоящий из атомов различных сортов  $l = \alpha, \beta \dots \tau$ ; будем полагать, что атомы размещаются точно в узлах решетки Изинга, при этом число узлов равно  $N$ . Для описания атомного упорядочения в кристалле необходимо вычислить температурные зависимости параметров дальнего порядка  $\{\eta\}$ . В общем случае для системы, находящейся в термодинамическом равновесии, наблюдаемые при данной температуре  $T$  значения параметров дальнего порядка определяются усреднением по каноническому ансамблю

$$\eta = \frac{1}{Z} \sum_{\kappa=1}^{N_{st}} \eta_{\kappa} \exp\left(-\frac{E_{\kappa}}{k_B T}\right), \quad (3.19)$$

где  $N_{st} = N! / \prod_{i=\alpha}^{\tau} (N - N_i)!$  — количество всех возможных состояний кристалла (количество вариантов различного расположения атомов сорта  $\alpha, \beta \dots \tau$  в решетке из  $N$  узлов);  $Z = \sum_{\kappa=1}^{N_{st}} \exp(-E_{\kappa}/k_B T)$  — статистическая сумма;  $E_{\kappa}$  — конфигурационная энергия кристалла, находящегося в состоянии  $\kappa$ .

Конфигурационная энергия  $E_{\kappa}$ , наряду с энергетическими характеристиками, определяется всем набором величин, с помощью которых задается расположение атомов в конкретной модели описания кристалла. Такими величинами могут быть параметры дальнего порядка, параметры ближнего порядка в различных координационных сферах, всевозможные многочастичные корреляции в расположении атомов. Конфигурационную энергию  $E_{\kappa}$  кристалла в некотором состоянии  $\kappa$ , соответствующем параметру дальнего порядка  $\eta_{\kappa}$ , можно представить, как в методе вариации кластеров [56], через энергии  $e_i^{(s)}$  конечных групп частиц:

$$E_{\kappa} = \sum_{s=\alpha}^n y^{(s)} \sum_{i \in s} e_i^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_{i\kappa}^{(s)}, \quad (3.20)$$

где  $P_{i\kappa}^{(s)}$  — вероятность фигуры  $s$  с конфигурацией  $i$  в кристалле, находящемся в состоянии  $\kappa$ .

Приближение (3.20), используемое в методе вариации кластеров для записи энергии кристалла, предпочтительнее такового в методе [42], поскольку позволяет легко учесть энергии как двухчастичных, так и многочастичных взаимодействий. Кроме того, использование приближения (3.20) дает возможность точно учесть энергии и вероятности фигур перекрытия.

Для определения вероятностей кластеров  $P_{i\kappa}^{(s)}$  в кристалле, находящемся в состоянии  $\kappa$ , необходимо провести усреднение по решетке. Пусть имеется некоторая необходимая для описания кристалла последовательность особых фигур  $\{s\}$ , определенная согласно [51]. Если  $x^{(s)}$  — число, показывающее, во сколько раз количество фигур типа  $s$  больше количества узлов в решетке, то общее количество фигур типа  $s$  в кристалле с  $N$  узлами равно  $Nx^{(s)}$ , поэтому вероятность  $P_{i\kappa}^{(s)}$  можно представить как среднюю вероятность по всей решетке:

$$P_{i\kappa}^{(s)} = \frac{1}{Nx^{(s)}} \sum_{j=1}^{Nx^{(s)}} P_{ij\kappa}^{(s)}, \quad (3.21)$$

где  $P_{ij\kappa}^{(s)}$  — вероятность образования конфигурации  $i$  фигуры  $s$  на месте  $j$ -й фигуры  $s$ ; суммирование в (3.21) ведется по всем фигурам типа  $s$  в кристалле.

В соответствии с [12, 29], рассмотрим, каким образом вероятности фигур можно выразить через функцию распределения  $n(\mathbf{r})$ . Пространственно-периодическая модуляция распределения атомов по узлам кристаллической решетки, т. е. отклонение вероятности  $n(\mathbf{r})$  от ее значения в случае статистического распределения, описывается суперпозицией стоячих статических плоских волн с волновыми векторами  $\mathbf{k}$ , поэтому в соответствии с (3.3), (3.4) функция распределения имеет следующий вид:

$$n(\mathbf{r}) = c + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \eta(\mathbf{k}) [\gamma(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + \gamma^*(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})]. \quad (3.22)$$

Из выражения (3.22) ясно, что число параметров дальнего порядка  $\eta$  определяется числом звезд волновых сверхструктурных векторов.

Если упорядочение атомов данного сорта в кристалле описывается функцией распределения, принимающей  $t$  значений, что соответствует разбиению решетки Изинга на  $t$  подрешеток, то при заданных параметрах дальнего порядка  $\eta_1, \eta_2 \dots \eta_{t-1}$  любому узлу  $\mathbf{r}$  решетки Изинга отвечает одно из  $t$  значений функции  $n(\mathbf{r})$  в зависимости от того, к какой из подрешеток относится рассматриваемый узел. Поскольку функция распределения описывает вероятность заполнения атомами данного сорта одних узлов решетки независимо от других, то в общем случае вероятность конфигурации некоторой фигуры типа  $s$  является суммой произведений вероятностей заполнения узлов, входящих в фигуру  $\lambda_i^{(s)} L_\alpha^{(s)}$ :

$$\begin{aligned} P_{ij\alpha}^{(s)} &= \frac{1}{\lambda_i^{(s)}} \sum_{\mathbf{k}=1}^{\lambda_i^{(s)}} \prod_{\alpha^{(s)}=0}^{L_\alpha^{(s)}} n_\alpha^{(\mathbf{x})}(\mathbf{r}_{j\mathbf{k}\alpha^{(s)}}) \times \\ &\times \prod_{\beta^{(s)}=0}^{L_\beta^{(s)}} n_\beta^{(\mathbf{x})}(\mathbf{r}_{i\mathbf{k}\beta^{(s)}}) \cdot \dots \cdot \prod_{\tau^{(s)}=0}^{L_\tau^{(s)}} n_\tau^{(\mathbf{x})}(\mathbf{r}_{j\mathbf{k}\tau^{(s)}}) = \\ &= \frac{1}{\lambda_i^{(s)}} \sum_{\mathbf{k}=1}^{\lambda_i^{(s)}} \prod_{l=\alpha}^{\tau} \prod_{l^{(s)}=0}^{L_l^{(s)}} n_l^{(\mathbf{x})}(\mathbf{r}_{j\mathbf{k}l^{(s)}}), \end{aligned} \quad (3.23)$$

