

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ**Близкий порядок и диффузное рассеяние
в нестехиометрических соединениях**

А.И. Гусев

Изучение нестехиометрических соединений дифракционными методами обнаружило разнообразные эффекты диффузного рассеяния, обусловленные формированием близкого порядка, связанного с замещением атомов и вакансий (или атомов разного сорта) или с атомными смещениями. Рассмотрены экспериментальные результаты по близкому порядку в нестехиометрических соединениях, полученные из данных по диффузному рассеянию нейтронов и рентгеновского излучения, по дифракции электронов. Показано, что перераспределение неметаллических атомов и структурных вакансий в неупорядоченных нестехиометрических карбидах, нитридах, оксидах или взаимозамещаемых металлических атомов в твердых растворах нестехиометрических соединений на стадии, предшествующей образованию дальнего порядка, приводит к появлению на дифракционных картинах максимумов диффузной интенсивности. Обсуждено применение кластерной модели переходного состояния для описания топологии интенсивности диффузного рассеяния в нестехиометрических соединениях с близким порядком замещения. Показано, что протяженные плоские области диффузного рассеяния, наблюдавшиеся на дифракционных картинах упорядоченных фаз и не проходящие через структурные узлы обратной решетки, обусловлены возникновением волн атомных смещений.

PACS numbers: 61.10.-i, 61.12.-q, 61.66.Fn, 61.72.Ji

Содержание

1. Введение (717).
2. Параметры близкого порядка (719).
3. Влияние близкого порядка на интенсивность диффузного рассеяния (720).
4. Диффузное рассеяние нейтронов и электронов в нестехиометрических соединениях (723).
5. Близкий порядок в карбидных твердых растворах (727).
6. Диффузное рассеяние и кластерная модель близкого порядка замещения (729).
 - 6.1. Контуры диффузной интенсивности в кластерной модели.
 - 6.2. Электронная дифракция и диффузное рассеяние в соединениях с близким порядком.
7. Диффузное рассеяние в монооксидах титана и ванадия (736).
8. Заключение (741).

Список литературы (742).**1. Введение**

Проведенные в 40–50-е годы XX века интенсивные исследования оксидов, сульфидов и селенидов переходных металлов обнаружили существование нестехиомет-

А.И. Гусев. Институт химии твердого тела УрО РАН,
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская 91, Российская Федерация
Тел. (343) 374-73-06. Факс (343) 374-44-95
E-mail: gusev@ihim.uran.ru

Статья поступила 17 ноября 2005 г.

тических фаз с широкими областями гомогенности. Например, кубический монооксид титана TiO по разным данным имеет область гомогенности от $TiO_{0,65-0,80}$ до $TiO_{1,25-1,33}$. Несколько позднее было показано, что самые широкие области гомогенности имеют кубические карбиды и нитриды MC_y и MN_y (или $MC_y\Box_{1-y}$ и $MN_y\Box_{1-y}$, где \Box — структурная вакансия, $0,5 \leq y \leq 1,0$) переходных металлов IV и V групп. Обладают областями гомогенности также родственные карбиды и нитриды тройные соединения: карбосилициды $M_5Si_3C_x$, силиконитриды $M_5Si_3N_x$ и силикобориды $M_5Si_3B_x$ со структурой типа $D8_8$ (Mn_5Si_3), алюминидонитриды M_2AlN_x и $M_3Al_2N_x$ со структурами типа Cr_2AlC и $A13$ (β -Mn). Протяженные области гомогенности характерны для сложных оксидов $L_{1-x-z}\Box_yM_{1+x}O_2$ (L — щелочной металл, M — переходный металл) типа никелиита лития, в которых атомы щелочного и переходного металлов взаимно замещают друг друга, а металлическая подрешетка содержит большое количество структурных вакансий.

Перечисленные и некоторые другие соединения образуют группу сильно нестехиометрических соединений [1, 2]. Их основной признак — высокая концентрация структурных вакансий, которая на нижней границе области гомогенности может достигать нескольких десятков атомных процентов. Особенности строения и свойств сильно нестехиометрических соединений описаны в [1–5].

Специфика структурных вакансий \Box как дефектов состоит в том, что их концентрация непосредственно связана с химическим составом. В нестехиометрических

соединениях структурные вакансии являются аналогами атомов, т.е. квазичастицами; в своей подрешетке они выполняют такую же роль, как атомы этой подрешетки. В большинстве нестехиометрических соединений структурные вакансии имеются только в одной подрешетке. Но известны нестехиометрические соединения, которые содержат структурные вакансии в двух подрешетках; в зависимости от состава соединения концентрация вакансий в подрешетках может быть одинаковой или разной. Двойная дефектность, т.е. одновременное присутствие структурных вакансий в металлической и неметаллической подрешетках, характерна для кубических монооксидов титана и ванадия, нитрида ниобия и некоторых других нитридолов.

Очень высокое содержание вакансий в сильно нестехиометрических соединениях вызвало вопрос о том, как вакансии распределены в кристаллической решетке.

С формальной точки зрения вакантные узлы кристаллической решетки нестехиометрических соединений ведут себя как атомы, занимающие узлы той же решетки. По этой причине структурные вакансии \square рассматривают не просто как "дырки" в кристаллической решетке, но как некий аналог атомов. Отклонение от стехиометрии и обусловленную им область гомогенности можно рассматривать как раствор замещения, компонентами которого являются атомы и вакансии. Таким образом, в структуре нестехиометрического соединения, например MX_y ($MX_y\square_{1-y}$), атомы X и вакансии \square образуют раствор замещения, который может быть неупорядоченным или упорядоченным. Представление о вакантном узле как таком же структурном элементе кристалла, как занятый узел, возникло в 60–70-е годы XX века, когда в литературе активно обсуждались проблемы нестехиометрии и упорядочения в оксидах, сульфидах и халькогенидах.

В твердых растворах замещения симметрия кристаллической решетки сохраняется даже при наличии беспорядка. Действительно, при достаточно высокой температуре раствор замещения является неупорядоченным и для него нельзя указать, атом какого сорта находится в данном узле r , однако известна вероятность заполнения данного узла атомом того или иного сорта, которая совпадает с концентрацией этих атомов. В нестехиометрических соединениях раствор замещения образуют атомы и структурные вакансии \square , находящиеся в одной подрешетке. Например, в неупорядоченном нестехиометрическом соединении $MX_y\square_{1-y}$ вероятность заполнения узла неметаллической подрешетки атомом X равна y , а вероятность того, что этот узел не занят атомом, т.е. вакантен, равна $1 - y$. Иначе говоря, существует некоторая решетка вероятностей, обладающая всеми элементами симметрии кристалла. При понижении температуры может происходить перераспределение атомов и вакансий по узлам решетки, в результате чего некоторые узлы решетки будут преимущественно заняты атомами X, а другие узлы будут вакантны. Таким образом, в структуре нестехиометрических соединений можно выделить две противоположные тенденции — упорядочение и разупорядочение. Упорядоченное распределение вакансий более вероятно при низких температурах, а неупорядоченное распределение существует при высокой температуре, когда энтропийный вклад в свободную энергию нестехиометрического соединения достаточно велик. Полноту упорядоченное и полностью неупорядочен-

ное распределения являются предельными состояниями нестехиометрического соединения. В результате упорядочения в области гомогенности нестехиометрического соединения возникают одна или несколько упорядоченных фаз, которые также могут иметь области гомогенности. Максимальная степень дальнего порядка, равная единице, достигается для упорядоченных фаз, имеющих стехиометрический состав. Между хаотическим (неупорядоченным, статистическим) распределением структурных вакансий и дальним порядком в их расположении существуют промежуточные состояния, в том числе ближний порядок.

Таким образом, наличие нестехиометрии является предпосылкой для беспорядка или порядка в распределении атомов и вакансий в структуре нестехиометрических соединений.

Отклонения от статистического (неупорядоченного) распределения атомов и вакансий прежде всего сказываются на кристаллической структуре нестехиометрических соединений в появлении ближнего или дальнего порядка.

Преимущественное окружение атомов данного сорта атомами этого же или другого сорта в неупорядоченном твердом растворе, т.е. отклонение от статистического распределения атомов по узлам кристаллической решетки, является ближним порядком. На дифракционных картинах наличие ближнего порядка приводит к появлению трехмерных областей диффузного рассеяния в обратном пространстве. Наряду с ближним порядком замещения может существовать ближний порядок смещения, связанный со статическими и динамическими смещениями атомов из положений, соответствующих некоторой "средней" решетке. Статические смещения, которые в кристаллах с беспорядком замещения возникают из-за различий в размере атомов разного сорта, дополнительно модулируют диффузное рассеяние. Тепловые колебания, т.е. динамические смещения, ведут к появлению такой составляющей диффузного рассеяния, как тепловое дебаевское рассеяние.

Ближний порядок характеризует только радиальное распределение атомов, т.е. флуктуации концентрации атомов в различных координационных сферах. Дальний порядок включает в себя также угловое распределение и потому позволяет определить, атом какого сорта находится в том или ином узле кристаллической решетки. Учет ближнего порядка особенно важен в тех случаях, когда дальний порядок отсутствует, но во взаимном расположении атомов имеются корреляции. Наличие корреляций является следствием разницы энергий взаимодействия одноименных и разноименных атомов.

Дальний порядок и связанные с ним эффекты упорядочения на структуре и свойствах нестехиометрических соединений изучены достаточно детально (см., например, [1–5]). Ближний порядок изучен меньше, так как обусловленные им эффекты значительно слабее.

Основными экспериментальными методами изучения ближнего порядка в сильно нестехиометрических соединениях являются ядерный магнитный резонанс (ЯМР), диффузное рассеяние нейtronов или электронов (при изучении распределения атомов внедрения) и рентгеновского излучения (при изучении распределения металлических атомов), измерения магнитной восприимчивости. Специфика и результаты применения ЯМР и магнитной восприимчивости для изучения ближ-

нега порядка в нестехиометрических соединениях обсуждены довольно подробно в нескольких обзорах [6–9]. Что касается исследований ближнего порядка в нестехиометрических соединениях методами диффузного рассеяния, то эти результаты и их интерпретация до сих пор представлены только в оригинальных работах и в общем виде не рассматривались. В данной работе сделана попытка заполнить этот пробел и привлечь внимание экспериментаторов к таким интересным по своей структуре объектам, как нестехиометрические соединения.

2. Параметры ближнего порядка

При отсутствии дальнего порядка структурное состояние твердого раствора, т.е. характер взаимного расположения атомов разных сортов по узлам кристаллической решетки, можно описать параметрами ближнего порядка.

Существует несколько вариантов определения параметра ближнего порядка α и параметра корреляции ε (R_i) [10–18]. Рассмотрим нестехиометрическое соединение $\text{MX}_y\text{□}_{1-y}$, в неметаллической подрешетке которого атомы внедрения X и структурные вакансии □ образуют бинарный раствор замещения. В этом растворе атомная концентрация компонента X равна y , а общее число атомов и вакансий (или число узлов неметаллической подрешетки) равно N . Если координационное число j -й координационной сферы равно z_j , то число атомов X (или число занятых узлов) составляет Ny , а общее число узлов, находящихся в j -й координационной сфере относительно любого из атомов X, равно Nz_jy . Обозначим количество атомов X и вакансий □ в рассматриваемых j -х координационных сферах как $n_{(X)X}^{(j)}$ и $n_{(\square)\square}^{(j)}$. Тогда относительное число атомов X и вакансий в j -й координационной сфере равно

$$n_{(X)X}^{(j)} = \frac{N_{(X)X}^{(j)}}{Nz_jy} \quad \text{и} \quad n_{(\square)\square}^{(j)} = \frac{N_{(\square)\square}^{(j)}}{Nz_jy}.$$

В случае статистического распределения число вакансий, находящихся в j -й координационной сфере относительно атомов X, равно $Nz_jy(1-y)$. При наличии ближнего порядка, т.е. корреляции во взаимном расположении атомов, $n_{(\square)\square}^{(j)} \neq Nz_jy(1-y)$, поэтому как параметр ближнего порядка вводится величина, характеризующая относительное отклонение распределения атомов в j -й координационной сфере от статистического:

$$\alpha_j = \frac{Nz_jy(1-y) - N_{(\square)\square}^{(j)}}{Nz_jy(1-y)} = 1 - \frac{n_{(\square)\square}^{(j)}}{1-y}. \quad (1)$$

Это параметр ближнего порядка по Дж. Каули [14] и Б. Уоррену [15]. Если в качестве центра координационной сферы выбрать вакансию □, то получим аналогичное выражение

$$\alpha_j = 1 - \frac{n_{(X)X}^{(j)}}{y}. \quad (2)$$

Формулы (1) и (2) дают одно и то же значение параметра ближнего порядка. При статистическом распределении величины $n_{(X)X}^{(j)}$ и $n_{(\square)\square}^{(j)}$, полученные усреднением по всем j -м координационным сферам, описанным вокруг атомов X и вакансий □, совпадают с концентра-

циями $1-y$ и y , поэтому $\alpha_j = 0$. Если при наличии корреляций в j -й координационной сфере атома X преимущественно находятся вакансы, т.е. $n_{(X)\square}^{(j)} > 1-y$ и $n_{(\square)X}^{(j)} > y$, то параметр ближнего порядка отрицателен ($\alpha_j < 0$). Если доля вакансий в j -й координационной сфере атома X меньше, чем при статистическом распределении, т.е. $n_{(X)\square}^{(j)} < 1-y$ и $n_{(\square)X}^{(j)} < y$, то параметр ближнего порядка положителен ($\alpha_j > 0$). Таким образом, знак параметра ближнего порядка указывает на преимущественный характер окружения атома X в j -й координационной сфере вакансиями ($\alpha_j < 0$) или одноименными ($\alpha_j > 0$) атомами.

В некоторых случаях более удобно использовать параметр ближнего порядка, представленный в ином виде. Пусть общее число атомов и вакансий (или число узлов неметаллической подрешетки) равно N . Рассмотрим j -ю координационную сферу с координационным числом z_j . При статистическом распределении число одноименных и разноименных пар XX, X□, □X и □□ определяется биномиальным распределением и составляет $N^{(j)} = Nz_j/2$. В отсутствии ближнего порядка число разноименных пар X□ и □X в j -й координационной сфере одинаково и равно

$$N_{X\square}^{\text{bin}(j)} = N_{\square X}^{\text{bin}(j)} = \frac{1}{2} Nz_j y(1-y).$$

При наличии ближнего порядка $N_{X\square}^{\text{bin}(j)} \neq N_{\square X}^{\text{bin}(j)}$, поэтому в качестве параметра ближнего порядка рассматривается величина, характеризующая относительное отклонение $N_{X\square}^{\text{bin}(j)}$ от $N_{\square X}^{\text{bin}(j)}$, т.е.

$$\alpha_j = 1 - \frac{N_{X\square}^{(j)}}{N_{X\square}^{\text{bin}(j)}}. \quad (3)$$

Выражение (3) обычно записывают через вероятности

$$P_{X\square}^{\text{bin}} = \frac{N_{X\square}^{\text{bin}(j)}}{N^{(j)}} \quad \text{и} \quad P_{X\square}^{(j)} = \frac{N_{X\square}^{(j)}}{N^{(j)}}$$

в виде

$$\alpha_j = 1 - \frac{P_{X\square}^{(j)}}{P_{X\square}^{\text{bin}}}. \quad (4)$$

При описании нестехиометрического соединения или твердого раствора замещения с заданными составом и структурным состоянием формулы (1), (2) и (4) дают одинаковое значение параметра ближнего порядка.