где  $l = \alpha, \beta \dots \tau$  — сорт атомов;  $l^{(s)}, L_l^{(s)}$  — обозначение и число узлов фигуры  $s$ , занятых атомами сорта  $l$  соответственно ( $\sum_{l=\alpha}^{\tau} L_l^{(s)} = R^{(s)}$  — общее число узлов решетки, входящих в фигуру  $s$ );  $n_l^{(\mathbf{x})}(\mathbf{r}_{j\mathbf{k}l^{(s)}})$  — значения функции распределения атомов сорта  $l$  на узлах фигуры  $s$ , занятых атомами сорта  $l$  и соответствующих позициям любой из  $t$  подрешеток. Для любого произ-

вольно выбранного узла  $\mathbf{r}$  решетки Изинга условие нормировки вероятностей, которыми в данном случае являются функции  $n_l(\mathbf{r})$ , имеет вид  $\sum_{l=\alpha}^{\tau} n_l(\mathbf{r}) = 1$ . Суммирование по  $\mathbf{k}$  в формуле (3.23)

возникает вследствие существования нескольких различных способов совмещения конфигурации  $i$  фигуры  $s$  с  $j$ -й фигурой типа  $s$  в кристалле; число способов совмещения совпадает с мультиплетностью конфигурации  $\lambda_i^{(s)}$ . Легко убедиться, что в отсутствие дальнего порядка, когда  $\eta = 0$  и  $n(\mathbf{r}) = c$ , формулы (3.21) и (3.23) описывают вероятности  $P_{ij\alpha}^{(s)}$  биномиальным распределением.

Вероятности любых конфигураций фигур перекрытия, входящих в последовательность  $\{s\}$ , можно выразить через определенные в соответствии с (3.21), (3.23) вероятности различных конфигураций базисного кластера с помощью введенных ранее постоянных соотношений (3.17).

Из выражения (3.22) следует, что функция распределения  $n(\mathbf{r})$  непосредственно зависит от параметров порядка  $\eta$ , поэтому вероятность  $P_{ij\alpha}^{(s)}$ , выраженная по формулам (3.21), (3.23) через функцию распределения, является функционалом параметров порядка. Таким образом, вероятности всех фигур последовательности  $\{s\}$  можно представить как функционалы, определяемые суммированием по бесконечному числу узлов кристаллической решетки. Очевидно, порядок такого функционала равен числу узлов, входящих в рассматриваемую фигуру  $s$ .

Из формулы (3.23) ясно, что вероятности фигур и, следовательно, энергия  $E_\alpha$  (3.20) фактически зависят только от значенных параметров дальнего порядка, поэтому энергии состояний кристалла с одинаковыми параметрами дальнего порядка равны между собой. Число таких состояний (степень вырождения) обозначим  $g\{\eta\}$ . Переходя от суммирования по всем состояниям кристалла  $\alpha$  к суммированию по состояниям  $\zeta$  с различными  $\{\eta\}$ , уравнение (3.19) можно записать:

$$\eta = \frac{1}{Z} \sum_{\zeta} \eta_{\zeta} \cdot g_{\zeta}\{\eta\} \exp\left(-\frac{E_{\zeta}\{\eta\}}{k_B T}\right). \quad (3.24)$$

Поскольку энтропия состояния  $\zeta$  равна

$$S_{\zeta}\{\eta\} = k_B \ln g_{\zeta}\{\eta\}, \quad (3.25)$$

то, определяя степень вырождения через энтропию и подставляя ее в (3.24), получаем

$$\eta = \frac{1}{Z} \sum_{\zeta} \eta_{\zeta} \exp\left(-\frac{F_{\zeta}\{\eta\}}{k_B T}\right), \quad (3.26)$$

где  $F_{\zeta}\{\eta\}$  — неравновесная свободная энергия кристалла, находящегося в состоянии  $\zeta$ , характеризуемом совокупностью параметров дальнего порядка  $\{\eta\}$ .

Из статистической физики известно, что для системы из  $N$  частиц разница между средней энергией кристалла и энергией, соответствующей максимальному слагаемому в (3.26), пропорциональна  $1/\sqrt{N}$  [24], т. е. при больших  $N$  функция  $\exp(-F_{\xi}(\eta)/k_B T)$  при некотором  $\{\eta\}_{\min}$  имеет острый пик. Следовательно, пренебрегая флуктуациями энергии кристалла, находящегося в равновесии, статистическую сумму и сумму (3.26) можно заменить максимальными слагаемыми, которым отвечает минимальное значение свободной энергии. Из этого ясно, что наблюдаемые значения параметров дальнего порядка  $\{\eta\}$  соответствуют совокупности параметров дальнего порядка, описывающей состояние кристалла с минимальной свободной энергией, т. е.  $\{\eta\} = \{\eta\}_{\min}$ .

Таким образом, вычисление суммы (3.26), т. е. точное решение задачи Изинга, можно заменить минимизацией свободной энергии по параметрам, определяющим распределение атомов по кристаллу (в рамках обсуждаемого структурно-термодинамического метода — минимизацией  $F$  по параметрам дальнего порядка  $\{\eta\}$ ).