Сравнительно редко используется параметр ближнего порядка по Х. Бете [13]:

$$\alpha_j^* = \frac{P_{X\square}^{(j)} - P_{X\square}^{\text{bin}}}{P_{X\square}^{\text{ord}(j)} - P_{X\square}^{\text{bin}}}, \quad (5)$$

где $P_{X\square}^{\text{ord}(j)}$ — вероятность образования в нестехиометрическом соединении $\text{MX}_y\text{□}_{1-y}$ с наибольшим возможным дальним порядком пар X□ с расстоянием между атомом X и вакантным узлом, равным радиусу j -й координационной сферы. При таком определении параметр ближнего порядка α_j^* изменяется от нуля в неупорядоченном нестехиометрическом соединении ($P_{X\square}^{(j)} = P_{X\square}^{\text{bin}}$) до единицы в упорядоченном соединении ($P_{X\square}^{(j)} = P_{X\square}^{\text{ord}(j)}$).

При описании структурного состояния частично упорядоченного нестехиометрического соединения наряду с параметрами ближнего порядка часто используют кор-

реляции ε , определяемые [10] как разность между вероятностями $P_{X\square}^{(1)(2)}$ пар $X\square$, когда атом X и вакансия \square находятся в разных неэквивалентных подрешетках (например, в 1-й и 2-й подрешетках), и произведениями типа $P_X^{(1)}P_{\square}^{(2)}$:

$$\varepsilon_{X\square}^{(1)(2)}(R_j) = P_{X\square}^{(1)(2)} - P_X^{(1)}P_{\square}^{(2)}, \quad (6)$$

где R_j — радиус j -й координационной сферы. Вероятности $P_X^{(1)}$ и $P_{\square}^{(2)}$ однозначно определяются через параметры дальнего порядка, а корреляция (6) позволяет более точно описать структурное состояние частично упорядоченного нестехиометрического соединения. В общем случае корреляции могут быть положительными и отрицательными. В полностью упорядоченном кристалле все корреляции равны нулю, так как в этом состоянии распределение атомов точно описывается параметрами дальнего порядка.

При описании ближнего порядка, когда дальний порядок отсутствует, обычно используют корреляции, определяемые как разность вероятностей обнаружения пары $X\square$ в j -й координационных сферах нестехиометрического соединения с заданным структурным состоянием и неупорядоченного нестехиометрического соединения:

$$\varepsilon_{X\square}(R_j) = P_{X\square}^{(j)} - P_{X\square}^{\text{bin}} = P_{X\square}^{(j)} - y(1-y). \quad (7)$$

С учетом эквивалентности пар $X\square$ и $\square X$ парные корреляции равны между собой: $\varepsilon_{X\square}(R_j) = \varepsilon_{\square X}(R_j)$. В отсутствии дальнего порядка при увеличении радиуса R координационной сферы корреляционная функция (7) стремится к нулю.

Из формул (4) и (7) следует, что в отсутствии дальнего порядка параметр ближнего порядка α_j и парные корреляции ε связаны следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{X\square}(R_j) &= -y(1-y)\alpha_j, \\ \varepsilon_{XX}(R_j) &= \varepsilon_{\square\square}(R_j) = y(1-y)\alpha_j. \end{aligned} \quad (8)$$

Ясно, что все приведенные здесь соотношения для параметров ближнего порядка и корреляций полностью применимы и для твердых растворов замещения A_yB_{1-y} (в этом случае в формулах (1)–(8) в обозначениях нужно заменить X на A и \square на B).

3. Влияние ближнего порядка на интенсивность диффузного рассеяния

Нарушения идеальности кристалла, возникающие в состоянии термодинамического равновесия, можно рассматривать как флуктуации некоторых внутренних параметров. Это позволяет описать рассеяние рентгеновских лучей или нейтронов на неоднородностях кристалла как рассеяние на флуктуационных волнах состава или параметров порядка и создаваемых ими волнах статических смещений атомов. Метод флуктуационных волн [16] позволяет, в частности, учесть влияние корреляций и ближнего порядка во взаимном расположении атомов на интенсивность диффузного рассеяния.

В общем случае интенсивность рассеяния кристаллом можно представить как сумму

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= I_0(\mathbf{q}) \exp(-2M) + \\ &+ I_{\text{DAD}}(\mathbf{q}) [1 - \exp(i2\pi\mathbf{q}\mathbf{u}_j)] + I_D(\mathbf{q}), \end{aligned} \quad (9)$$

где $I_0(\mathbf{q})$ — теоретическая интенсивность структурных дифракционных отражений при отсутствии атомных смещений; \mathbf{q} — дифракционный вектор ($|\mathbf{q}| = (2 \sin \theta)/\lambda$); $\exp(-2M)$ — множитель, учитывающий ослабление интенсивности структурных отражений вследствие статических и динамических (тепловых) смещений атомов; $I_{\text{DAD}}(\mathbf{q})$ — интенсивность диффузного фона, возникающая вследствие смещений \mathbf{u}_j атомов из узлов кристаллической решетки; $I_D(\mathbf{q})$ — интенсивность диффузного рассеяния, обусловленная разницей атомных факторов рассеяния и корреляциями (ближним порядком) во взаимном расположении атомов.

Рассмотрим более подробно третье слагаемое в (9), т.е. величину $I_D(\mathbf{q})$, учитывающую влияние ближнего порядка на интенсивность диффузного рассеяния.

Пусть размещение атомов в кристалле твердого раствора замещения A_yB_{1-y} характеризуется числами заполнения $c(\mathbf{r})$, которые принимают значение 1, если в узле \mathbf{r} находится атом сорта А; если узел \mathbf{r} занят атомом другого сорта, то $c(\mathbf{r}) = 0$. Атомный фактор рассеяния, соответствующий некоторому узлу \mathbf{r} , можно представить как суперпозицию атомных факторов f_A и f_B на этом узле, т.е.

$$f(\mathbf{r}) = f_A c(\mathbf{r}) + f_B [1 - c(\mathbf{r})]. \quad (10)$$

Фактор рассеяния (10) узлом \mathbf{r} включает в себя постоянную и переменную части. Постоянная часть есть средний атомный фактор рассеяния, равный $\langle f \rangle = \sum_i f_i c_i$ (в обсуждаемом случае $\langle f \rangle = f_A c_A + f_B c_B$ или с учетом, что $c_A = y$ и $c_B = 1 - y$, $\langle f \rangle = y(f_A - f_B) + f_B$). Переменная часть рассеивающей способности узла \mathbf{r} , т.е. флуктуация, равна

$$\Delta f(\mathbf{r}) = (f_A - f_B)[c(\mathbf{r}) - y]. \quad (11)$$

Согласно [16] интенсивность диффузного рассеяния, обусловленную флуктуацией рассеивающей способности N узлов, можно записать следующим образом:

$$I_D(\mathbf{q}) = \sum_{j=0}^N \sum_{n=0}^N \Delta f(\mathbf{r}_n) \Delta f(\mathbf{r}_{n+j}) \exp[i2\pi\mathbf{q}(\mathbf{r}_{n+j} - \mathbf{r}_n)]. \quad (12)$$