Представление вероятности фигур  $s$  с помощью уравнений (3.21), (3.23) позволяет, используя уравнение (3.18), записать в общем виде свободную энергию кристалла, решетка Изинга которого при упорядочении разбивается на  $t$  подрешеток, через функцию распределения. Поскольку состояние  $\kappa$  однозначно характеризуется набором параметров дальнего порядка  $\{\eta\}$ , то индекс  $\kappa$  при  $P_{i\kappa}^{(s)}$ ,  $P_{i\kappa}^{(s)}$  и  $n^{(\kappa)}(\mathbf{r})$  для упрощения записи можно опустить. Для правильного учета дальнедействующих корреляций энтропийное слагаемое в формуле (3.18) следует записать не через вероятности фигур  $P_i^{(s)}$ , а непосредственно через функцию распределения, определяющую взаимное расположение атомов по неэквивалентным подрешеткам, в виде

$$S = -Nk_B \sum_{\mathbf{r}} \sum_{i=\alpha}^{\tau} n_i(\mathbf{r}) \ln n_i(\mathbf{r}), \quad (3.27)$$

где суммирование ведется по всем узлам  $\mathbf{r}$  решетки Изинга. Тогда с учетом уравнений (3.18), (3.21), (3.23), (3.27) свободную энергию кристалла можно записать следующим образом:

$$F = \sum_{s=a}^n \frac{y^{(s)}}{x^{(s)}} \sum_{i \in s} \epsilon_i^{(s)} \sum_{j=1}^{N_x^{(s)}} \sum_{k=1}^{\lambda_i^{(s)}} \prod_{l=\alpha}^{\tau} \prod_{i^{(s)}=0}^{L_l^{(s)}} n_l(\mathbf{r}_{jkl^{(s)}}) + \\ + Nk_B T \sum_{\mathbf{r}} \sum_{i=\alpha}^{\tau} n_i(\mathbf{r}) \ln n_i(\mathbf{r}). \quad (3.28)$$

Полученное соотношение (3.28) для свободной энергии кристалла с любой допустимой степенью упорядочения представляет собой математическую формулировку структурно-термодинамического метода равновесного распределения атомов и вакансий,

разработанного на основе двух различных методов — статических концентрационных волн и вариации кластеров. Главная особенность структурно-термодинамического метода — представление вероятностей различных фигур (кластеров) через функцию распределения, что позволяет в неявном виде учесть дальнедействующие взаимодействия в кристалле, описываемом как совокупность некоторых фигур  $s$  с различными конфигурациями. Энергии  $\epsilon_i^{(s)}$  различных конфигураций фигур последовательности  $\{s\}$  являются параметрами описания и не изменяются при фазовом переходе порядок — беспорядок.

В неупорядоченном состоянии, когда  $n(\mathbf{r}) = c$ , вероятности всех фигур описываются биномиальным распределением. При упорядочении  $n(\mathbf{r}) \neq c$ , вследствие чего вероятности  $P_i^{(s)}$  отличаются от биномиальных. Поскольку термодинамически равновесным при данных условиях является состояние с минимумом свободной энергии, то при фазовом переходе беспорядок — порядок происходит уменьшение первого слагаемого в формуле (3.28), имеющего смысл внутренней энергии (при постоянном давлении — энтальпии), в результате уменьшения вероятностей фигур с большими энергиями  $\epsilon_i^{(s)}$  и увеличения вероятностей фигур с малыми энергиями. Отклонение вероятностей фигур от их значений при статистическом распределении приводит к уменьшению энтропии и, соответственно, росту энтропийного слагаемого свободной энергии. При данных условиях конкуренция этих двух слагаемых свободной энергии и приводит к состоянию с такими вероятностями фигур, которые обеспечивают минимум свободной энергии.

Для наиболее распространенного случая упорядочения атомов двух сортов (или атомов и вакансий) по двум подрешеткам, когда по условию для любого произвольно выбранного узла  $\mathbf{r}$  решетки Изинга  $n_{\alpha}(\mathbf{r}) + n_{\beta}(\mathbf{r}) = 1$ , соотношение (3.28) можно записать в виде

$$F = \sum_{s=a}^n \frac{y^{(s)}}{x^{(s)}} \sum_{i \in s} \epsilon_i^{(s)} \sum_{j=1}^{N_x^{(s)}} \sum_{k=1}^{\lambda_i^{(s)}} \prod_{\alpha^{(s)}=0}^{L_{\alpha}^{(s)}} n_{\alpha}(\mathbf{r}_{jka^{(s)}}) \prod_{\beta^{(s)}=0}^{R^{(s)}-L_{\alpha}^{(s)}} [1 - \\ - n_{\alpha}(\mathbf{r}_{jkb^{(s)}})] + Nk_B T \sum_{\mathbf{r}} \{n_{\alpha}(\mathbf{r}) \cdot \ln n_{\alpha}(\mathbf{r}) + \\ + [1 - n_{\alpha}(\mathbf{r})] \cdot \ln [1 - n_{\alpha}(\mathbf{r})]\}. \quad (3.29)$$

Учет в явном виде в уравнениях (3.28), (3.29) значений функции распределения, выраженных через параметры дальнего порядка  $\eta$ , и последующая минимизация свободной энергии  $F$  кристалла по этим параметрам при заданных составе и температуре

и известных значениях энергий  $\epsilon_i^{(s)}$  позволяют получить основные характеристики фазового перехода типа порядок — беспорядок: температуру и теплоту перехода, характер изменения свободной энергии, энтропии, параметров порядка при переходе и тем самым — род фазового перехода.

Использование структурно-термодинамического метода равновесного распределения дает возможность установить температурно-концентрационные области существования возможных упорядоченных фаз путем сравнения их свободных энергий — при прочих равных условиях в состоянии равновесия будет существовать та из фаз, которая обладает наименьшей свободной энергией. Тем самым открывается такая практически важная область применения структурно-термодинамического метода равновесного распределения атомов и вакансий, как расчет фазовых диаграмм упорядочивающихся систем.

### 3.4. РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВАКАНСИИ

Расчет распределения вакансий с помощью структурно-термодинамического метода равновесного распределения сводится к последовательному определению функции распределения, выбору базисного кластера, расчету энергий неэквивалентных конфигураций фигур последовательности  $\{s\}$  и минимизации свободной энергии. В краткой форме рассмотрим применение структурно-термодинамического метода равновесного распределения на примере упорядочения в карбиде ниобия.

В работах [13, 30, 31] экспериментально установлено, что в нестехиометрическом карбиде ниобия  $NbC_y$  в области составов  $NbC_{0,81} - NbC_{0,88}$  в интервале температур 1258—1355 К происходит структурный фазовый переход типа порядок — беспорядок. Образующаяся упорядоченная фаза  $Nb_6C_5$  имеет моноклинную симметрию и относится к пространственной группе  $C2/m$ . Как установлено в [13], упорядочение в  $NbC_y$  сопровождается одновременным искажением симметрии по трем неприводимым представлениям  $\{k_9\}$ ,  $\{k_4\}$  и  $\{k_3\}$  [20], в соответствии с чем описывается тремя параметрами дальнего порядка  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  и  $\eta_3$ . Выполненный в [13] расчет показал, что для произвольных составов  $c$  (для  $NbC_y$   $c=y$ ) и параметров дальнего порядка  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  и  $\eta_3$  функция распределения атомов углерода  $n(\mathbf{r})$ , записанная в прямоугольной системе координат исходной ГЦК кристаллической структуры и описывающая упорядочение в карбиде ниобия, имеет вид

$$n(x_I, y_I, z_I) = y - \frac{1}{6} \eta_1 \cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] - \frac{1}{3} \eta_2 \cos\left[\frac{4\pi}{3}(x_I + y_I)\right] - \frac{1}{3} \eta_3 \cos\left[\pi\left(-\frac{5}{3}x_I + \frac{1}{3}y_I + z_I\right)\right], \quad (3.30)$$

где  $x_I, y_I, z_I$  — координаты, определяющие положение узлов  $\mathbf{r}$  решетки Изинга (в рассматриваемом случае решеткой Изинга является неметаллическая ГЦК подрешетка). Для идеального упорядоченного кристалла состав упорядоченной фазы карбида ниобия, согласно расчету, соответствует  $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta$ , неметаллическая подрешетка неупорядоченного карбида ниобия при упорядочении разбивается на две подрешетки — подрешетку атомов углерода и подрешетку вакансий, в соответствии с чем функция распределения принимает два значения:  $n_1 = y + \frac{1}{6}\eta$  (вероятность обнаружения атома углерода в узле углеродной подрешетки) и  $n_2 = y - \frac{5}{6}\eta$  (вероятность обнаружения атома углерода в узле вакансионной подрешетки).

Для описания перехода порядок — беспорядок в  $NbC_y$  с помощью структурно-термодинамического метода необходимо выбрать базисный кластер. Как показано в [30, 32, 49], для нестехиометрических соединений со структурой типа NaCl физически обоснованным является выбор в качестве базисной фигуры октаэдра, образованного шестью узлами неметаллической подрешетки; в центре октаэдра находится атом металла. Выбор такого базисного кластера позволяет учесть все узлы кристаллической решетки. Следует отметить, что в соответствии с найденной функцией распределения  $n(\mathbf{r})$  при рассмотрении любых шести узлов неметаллической подрешетки, образующих октаэдр, пять из них будут узлами углеродной подрешетки, а один — узлом вакансионной подрешетки.

В необходимую для правильного описания кристалла последовательность особых фигур  $\{s\}$ , найденную по методу [51], входят узел неметаллической подрешетки ( $s=a$ ); пара соседних узлов (связь) неметаллической подрешетки ( $s=b$ ) с расстоянием между ними, равным ребру октаэдра; октаэдр из шести узлов неметаллической подрешетки ( $s=c$ ). Во избежание переучета узлов решетки ввиду перекрытия фигур (например, каждый узел неметаллической подрешетки может входить одновременно в шесть смежных октаэдров, двенадцать связей и т. д.) необходимо определить коэффициенты переоценки  $y^{(s)}$ . Это достигается решением системы линейных уравнений вида (3.16), записанных для выбранной последовательности фигур  $\{s\}$ . Необходимые для решения элементы матрицы  $|u^{(m)(s)}|$ , устанавливающие связь между особыми фигурами последовательности  $\{s\}$ , и коэффициенты  $x^{(m)}$ , а также рассчитанные на их основе

Таблица 3.1

Матрица $ u^{(m)(s)} $ и коэффициенты $x^{(m)}$ и $y^{(s)}$ для решетки типа NaCl				
Фигура $m$	Фигура $s$			$x^{(m)}$
	$a$	$b$	$c$	
$a$	1	2	6	1
$b$	0	1	12	6
$c$	0	0	1	1
$y^{(s)}$	7	-6	1	

Таблица 3.2

Мультиплетности  $\lambda_i^{(s)}$   $i$ -конфигураций фигуры  $s$ 

$s$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$a$	1	1								
$b$	1	2	1							
$c$	1	6	3	12	8	12	12	3	6	1

коэффициенты  $y^{(s)}$  для решетки типа NaCl приведены в табл. 3.1.

Узлы одной и той же фигуры могут быть занятыми атомами или вакантными, поэтому каждой фигуре может соответствовать несколько вариантов взаимного расположения занятых и вакантных узлов, т. е. несколько различных конфигураций  $i$  с вероятностями  $P_i^{(s)}$ . Для фигуры  $a$  (узел) возможны две неэквивалентные конфигурации — узел, занятый атомом (вероятность конфигурации  $P_0^{(a)}$ ), и вакантный узел (вероятность конфигурации  $P_1^{(a)}$ ). Вероятности  $P_0^{(b)}$ ,  $P_1^{(b)}$  и  $P_2^{(b)}$  соответствуют фигуре  $b$  (связь) со следующими конфигурациями: C—C, C—□ и □—□ (C — узел неметаллической подрешетки, занятый атомом; □ — вакансия). Для базисного кластера в виде октаэдра возможны десять неэквивалентных конфигураций — комплектный кластер (все узлы заняты атомами), кластер с одной вакансией и т. д. вплоть до полностью дефектного кластера (все шесть узлов вакантны), — которым соответствуют вероятности от  $P_0^{(c)}$  до  $P_9^{(c)}$ . Помимо неэквивалентных имеются эквивалентные (совпадающие под действием операций симметрии) конфигурации — например, эквивалентны конфигурации C—□ и □—C. Мультиплетности эквивалентных конфигураций  $\lambda_i^{(s)}$  приведены в табл. 3.2.