Выберем произвольный узел \mathbf{r}_n как начальный узел, относительно которого будем рассматривать корреляцию в расположении атомов, и примем $\mathbf{r}_n = 0$. Вектор $\mathbf{r}_{n+j} - \mathbf{r}_n$, определяющий положение любого узла кристаллической решетки относительно начального узла \mathbf{r}_n , обозначим \mathbf{R}_j (при $\mathbf{r}_n = 0$ вектор $\mathbf{R}_j = \mathbf{r}_{n+j}$). Введем среднюю величину

$$\langle \Delta f(\mathbf{r}_n) \Delta f(\mathbf{r}_{n+j}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^N \Delta f(\mathbf{r}_n) \Delta f(\mathbf{r}_{n+j}). \quad (13)$$

Тогда с учетом принятых обозначений и подстановки выражения (11) для флуктуаций $\Delta f(\mathbf{r})$ формула (12) примет вид

$$\begin{aligned} I_D(\mathbf{q}) &= \\ &= (f_A - f_B)^2 N \sum_{j=0}^N \langle [c(0) - y][c(\mathbf{R}_j) - y] \rangle \exp(i2\pi\mathbf{q}\mathbf{R}_j). \end{aligned} \quad (14)$$

Выражение (14) можно разложить на два слагаемых. Первое слагаемое — это член с $j = 0$, второе слагаемое — сумма, взятая по j от 1 до N (заметим, что при $j = 0$

вектор $\mathbf{R}_j = 0$:

$$\begin{aligned} I_D(\mathbf{q}) &= (f_A - f_B)^2 N \langle [c(0) - y]^2 \rangle + \\ &+ (f_A - f_B)^2 N \sum_{j=1}^N \langle [c(0) - y] [c(\mathbf{R}_j) - y] \rangle \times \\ &\times \exp(i2\pi\mathbf{q}\mathbf{R}_j). \end{aligned} \quad (15)$$

С учетом $\langle c(\mathbf{r}) \rangle = y$ и тождества $c^2(\mathbf{r}) \equiv c(\mathbf{r})$ величина

$$\begin{aligned} \langle [c(0) - y]^2 \rangle &= \langle c^2(0) \rangle - 2y \langle c(0) \rangle + y^2 = \\ &= y - 2y^2 + y^2 = y(1 - y), \end{aligned}$$

поэтому первое слагаемое в (15) можно записать как формулу Лауз в виде

$$I_{DL}(\mathbf{q}) = Ny(1 - y)(f_A - f_B)^2. \quad (16)$$

Это слагаемое описывает фон Лауз, т.е. вклад в интенсивность диффузного рассеяния, который не зависит от степени ближнего порядка и обусловлен разностью атомных факторов рассеяния.

Рассмотрим более подробно второе слагаемое формулы (15). Сомножители $[c(0) - y]$ и $[c(\mathbf{R}_j) - y]$ представляют собой избыточные вероятности заполнения узлов $\mathbf{r} = 0$ и $\mathbf{r} = \mathbf{R}_j$ атомами сорта A, поэтому среднее значение их произведения есть параметр корреляции $\varepsilon_{AA}(R_j)$, т.е.

$$\begin{aligned} \langle [c(0) - y][c(\mathbf{R}_j) - y] \rangle &= \\ &= \langle c(0)c(\mathbf{R}_j) \rangle - y^2 = \varepsilon_{AA}(\mathbf{R}_j). \end{aligned} \quad (17)$$

С учетом (17) второе слагаемое формулы (15), т.е. интенсивность диффузного рассеяния, обусловленная ближним порядком замещения, равна

$$I_{DSRO}(\mathbf{q}) = (f_A - f_B)^2 N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{AA}(\mathbf{R}_j) \exp(i2\pi\mathbf{q}\mathbf{R}_j). \quad (18)$$

Согласно (8) $\varepsilon_{AA}(R_j) = y(1 - y)\alpha_j$. Заменив в (18) корреляцию $\varepsilon_{AA}(R_j)$ параметром ближнего порядка α_j , получим

$$I_{DSRO}(\mathbf{q}) = y(1 - y)(f_A - f_B)^2 N \sum_{j=1}^N \alpha_j \exp(i2\pi\mathbf{q}\mathbf{R}_j). \quad (19)$$

Различие в размерах взаимозамещаемых атомов неидеального твердого раствора приводит к их смещению из точных положений в узлах кристаллической решетки, т.е. к искажениям решетки. При наличии искажений заметную роль играют дальнодействующие упругие силы. С учетом этого в неидеальных растворах различие атомных радиусов влияет на интенсивность диффузного рассеяния как непосредственно, так и косвенно. Непосредственное воздействие связано с рассеянием на искажениях, косвенное — с появлением упругой энергии, которая влияет на вероятность возникновения флюктуаций и тем самым на диффузное рассеяние. В результате разница в атомных размерах приводит к появлению в выражении (19) дополнительного экспоненциального множителя $\exp(-\beta_j)$, ослабляющего интенсивность диффузного рассеяния I_{DSRO} , обусловленную ближним порядком. Учет искажений особенно важен, если параметры решетки сильно зависят от концентра-

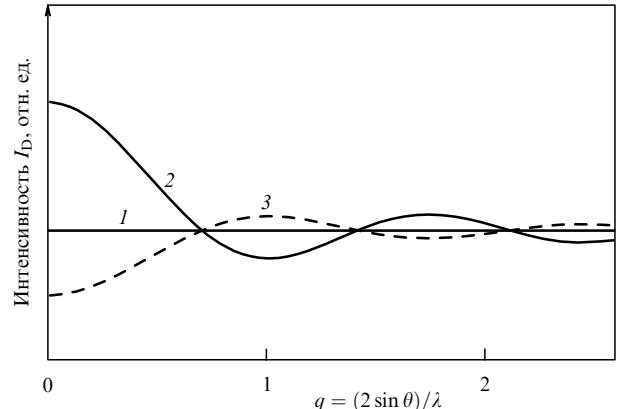


Рис. 1. Влияние структурного состояния твердого раствора на интенсивность диффузного рассеяния $I_D = f(2\pi q)$ рентгеновского излучения или тепловых нейтронов ($q = (2 \sin \theta)/\lambda$ — дифракционный вектор): 1 — диффузное рассеяние полностью неупорядоченным ($\alpha_j = 0$) твердым раствором обусловлено только фоном Лауз; 2 — интенсивность диффузного рассеяния в случае близкого расслоения ($\alpha_j > 0$); 3 — диффузное рассеяние при близком упорядочении ($\alpha_j < 0$).

ции и атомные факторы рассеяния f_A и f_B близки по величине. Подробно вопрос о влиянии искажений на интенсивность диффузного рассеяния рассмотрен в монографии [16].

Таким образом, интенсивность диффузного рассеяния монокристаллом, обусловленная близким порядком без учета статических смещений атомов, дается выражением (19).