С учетом выбранной последовательности фигур  $\{s\}$  и найденных значений функции распределения атомов углерода  $n(\mathbf{r})$  рассмотрим применение структурно-термодинамического метода равновесного распределения для описания упорядочения в нестехиометрическом карбиде ниобия. Для этого используем уравнение (3.29). В рассматриваемом случае наблюдается упорядочение атомов углерода и вакансий по двум подрешеткам, поэтому в уравнении (3.29) имеем  $\beta = \square$  и  $n_a(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$ , где  $n(\mathbf{r})$  — функция распределения атомов углерода. Как было отмечено выше, энергии  $\epsilon_i^{(s)}$  фигур типа  $s$  с различными конфигурациями  $i$  являются параметрами описания и не зависят от вероятностей этих конфигураций  $P_i^{(s)}$ , т. е. от состава и степени порядка рассматриваемого соединения, поэтому изменение энергии кристалла происходит лишь при изменении вероятностей  $P_i^{(s)}$ . Из формы записи свободной энергии (3.29) следует, что первое слагаемое в этой

формуле имеет смысл энтальпии. Это дает возможность найти энергии кластеров, если для какого-либо состояния кристалла известны его энтальпия образования  $\Delta H_f^0(y, T)$  и вероятности  $P_i^{(s)}$ . В качестве такого состояния наиболее удобно выбрать неупорядоченное состояние, в котором вероятности  $P_i^{(s)}$  определяются биномиальным распределением

$$P_i^{(s) \text{ bin}}(y) = (1 - y)^{q_i^{(s)}} y^{(R^{(s)} - q_i^{(s)})}, \quad (3.31)$$

где  $q_i^{(s)}$  — число вакансий в  $i$ -конфигурации фигуры типа  $s$ .

Результаты многочисленных экспериментальных и теоретических работ, обобщенные авторами [15, 33, 34], указывают на малую энергию взаимодействий C—C, C—□ и □—□ в карбидах переходных металлов, поэтому энергии этих связей, а также энергии узлов C и □ (занятого атомом углерода и вакантного) были приняты пренебрежимо малыми в сравнении с энергиями кластеров. Для неупорядоченного состояния NbC<sub>y</sub> известны зависимость энтальпии образования от состава карбида [4, 55] и зависимость теплоемкости от температуры и состава карбида ниобия [7, 62]. Наличие таких данных позволяет в соответствии с принятым приближением найти энергии кластеров  $\epsilon_i^{(c)}$  из уравнения

$$N \sum_{i \in c} \epsilon_i^{(c)}(T) \lambda_i^{(c)} P_i^{(c) \text{ bin}}(y) = \Delta H_f^0(y, T). \quad (3.32)$$

При расчете было принято также, что энергии кластеров с одинаковым числом вакансий, но с разным их расположением равны между собой. Решение системы линейных уравнений вида (3.32), записанных для разных составов NbC<sub>y</sub>, позволило найти температурные зависимости энергии кластеров с различным числом вакансий.

Если учесть в явном виде найденные значения  $n_1$  и  $n_2$  функции распределения  $n(\mathbf{r})$  и сделанные приближения, то уравнение (3.29) для свободной энергии кристалла нестехиометрического карбида ниобия с любой степенью порядка преобразуется к следующему виду:

$$F = N \sum_{i \in c} \epsilon_i^{(c)}(T) \sum_{k=1}^{\lambda_i^{(c)}} \left(y + \frac{1}{6} \eta_j\right)^{\delta_{ik}^{(c)}} \left(y - \frac{1}{6} \eta\right)^{(R^{(c)} - q_i^{(c)} - \delta_{ik}^{(c)})} \times \\ \times \left(1 - y - \frac{1}{6} \eta\right)^{(q_i^{(c)} - \gamma_{ik}^{(c)})} \left(1 - y + \frac{5}{6} \eta\right)^{\gamma_{ik}^{(c)}} + \\ + \frac{1}{6} N k_B T \left\{ 5 \left[ \left(y + \frac{1}{6} \eta\right) \ln \left(y + \frac{1}{6} \eta\right) + \left(1 - y - \frac{1}{6} \eta\right) \times \right. \right.$$



$$\times \ln \left( 1 - y - \frac{1}{6} \eta \right) \left] + \left( y - \frac{5}{6} \eta \right) \ln \left( y - \frac{5}{6} \eta \right) + \right. \\ \left. + \left( 1 - y + \frac{5}{6} \eta \right) \ln \left( 1 - y + \frac{5}{6} \eta \right) \right\}, \quad (3.33)$$

где  $\delta_{ik}^{(c)}$  — число атомов углерода, занимающих позиции углеродной подрешетки в фигуре типа *c* (в октаэдре);  $\gamma_{ik}^{(c)}$  — число вакансий, занимающих позиции вакансионной подрешетки в фигуре типа *c*.

Из уравнения (3.33) следует, что свободная энергия определяется составом карбида ниобия, температурой и параметром дальнего порядка, т. е. величинами *y*, *T* и  $\eta$ . Для заданных состава и температуры при известных значениях энергий кластеров  $\epsilon_i^{(c)}(T)$  минимизация *F* по параметру дальнего порядка позволяет определить все необходимые характеристики кристалла в равновесном состоянии — параметр дальнего порядка  $\eta$ , свободную энергию *F*, энтропию *S*.

Согласно результатам расчета, с ростом температуры параметр дальнего порядка медленно понижается, а при достижении температуры перехода порядок — беспорядок скачком обращается в нуль. При этой же температуре  $T_{пер}$  на температурной зависимости свободной энергии *F* наблюдается излом, а на температурной зависимости конфигурационной энтропии — явно выраженный скачок, характерный для фазового перехода первого рода. Это полностью согласуется с экспериментальными данными [13, 30, 62], согласно которым упорядочение в  $NbC_y$  действительно является фазовым переходом первого рода. На рис. 3.1 и 3.2 показаны рассчитанные для карбида ниобия  $NbC_{0,83}$  температурные зависимости  $\eta$ ,  $\Delta F$  и *S*; такого же вида температурные зависимости этих величин были получены и для других составов упорядочивающегося карбида ниобия  $NbC_y$ . Результаты расчета показывают также, что область гомогенности упорядоченной фазы несколько шире, чем следует из данных нейтронографического исследования [13, 30].

Вычисленные значения температур перехода неплохо согла-

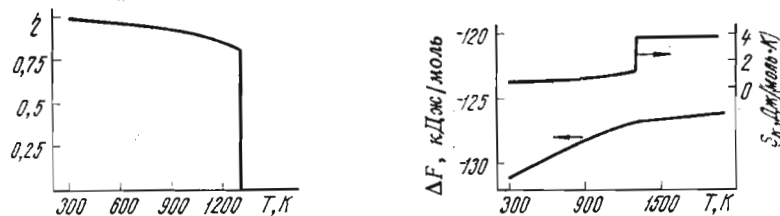


Рис. 3.1. Скачок параметра дальнего порядка  $\eta$  при фазовом переходе порядок — беспорядок в карбиде ниобия  $NbC_{0,83}$ .

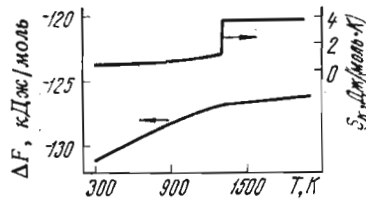


Рис. 3.2. Изменение свободной энергии *F* и энтропии *S* карбида ниобия  $NbC_{0,83}$  при упорядочении.

суются с определенными экспериментально методом ДТА значениями температур  $T_{пер}$ , равными для карбидов  $NbC_{0,81}$  и  $NbC_{0,83}$  соответственно 1300 и 1304 К, а по данным эксперимента соответственно 1258 и 1304 К. Для карбида ниобия  $NbC_{0,83}$  бесоценочное значение теплоты фазового перехода порядок — беспорядок  $Nb_6C_5 - NbC_{0,83}$ , полученное из расчета, составляет порядок  $\Delta H_{пер} = 3,3$  кДж/моль. В литературе экспериментальные данные по теплоте перехода порядок — беспорядок имеются только для одного из нестехиометрических соединений переходных металлов — карбида ванадия; для перехода  $V_6C_5 - VC_{0,83}$  экспериментальное значение  $\Delta H_{пер} = 1,7 \pm 0,7$  кДж/моль [65], что по порядку величины совпадает с теплотой перехода порядок — беспорядок для карбида ниобия.

В целом расчет принципиально верных значений основных характеристик упорядочения в нестехиометрическом карбиде ниобия является подтверждением правильности основных посылок структурно-термодинамического метода равновесного распределения и применимости его для описания равновесного распределения атомов в твердых растворах внедрения и замещения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алямовский С. И., Гельд П. В., Швейкин Г. П., Щетников Е. Н. Новая фаза в системе ванадий — углерод. — Журн. неорганической химии, 1968, т. 13, № 3, с. 895—897.
2. Арбузов М. П., Хаенко Б. В., Качковская Э. Т., Голуб С. Я. Рентгенографическое исследование карбида титана в области его гомогенности. — Укр. физ. журн., 1974, т. 19, № 3, с. 497—501.
3. Арбузов М. П., Хаенко Б. В., Сивак О. П. Сверхструктуры упорядочения в монокарбиде ниобия. — Докл. АН УССР, 1984, № 10, с. 86—88.
4. Болгар А. С., Турчанин А. Г., Фесенко В. В. Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наук. думка, 1973. 272 с.
5. Бугайчук Н. Т. Рентгенографическое исследование мартенситноподобных фаз в системе ванадий — кислород: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Киев: АН УССР. Ин-т проблем материаловедения, 1981.
6. Вакс В. Г., Зиненко В. И., Шнейдер В. Е. Микроскопические теории структурных фазовых переходов порядка — беспорядок в кристаллах. — Усп. физ. наук, 1983, т. 141, № 4, с. 629—673.
7. Гельд П. В., Кусенко Ф. Г. Теплосодержание и теплоемкость окислов и карбидов ниобия при высоких температурах. — Изв. АН СССР. Металлургия и топливо, 1960, № 2, с. 79—86.
8. Голосов Н. С. Метод вариации кластеров в теории атомного упорядочения. — Изв. вузов. Физика, 1976, № 6, с. 64—82.
9. Голосов Н. С., Удодов В. Н. Многокластерное приближение в CV-методе. — Изв. вузов. Физика, 1975, № 12, с. 93—97.
10. Голосов Н. С., Ушаков А. В. Модель сплава в статистической теории атомного упорядочения. — Физ. тверд. тела, 1976, т. 18, № 5, с. 1262—1268.
11. Голуб С. Я. Рентгенографическое исследование атомного упорядочения в монокарбиде и монокристе титана: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина, 1979.
12. Гусев А. И., Ремпель А. А. Термодинамическая модель атомного упорядочения. Вывод основных уравнений модели. — Журн. физ. химии, 1986, т. 60, № 6, с. 1349—1352.

13. Гусев А. И., Ремпель А. А. Упорядочение в подрешетке углерода нестехиометрического карбида ниобия.—Физ. тверд. тела, 1984, т. 26, № 12, с. 3622—3627.