В тех случаях, когда влиянием статических смещений можно пренебречь, анализ интенсивности диффузного рассеяния $I_D = I_{DL} + I_{DSRO}$ позволяет установить качественный характер близкого порядка замещения. Диффузное рассеяние, обусловленное близким порядком, модулирует фон Лауз (рис. 1). Если в твердом растворе в ближайшем окружении атома данного сорта относительная доля атомов этого же сорта больше, чем при статистическом распределении, то параметр близкого порядка положителен: $\alpha_j > 0$. Благодаря этому при $\theta = 0$ близкое расслоение дает максимальный положительный вклад в I_D , так как при $\theta = 0$ экспоненциальный множитель $\exp(i2\pi\mathbf{q}\mathbf{R}_j) = \cos[4\pi R_j(\sin \theta)/\lambda] = 1$. С увеличением θ и R_j экспоненциальный множитель быстро понижается до отрицательных значений и вновь возрастает; однако с ростом R_j параметр близкого порядка α_j стремится к нулю, поэтому вклад в интенсивность диффузного рассеяния по абсолютной величине уменьшается (рис. 1, кривая 2). Если ближнее окружение атомов данного сорта образуют преимущественно атомы другого сорта ($\alpha_j < 0$), то вклад близкого порядка в интенсивность I_D будет противоположен по знаку вкладу, возникающему при $\alpha_j > 0$. Характер изменения I_D при близком упорядочении ($\alpha_j < 0$) показан на рис. 1 (кривая 3).

Для поликристаллов интенсивность диффузного рассеяния, обусловленная близким порядком замещения, описывается выражением, аналогичным (19) и имеющим вид

$$I_{DSRO}(\mathbf{q}) = y(1 - y)(f_A - f_B)^2 N \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j z_j \frac{\sin 2\pi q R_j}{2\pi q R_j}. \quad (20)$$

Интенсивность фона Лауэ I_{DL} для поликристаллического бинарного твердого раствора описывается формулой (16).

Кривые диффузного рассеяния рентгеновских лучей или нейtronов позволяют найти параметры ближнего порядка α_j . Для удобства расчетов обычно рассматривают функцию

$$\begin{aligned} Q(q) &= \frac{I_{DSRO} + I_{DL}}{y(1-y)(f_A - f_B)^2 N} - 1 = \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j z_j \frac{\sin 2\pi q R_j}{2\pi q R_j}. \end{aligned} \quad (21)$$

Простейшим способом определения параметров α_j по измеренным значениям $Q(q)$ является использование метода наименьших квадратов, т.е. решение системы уравнений, связывающих неизвестные $x_j = \alpha_j z_j$ с заданными значениями R_j и $Q(q_j)$, где $q_j = |\mathbf{q}_j|$ — значения дифракционного вектора во всех измеренных точках кривой $Q(q)$.

Другой метод расчета α_j сводится к фурье-преобразованию функции $Q(q)$. Введем в рассмотрение функцию радиального распределения $U(R)$, описывающую отклонение концентрации атома сорта В в какой-либо координационной сфере атома А от концентрации атомов сорта В в этой же координационной сфере при статистическом распределении. Это отклонение

$$\Delta n_j = \int_{R_j-\delta}^{R_j+\delta} U(R) dR. \quad (22)$$

С другой стороны, $\Delta n_j = \alpha_j z_j$. Поэтому

$$\alpha_j z_j = \int_{R_j-\delta}^{R_j+\delta} U(R) dR. \quad (23)$$

В [2, 16] показано, что функцию радиального распределения $U(R)$ можно представить через некоторую произвольную функцию $f(R)$ как $U(R) = (2R/\pi) f(R)$. С учетом этого выражение (23) приобретает вид

$$\alpha_j z_j = \frac{2R_j}{\pi} \int_{R_j-\delta}^{R_j+\delta} f(R) dR. \quad (24)$$

Вычисление параметров ближнего порядка этим методом сводится к следующему: по измеренным значениям $Q(q)$ строится кривая $U(R)$, площадь под которой вблизи значений R_j в соответствии с (24) дает значения $\alpha_j z_j$. Ясно, что кривая $U(R)$ должна иметь максимумы только вблизи R_j . Недостатком метода является то, что невозможно разделить максимумы с близкими значениями радиусов R_j и R_{j+1} соседних координационных сфер и вычислить соответствующие им параметры ближнего порядка α_j и α_{j+1} .

Как уже было отмечено, диффузное рассеяние может быть следствием не только ближнего порядка замещения, но и динамических (тепловых) и статических атомных смещений. Небольшие статические смещения могут быть вызваны присутствием в кристаллической решетке точечных дефектов. В кристаллах, характеризующихся беспорядком замещения, статические атомные смещения возникают из-за различия размеров взаимозамещаемых атомов. Эти смещения приводят к модуляции диффузного рассеяния.

Авторы [19, 20] предложили методику анализа экспериментальных данных по диффузному рассеянию, которая позволяет определить не только параметры ближнего порядка, но и величины статических атомных смещений в различных координационных сферах. В соответствии с (9), (15), (16) и (18) интенсивность диффузного рассеяния включает в себя фон Лауэ I_{DL} и вклады I_{DSRO} и I_{DAD} , обусловленные ближним порядком замещения и атомными смещениями соответственно. Выделить вклады ближнего порядка и статических смещений можно методом Спаркса–Бори [21]. Авторы [19, 20] модифицировали этот метод и применили его к кубическим нестехиометрическим соединениям MX_y . Согласно [19, 20, 22] в соединении MX_y интенсивность I_{DSRO} можно представить как

$$I_{DSRO} = \sum_{hkl} \alpha_{hkl} \cos \pi H_1 h \cos \pi H_2 k \cos \pi H_3 l, \quad (25)$$

где α_{hkl} — параметр ближнего порядка в координационной сфере (hkl) с радиусом $\mathbf{R}_{hkl} = h\mathbf{a}/2 + k\mathbf{b}/2 + l\mathbf{c}/2$ ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ — векторы ГЦК ячейки); H_1, H_2, H_3 — координаты узлов обратной решетки (заметим, что для неметаллической ГЦК подрешетки сумма $(h+k+l) = 2n$, т.е. четное число, а для металлической подрешетки сумма $(h+k+l) = 2n+1$ является нечетным числом). Интенсивность I_{DAD} в [19, 20] выражается как сумма двух слагаемых I_{AD1} и I_{AD2} . Первое слагаемое описывает модуляцию интенсивности диффузного рассеяния, обусловленную статическими размерными атомными смещениями, и равно

$$\begin{aligned} I_{AD1} &= H_1 Q_x(H_1, H_2, H_3) + H_2 Q_x(H_2, H_3, H_1) + \\ &+ H_3 Q_x(H_3, H_1, H_2), \end{aligned} \quad (26)$$

где

$$\begin{aligned} Q_x(H_1, H_2, H_3) &= \sum_{hkl} \gamma_{hkl} \sin \pi H_1 h \sin \pi H_2 k \sin \pi H_3 l; \\ \gamma_{hkl} &= -\pi \left[\frac{y}{1-y} + \alpha_{hkl} \right] \langle u_{X-X}^{hkl} \rangle, \end{aligned}$$

если $(h+k+l)$ — четное число, и $\gamma_{hkl} = -[2\pi/(1-y)] (f_m/f_x) \langle u_{X-M}^{hkl} \rangle$, если $(h+k+l)$ — нечетное; $\langle u^{hkl} \rangle$ — относительное смещение двух узлов, расстояние между которыми равно \mathbf{R}_{hkl} .

Второе слагаемое учитывает рассеяние на тепловых колебаниях атомов и на смещениях, вызванных точечными дефектами; оно равно

$$\begin{aligned} I_{AD2} &= \sum_{hkl} \delta_{hkl} H_1^2 \cos \pi H_1 h \cos \pi H_2 k \cos \pi H_3 l + \dots \\ &\dots + \sum_{hkl} \varepsilon_{hkl} H_1 H_2 \sin \pi H_1 h \sin \pi H_2 k \sin \pi H_3 l + \dots, \end{aligned} \quad (27)$$

где δ_{hkl} , ε_{hkl} — коэффициенты, связанные со смещениями атомов. Второе слагаемое I_{AD2} значительно меньше, чем первое слагаемое I_{AD1} .

В нестехиометрическом соединении $MX_y \square_{1-y}$ параметр ближнего порядка α_{hkl} в координационной сфере (hkl) можно определить через вероятности пар "вакансия \square – атом внедрения X" $P_{X-\square}^{hkl}$ или $P_{\square-X}^{hkl}$ по формулам (1) или (2), которые запишем в виде

$$\alpha_{hkl} = 1 - \frac{P_{\square-X}^{hkl}}{y} \equiv 1 - \frac{P_{X-\square}^{hkl}}{1-y}. \quad (28)$$

Отсюда $P_{\square-X}^{hkl} = y(1 - \alpha_{hkl})$. Поскольку $P_{X-\square}^{hkl} + P_{X-X}^{hkl} = 1$, то $P_{X-X}^{hkl} = 1 - P_{X-\square}^{hkl}$ или, с учетом (28), $P_{X-X}^{hkl} = 1 - (1 - y) \times (1 - \alpha_{hkl}) = y + (1 - y) \alpha_{hkl}$. Смещения $\langle u_{\square-X}^{hkl} \rangle$ и $\langle u_{X-X}^{hkl} \rangle$ связаны с вероятностями $P_{\square-X}^{hkl}$ и P_{X-X}^{hkl} соотношением

$$P_{X-X}^{hkl} \langle u_{X-X}^{hkl} \rangle + P_{\square-X}^{hkl} \langle u_{\square-X}^{hkl} \rangle = 0. \quad (29)$$

Для неметаллической подрешетки соединения MX_y , сумма $(h + k + l)$ есть четное число и

$$\gamma_{hkl} = -\pi \left(\frac{y}{1-y} + \alpha_{hkl} \right) \langle u_{X-X}^{hkl} \rangle,$$

поэтому

$$\langle u_{X-X}^{hkl} \rangle = -\frac{1-y}{\pi[y+(1-y)\alpha_{hkl}]} \gamma_{hkl}.$$

Подставляя в (29) значения $P_{\square-X}^{hkl}$, P_{X-X}^{hkl} и $\langle u_{X-X}^{hkl} \rangle$, можно найти среднеквадратичные статические смещения в неметаллической подрешетке

$$\langle u_{\square-X}^{hkl} \rangle = \frac{1}{2\pi(1-\alpha_{hkl})} \gamma_{hkl}. \quad (30)$$

Вероятности пар "металл M – вакансия \square " и "металл M – атом внедрения X" в нестехиометрическом соединении MX_y равны $P_{M-\square}^{hkl} = 1 - y$ и $P_{M-X}^{hkl} = y$. Вероятности $P_{M-\square}^{hkl}$ и P_{M-X}^{hkl} связаны со среднеквадратичными статическими смещениями в металлической подрешетке $\langle u_{\square-M}^{hkl} \rangle$ и $\langle u_{X-M}^{hkl} \rangle$ соотношением

$$P_{M-X}^{hkl} \langle u_{X-M}^{hkl} \rangle + P_{M-\square}^{hkl} \langle u_{\square-M}^{hkl} \rangle = 0. \quad (31)$$

Поскольку для металлической подрешетки соединения MX_y сумма $h + k + l$ является нечетным числом и

$$\gamma_{hkl} = -\frac{2\pi}{1-y} \frac{f_M}{f_X} \langle u_{X-M}^{hkl} \rangle,$$

то

$$\langle u_{X-M}^{hkl} \rangle = -\frac{1-y}{2\pi} \frac{f_X}{f_M} \gamma_{hkl}.$$

С учетом этого и значений вероятностей $P_{M-\square}^{hkl}$ и P_{M-X}^{hkl} уравнение (31) можно преобразовать и получить выра-

Таблица 1. Параметры ближнего порядка, число атомов углерода n_C и вакансий n_\square в координационных сферах (hkl) карбида $VC_{0,75}$, идеальной упорядоченной фазы V_6C_5 и карбидов $NbC_{0,73}$ и $TiC_{0,76}$

KC* (hkl)	KC** z_{hkl}	VC _{0,75} [23]			V ₆ C ₅ [23]			NbC _{0,73} [19]			TiC _{0,76} [19]		
		α	n_C	n_\square	α	n_C	n_\square	α	n_C	n_\square	α	n_C	n_\square
110	12	-0,178	10,6	1,4	-0,2	12	0	-0,095	9,6	2,4	-0,005	9,2	2,8
200	6	-0,260	5,7	0,3	-0,2	6	0	-0,275	5,6	0,4	-0,080	4,9	1,1
211	24	0,176	14,8	9,2	0,2	16	8	0,051	16,6	7,4	0,013	18,0	6,0
220	12	0,008	8,9	3,1	0	10	2	0,072	8,1	3,9	0,006	9,1	2,9
310	24	0,041	17,3	6,7	0	20	4	0,044	16,7	7,3	-0,003	18,3	5,7
222	8	-0,171	7,0	1,0	-0,2	8	0	-0,030	6,0	2,0	0,025	5,9	2,1
321	48	-0,070	38,5	9,5	-0,1	44	4	-0,020	35,7	12,3	-0,007	36,7	11,3
400	6	0,143	3,8	2,2	0,2	4	2	0,030	4,2	1,8	0,003	4,5	1,5

* KC — координационная сфера (hkl) с радиусом $R_j = (a_{B1}/2)(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$, где a_{B1} — период решетки неупорядоченного карбида MC_y со структурой $B1$; центром координационной сферы является вакансия.

** KC — координационное число сферы (hkl).

жение для определения среднеквадратичных статических смещений в металлической подрешетке соединения MX_y :

$$\langle u_{\square-M}^{hkl} \rangle = \frac{y f_X}{2\pi f_M} \gamma_{hkl}. \quad (32)$$

Рассмотрим далее экспериментальные результаты по ближнему порядку и диффузному рассеянию электронов и нейтронов в нестехиометрических соединениях.