14. Зубков В. Г., Дубровская Л. Б., Гельд П. В. и др. Нейтронографическое исследование упорядочения нестехиометрических кубических карбидов переходных металлов пятой группы.—Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 4, с. 874—876.

15. Ивановский А. Л., Губанов В. А., Курмаев Э. З., Швейкин Г. П. Электронное строение и химическая связь в нестехиометрических тугоплавких соединениях на основе переходных металлов IVa, Va подгрупп.—Усп. химии, 1983, т. 52, № 5, с. 704—732.

16. Каримов И. Структура упорядочивающихся фаз внедрения: Автореф. дис. ...докт. физ.-мат. наук. Ташкент: АН УзССР. Ин-т физики твердого тела, 1979.

17. Каримов И., Файзуллаев Ф., Каланов М. и др. Фазовые превращения в монокарбидах ванадия.—Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук, 1978, № 4, с. 87—88.

18. Каримов М., Эм В. Т., Петрунин В. Ф. и др. Нейтронографическое исследование карбонитридов титана.—Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1976, т. 12, № 8, с. 1492—1494.

19. Каримов И., Эм В. Т., Хидиров И., Латергаус И. С. Нейтронографическое исследование упорядочения в карбидах титана и циркония.—Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук, 1979, № 4, с. 81—83.

20. Ковалев О. В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 154 с.

21. Корнилов И. И., Глазова В. В. Об образовании соединений  $Ti_6O$  и  $Ti_3O$  в системе титан—кислород.—Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 2, с. 313—316.

22. Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз, 1958. 388 с.

23. Ландау Л. Д. К теории фазовых переходов. Сочинения. М.: Наука, 1969, т. 1, с. 234—261.

24. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.

25. Любарский Г. Я. Теория групп и ее применение в физике. М.: Гостехиздат, 1957. 354 с.

26. Мархасев Б. И., Пиоро Н. Ч., Клюгвант В. В. и др. Природа  $\zeta$ -фазы в системе тантал—углерод.—Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1982, т. 18, № 12, с. 2001—2004.

27. Мархасев Б. И., Пиоро Н. Ч., Пилиповский Ю. Л. и др. Условия выделения упорядоченных фаз из нестехиометрического карбида тантала.—Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1983, т. 19, № 12, с. 1997—2000.

28. Расколенко Л. Г., Максимов Ю. М., Лепаква О. К. и др. Оксинитридные фазы ванадия.—Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1983, т. 19, № 12, с. 2011—2014.

29. Ремпель А. А., Гусев А. И. Термодинамическая модель упорядочения в металлических сплавах.—В кн.: Всесоюзное совещание по термодинамике металлических сплавов (тезисы докладов). М., 1985, с. 56—57.

30. Ремпель А. А., Гусев А. И. Упорядочение в нестехиометрическом монокарбиде ниобия. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. 68 с.

31. Ремпель А. А., Гусев А. И., Зубков В. Г., Швейкин Г. П. Структура упорядоченного карбида ниобия  $Nb_6C_5$ .—Докл. АН СССР, 1984, т. 275, № 4, с. 883—887.

32. Ремпель А. А., Дубровская Л. Б., Гусев А. И., Швейкин Г. П. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость карбида ниобия.—Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1985, т. 21, № 4, с. 596—599.

33. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Мир, 1970. 304 с.

34. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974.

296 с.

35. Фак В. Г. Рентгенографическое исследование процессов упорядочения в карбидах ванадия: Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. Киев: АН УССР. Ин-т проблем материаловедения, 1978.

36. Фыкин Л. Е., Вавилова В. В., Корнилов И. И. и др. Нейтронографическое исследование упорядоченных фаз в системе титан—кислород.—Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 1, с. 96—99.

37. Фыкин Л. Е., Озеров Р. П., Смирнов В. П. и др. Нейтронографическое исследование упорядочения в субоксидах титана и циркония.—В кн.: Металлиды: строение, свойства, применение. М., 1971, с. 80—87.

38. Хаенко Б. Н. Упорядочение карбидных и нитридных фаз переходных металлов IV, V групп: Автореф. дис. ...докт. физ.-мат. наук. М.: ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина, 1979.

39. Хаенко Б. В., Голуб С. Я., Арбузов М. П. Структура упорядочения карбида титана.—Кристаллография, 1980, т. 25, № 1, с. 112—118.

40. Хаенко Б. В., Сивак О. П., Синельникова В. С. Рентгенографическое исследование упорядоченной модификации монокарбида ниобия.—Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1984, т. 20, № 11, с. 1825—1828.

41. Хаенко Б. В., Фак В. Г. Процессы упорядочения и фазовые равновесия в системах V—C и V—N.—Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, т. 14, № 7, с. 1294—1301.

42. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.

43. Эм В. Т. Нейтронографическое исследование некоторых карбидов, карбонитридов и карбогидридов титана и циркония: Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. Ташкент: АН УзССР. Ин-т ядерной физики, 1975.

44. Andersson S., Collen B., Kuylenstrierna U., Magnelli A. Phase-analysis studies on the titanium—oxygen system.—Acta Chem. Scand., 1957, v. 11, N 10, p. 1641—1652.

45. Billingham J., Bell P. S., Lewis M. H. Superlattice with monoclinic symmetry based on the compound  $V_6C_5$ .—Phil. Mag., 1972, v. 25, N 3, p. 661—671.

46. Billingham J., Bell P. S., Lewis M. H. Vacancy short-range order in substoichiometric transition metal carbides and nitrides with the NaCl structure. Electron diffraction studies of short-range ordered compounds.—Acta Cryst., 1972, v. A28, N 6, p. 602—606.

47. Cambini M. Ordering of interstitial nitrogen and oxygen in vanadium near to  $V_3N$  and  $V_8O$ .—Mater. Res. Bull., 1974, v. 9, N 11, p. 1469—1480.

48. Goretzki H. Neutron diffraction studies on titanium—carbon and zirconium—carbon alloys.—Phys. stat. sol., 1967, v. 20, N 2, p. K141—K143.

49. Gusev A. I., Rempel A. A. A study of the atomic ordering in the niobium carbide using the magnetic susceptibility method.—Phys. stat. sol. (a), 1984, v. 84, N 2, p. 527—534.

50. Hashimoto S., Iwasaki H., Ogawa S. et al. New type of ordered arrangement of interstitial oxygen atoms in the  $\alpha$ -solid solution of the Zr—O system.—J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 32, N 4, p. 1146—1147.

51. Hijmans J., de Boer J. Approximation method for order—disorder problems.—Physica, 1955, v. 21, N 6, p. 471—516.

52. Hiraga K., Hirabayashi M. Crystal structure of vanadium suboxide  $V_2O_{1\pm x}$ .—J. Solid State Chem., 1975, v. 14, N 3, p. 219—228.

53. Hiraga K., Hirabayashi M. Long-range ordering of interstitial oxygen in vanadium near  $V_4O$ .—J. Phys. Soc. Jap., 1973, v. 34, N 4, p. 965—972.

54. Holmberg B. Disorder and order in solid solutions of oxygen in  $\alpha$ -titanium.—Acta Chem. Scand., 1962, v. 16, N 5, p. 1245—1250.

55. Huber E. J., Head E. L., Holley C. E. et al. The heat of combustion of niobium carbides.—J. Phys. Chem., 1961, v. 65, N 10, p. 1846—1849.

56. Kikuchi R. A theory of cooperative phenomena.—Phys. Rev., 1951, v. 81, N 6, p. 988—1003.

57. Kurata M., Kikuchi R., Watari T. A theory of cooperative

phenomena. Detailed discussions of the cluster variation method.—J. Chem. Phys., 1953, v. 21, N 3, p. 434—448.

58. Landesman J. P., Christensen A. N., de Novion C. H. et al. Order—disorder transition and structure of the ordered vacancy compounds Nb<sub>5</sub>C<sub>5</sub>: powder neutron diffraction studies.—J. Phys. C: Solid State Phys., 1985, v. 18, N 4, p. 809—823.

59. Lewis M. H., Billingham J., Bell P. S. Non-stoichiometry in ceramic compounds.—In: Proceedings of 5-th International Materials Symposium. Berkley, California, 1972, p. 1084—1114.

60. Novion C. H., Lorenzelli N., Costa P. Superlattice structure in vanadium carbide VC<sub>1-x</sub>.—Compt. Rend. Acad. Sci. Paris (B), 1966, v. 263, N 13, p. 775—778.

61. Parthe E., Yvon K. Crystal chemistry of the close packed transition metal carbides. Proposal for the notation of the different crystal structures.—Acta Cryst., 1970, v. B26, N 2, p. 153—163.

62. Rempel A. A., Nazarova S. Z., Gusev A. I. Effect of atomic ordering on the heat capacity of nonstoichiometric niobium carbide.—Phys. stat. sol. (a), 1984, v. 86, N 1, p. K11—K14.

63. Venables J. D., Kahn D., Lye R. G. Structure of ordered compound V<sub>6</sub>C<sub>5</sub>.—Phil. Mag., 1968, v. 18, N 151, p. 177—192.

64. Westman S., Nordmark C. Phase analysis studies on the vanadium—oxygen system.—Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, N 2, p. 465—470.

65. Williams W. S. Influence of vacancy ordering on thermophysical properties of vanadium carbide.—High Temp.—High Press., 1972, v. 4, N 6, p. 627—638.

66. Yvon K., Parthe E. Crystal structure of the  $\xi$ -V, Nb and Ta carbides.—Acta Cryst., 1970, v. B26, N 2, p. 149—152.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава 1. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ВАКАНСИЙ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ . . . . .</b>	<b>5</b>
1.1. Нестехиометрические соединения типа фаз внедрения . . . . .	5
1.2. Термодинамические свойства карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов . . . . .	16
1.3. Испарение тугоплавких нестехиометрических соединений . . . . .	32
1.4. Термодинамические характеристики образования структурных вакансий . . . . .	40
Литература . . . . .	48
<b>Глава 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЯЧЕЙСТЫМ БЕСПОРЯДКОМ . . . . .</b>	<b>54</b>
2.1. Эволюция фазовых диаграмм . . . . .	56
2.2. Структурные вакансии в термобарических условиях . . . . .	65
2.3. Расчет верхней границы области гомогенности нестехиометрических карбидов в $p$ — $T$ -условиях . . . . .	73
Литература . . . . .	77
<b>Глава 3. РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ . . . . .</b>	<b>80</b>
3.1. Распределение вакансий в нестехиометрических фазах внедрения . . . . .	82
3.2. Методы расчета термодинамического потенциала . . . . .	85
3.3. Основные приближения структурно-термодинамического метода равновесного распределения вакансий . . . . .	97
3.4. Расчет распределения вакансий . . . . .	104
Литература . . . . .	109

Александр Иванович Гусев,  
Андрей Андреевич Рempel

**ТЕРМОДИНАМИКА  
СТРУКТУРНЫХ ВАКАНСИЙ  
В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ  
ФАЗАХ ВНЕДРЕНИЯ**

Рекомендовано к изданию  
Ученым советом  
Института химии  
и РИСО УНЦ АН СССР

Редактор Л. Н. Петленко  
Художник М. Н. Гарипов  
Технический редактор Н. Р. Рабинович  
Корректоры Е. М. Бородулина, Н. В. Каткова

Сдано в набор 24.10.86. Подписано в печать 4.06.87.  
НС 14374. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага типографская № 1.  
Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 7.  
Уч.-изд. л. 8. Тираж 1000. Заказ 541. Цена 1 р. 20 к.

РИСО УНЦ АН СССР. Свердловск, ГСП-169, ул. Первомайская, 91.  
Типография изд-ва «Уральский рабочий». Свердловск, пр. Ленина, 49.