4. Диффузное рассеяние нейтронов и электронов в нестехиометрических соединениях

Опубликовано немало работ по изучению ближнего порядка в нестехиометрических соединениях методами диффузного рассеяния электронов или нейтронов. Авторы [23, 24], используя экспериментальные результаты [25] по интенсивности диффузного рассеяния электронов карбидом ванадия $VC_{0,75}$, провели расчет параметров ближнего порядка α_{hkl} для восьми ближайших координационных сфер (hkl) неметаллической подрешетки. Центром координационных сфер была выбрана вакансия. Для нестехиометрического карбида MC_y число атомов углерода n_C и число вакансий n_\square в j -й сфере с координационным числом z_j составляли

$$n_C = z_j (1 - \alpha_j) y, \quad n_\square = z_j [1 - (1 - \alpha_j) y]. \quad (33)$$

Результаты определения параметров α , а также числа атомов углерода n_C и вакансий n_\square в каждой координационной сфере приведены в табл. 1. Для сравнения эти же величины рассчитаны для упорядоченной фазы V_6C_5 с моноклинной (пр. гр. $C2/m$ или $C2$) или тригональной (пр. гр. $P3_1$) сверхструктурами.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что распределение атомов углерода и вакансий в неметаллической подрешетке карбида $VC_{0,75}$ заметно отличается от статистического. Так, например, в первых двух координационных сферах число вакансий гораздо меньше, чем при случайному распределении. С увеличением радиуса координационной сферы значение α осциллирует, постепенно уменьшаясь по абсолютной величине. Авторы [23, 24] интерпретировали полученные результаты по распределению атомов углерода и вакансий как следствие взаимного отталкивания вакансий и отметили, что

аналогичный ближний порядок должен наблюдаться в карбидах ниобия и тантала. Вывод о подобии ближнего порядка в нестехиометрических монокарбидах переходных металлов V группы сделан также в работе [26]. По мнению авторов [26], невозможно получить абсолютно неупорядоченные (без ближнего порядка) образцы карбида ванадия VC_y с $y > 0,78$.

Изучение ближнего порядка методом диффузного рассеяния нейтронов монокристаллами карбидов $TiC_{0,76}$ и $NbC_{0,73}$ выполнили авторы работы [19]. Распределение интенсивности диффузного рассеяния нейтронов измеряли при температуре 300 К в плоскости (110) обратной решетки в области изменения дифракционного вектора $2 < 2\pi q < 40 \text{ нм}^{-1}$. Перед измерениями монокристаллы $TiC_{0,76}$ и $NbC_{0,73}$ в течение нескольких суток отжигали в вакууме. Полученные картины интенсивности диффузного рассеяния далеки от периодичности, что указывает на смещения атомов из позиций идеальной неискаженной решетки. Используя преобразование Фурье, авторы [19] определили параметры ближнего порядка α в восьми координационных сферах неметаллической подрешетки карбидов $TiC_{0,76}$ и $NbC_{0,73}$ (см. табл. 1). Как видно из данных табл. 1, ближний порядок в карбиде титана значительно слабее, чем в карбиде ниобия, но распределение вакансий обусловлено их взаимным отталкиванием, как в карбиде ванадия VC_y . Согласно [19] в карбиде ниобия корреляции распространяются более чем на девять координационных сфер. Результаты [19] по ближнему порядку в карбиде ниобия качественно согласуются с аналогичными данными [27], полученными при изучении порошков карбида ниобия $NbC_{0,73}$ – $NbC_{0,86}$ методом диффузного рассеяния нейтронов.

Изучение поликристаллических образцов $ZrC_{0,80}$ и $ThC_{0,75}$ методом упругого диффузного рассеяния нейтронов [26] позволило определить корреляции в распределении вакансий в трех координационных сферах (с вакансиею в центре). Согласно [26] сечения упругого диффузного рассеяния нейтронов карбидами циркония $ZrC_{0,80}$ и тория $ThC_{0,75}$ подобны. В карбиде $ThC_{0,75}$ небольшое число вакансий (меньше, чем при статистическом распределении) имеется в первой координационной сфере вакансии, во второй координационной сфере вакансии полностью отсутствуют, а в третьей координационной сфере вакансий больше, чем при статистическом распределении ($\alpha_1 = -0,05$, $\alpha_2 = -0,20$, $\alpha_3 = 0,075$). В спектре карбида $ZrC_{0,80}$ наблюдался также широкий размытый максимум в области отражения $\{1/2 \ 1/2 \ 1/2\}$, являющийся первой сверхструктурной линией в спектре отожженного карбида $ZrC_{0,64}$ (отжиг проводили в течение 100 ч при температуре 1070 К).

Детальное изучение ближнего порядка в монокристаллах $TiC_{0,64}$, $TiC_{0,76}$, $TiN_{0,82}$, $NbC_{0,73}$ и $NbC_{0,83}$ методом упругого диффузного рассеяния нейтронов провели авторы работ [20, 22, 28–32]. Эти исследования явились продолжением и развитием работ [19, 26, 33]. Все монокристаллы были получены с помощью зонной плавки; методика эксперимента подробно описана в [34]. Монокристаллы карбидов титана и ниобия были получены зонной плавкой предварительно спеченных образцов; плавку проводили в атмосфере чистого гелия под давлением 2 МПа (20 атм). Монокристаллы нитрида титана получен зонной плавкой прутка титана при температуре 2870 К в атмосфере азота высокой чистоты; давление

азота составляло 2 МПа (20 атм). Для проведения нейтронографических измерений из полученных образцов вырезали монокристаллические образцы в виде цилиндров длиной и диаметром около 10 мм. При температуре 300 К период элементарной ячейки a_{B1} кубических монокристаллов $TiC_{0,64}$, $TiC_{0,76}$, $TiN_{0,82}$, $NbC_{0,73}$ и $NbC_{0,83}$ составлял 0,4322, 0,4330, 0,4228, 0,4442 и 0,4453 нм соответственно.

Восстановление данных по параметрам ближнего порядка и атомным смещениям из интенсивности диффузного рассеяния — достаточно сложная вычислительная задача, при решении которой могут возникать значительные ошибки. Величины ошибок зависят от числа координационных сфер, учитываемых при минимизации, от размера зоны, выбранной вблизи дифракционного отражения, что влияет на величину интенсивности диффузного рассеяния, от ошибок калибровки. Во избежание этих погрешностей авторы [20, 22, 28–32] провели специальные исследования [22, 30] по оценке статистических вычислительных ошибок. В частности, непосредственная минимизация экспериментальных результатов для вакансии, помещенной в центр (000) координационных сфер, дает величину α_{000} , отличающуюся от теоретического значения, равного 1. Эта систематическая ошибка возникает из-за неопределенности коэффициентов в формуле нормировки для сечения упругого рассеяния $d\sigma/d\Omega$. Исправленные (с учетом, что $\alpha_{000} = 1$) значения параметров ближнего порядка α_{hkl} вычисляли по формуле

$$\alpha_{hkl}^{\text{corrected}} = \frac{1 + (d\sigma/d\Omega)_{\text{inc}}}{\alpha_{000}^{\text{non-corrected}} + (d\sigma/d\Omega)_{\text{inc}}} \alpha_{hkl}^{\text{non-corrected}}, \quad (34)$$

где величина $(d\sigma/d\Omega)_{\text{inc}}$ — некогерентное рассеяние, дающее дополнительный слабый вклад в сечение упругого рассеяния. Для нестехиометрических соединений MX_y величина некогерентного рассеяния в единицах лауз рассчитывается по формуле

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{inc}} = \frac{\sigma_M^{\text{inc}} + y\sigma_X^{\text{inc}} + \sigma_{MX}^{\text{dm}}}{y(1-y)\sigma_X^{\text{coh}}}, \quad (35)$$

где σ^{coh} и σ^{inc} — эффективные сечения когерентного и некогерентного рассеяния, σ^{dm} — сечение многократного диффузного рассеяния (1 лауз = $y(1-y)(f_X)^2$, где f_X — амплитуда когерентного рассеяния нейтронов атомом сорта X). Для $TiC_{0,64}$, $TiC_{0,76}$, $TiN_{0,82}$, $NbC_{0,73}$ и $NbC_{0,83}$ величина $(d\sigma/d\Omega)_{\text{inc}}$ равна 2,56; 3,18; 2,22; 0,27 и 0,37 лауз или 0,26; 0,26; 0,29; 0,02 и 0,02 барн соответственно [20].

В таблице 2 приведены параметры ближнего порядка в неметаллической подрешетке нестехиометрических карбидов титана и ниобия и нитрида титана [20], соответствующие закаленному неупорядоченному состоянию или неупорядоченному состоянию, равновесному при температуре измерения T , которая немного больше, чем температура перехода порядок–беспорядок T_{trans} в этих соединениях. Для сравнения в этой же таблице даны параметры ближнего порядка в ромбической (пр. гр. C222₁) сверхструктуре M_3X_2 и сверхструктурах типа M_6X_5 . На рисунке 2 показано, как изменяются параметры ближнего порядка в карбиде $NbC_{0,73}$ при увеличении радиуса $r = (a_{B1}/2)(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ координационной сферы (hkl).

Результаты, приведенные в табл. 2, позволяют сделать следующие выводы:

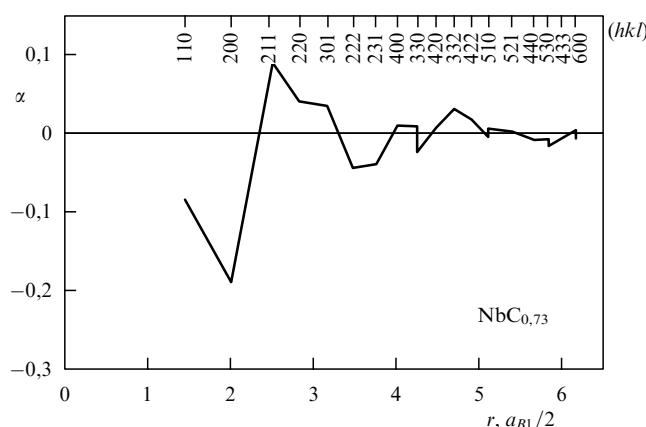
Таблица 2. Параметры ближнего порядка α_{hkl} в неметаллической подрешетке карбидов $\text{TiC}_{0,64}$, $\text{TiC}_{0,76}$, $\text{NbC}_{0,73}$, $\text{NbC}_{0,83}$ и нитрида $\text{TiN}_{0,82}$ [20]

KC*	M ₃ X ₂ (пр. гр. C222 ₁)	TiC _{0,64} 1170 K**	TiC _{0,76} 1170 K**	NbC _{0,73}		NbC _{0,83} 1470 K**	M ₆ X ₅
				Закалка***	1470 K**		
000	1	1,000	0,934	1,000	1,000	1,000	1
110	-1/8	-0,055	-0,047	-0,085	-0,087	-0,063	-1/5
200	-1/2	-0,276	-0,122	-0,190	-0,196	-0,166	-1/5
211	1/8	0,037	0,035	0,088	0,072	0,094	1/5
220	1/4	0,088	0,018	0,039	0,018	0,005	0
310	1/8	0,021	-0,003	0,035	0,029	0,026	0
222	-1/8	-0,039	0,008	-0,044	-0,029	-0,019	-1/5
321	-3/16	-0,019	-0,001	-0,038	-0,024	-0,030	-1/10
400	0	0,072	0,009	0,010	0,010	0,009	1/5
330	0	0,001	0,010	0,009	-0,003	0,005	2/15
411	0	-0,014	-0,007	-0,022	-0,028	-0,035	2/15
420	0	-0,029	0,010	0,008	0,001	-0,001	-1/5
332	1/4	0,010	-0,002	0,031	0,006	0,002	0
422	0	0,016	-0,001	0,018	0,013	0,005	2/5
510	0	-0,010	-0,002	-0,002	-0,001	-0,011	-1/15
431	0	0,006	-0,003	0,007	0,002	-0,002	-1/15
521	1/8	0,009	0,000	0,003	0,000	0,000	0

KC*	M ₃ X ₂ (пр. гр. C222 ₁)	TiN _{0,82}				M ₆ X ₅
		Закалка***	970 K**	1070 K**	1170 K**	
000	1	1,000	1,000	1,000	1,000	1
110	-1/8	-0,107	-0,101	-0,096	-0,091	-1/5
200	-1/2	-0,114	-0,114	-0,102	-0,096	-1/5
211	1/8	0,036	0,045	0,040	0,034	1/5
220	1/4	-0,002	0,018	0,013	0,013	0
310	1/8	0,004	0,019	0,016	0,014	0
222	-1/8	-0,041	-0,028	-0,023	-0,018	-1/5
321	-3/16	-0,025	-0,018	-0,015	-0,013	-1/10
400	0	-0,002	0,003	0,000	-0,005	1/5
330	0	0,012	-0,002	0,000	0,003	2/15
411	0	-0,019	-0,010	-0,008	-0,005	2/15
420	0	-0,005	0,003	0,004	0,004	-1/5
332	1/4	0,002	0,013	0,010	0,008	0
422	0	0,004	0,010	0,008	0,005	2/5
510	0	-0,005	-0,001	-0,001	-0,002	-1/15
431	0	-0,001	0,004	0,003	0,002	-1/15
521	1/8	-0,003	0,000	-0,001	-0,001	0

* KC — координационная сфера (hkl) .** Измерения выполнены на неупорядоченных образцах при указанной температуре T , которая немного больше температуры перехода беспорядок — порядок T_{trans} в этих соединениях.

*** Измерения выполнены при температуре 300 К на закаленных неупорядоченных образцах.

**Рис. 2.** Параметры ближнего порядка α_{hkl} в неупорядоченном карбиде $\text{NbC}_{0,73}$ [22]: $r = (a_{B1}/2)(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ — радиус координационной сферы (hkl) .

— в карбиде титана рост концентрации вакансий сопровождается распространением корреляций на большее число координационных сфер: в карбиде $\text{TiC}_{0,76}$ ближний порядок практически полностью отсутствует уже в четвертой и последующих координационных сферах, а в карбиде $\text{TiC}_{0,64}$ корреляции имеются вплоть до восьмой координационной сфере (400);

— во всех изученных образцах параметры ближнего порядка в первой (110) и второй (200) координационных сферах отрицательны, а в третьей (211) координационной сфере положительны. Параметры α_{110} , α_{200} и α_{211} карбидов $\text{TiC}_{0,76}$, $\text{NbC}_{0,73}$, $\text{NbC}_{0,83}$ и нитрида $\text{TiN}_{0,82}$ по знаку и относительной величине в наибольшей степени соответствуют сверхструктуре M_6X_5 ; для карбida $\text{TiC}_{0,64}$ те же параметры наиболее близки ромбической (пр. гр. C222₁) сверхструктуре типа M_3X_2 ;

— как видно из результатов по нитриду $\text{TiN}_{0,82}$, с увеличением температуры все параметры ближнего порядка уменьшаются по абсолютной величине.

Таблица 3. Коэффициенты γ_{hkl} и среднеквадратичные статические смещения $\langle u_{\square-M}^{hkl} \rangle$ и $\langle u_{\square-X}^{hkl} \rangle$ металлических и неметаллических атомов в карбидах TiC_{0,64}, TiC_{0,76}, NbC_{0,73}, NbC_{0,83} и нитриде TiN_{0,82} [20]; смещения $\langle u^{hkl} \rangle$ приведены в единицах $a_{B1} \times 10^{-4}/2$

Координатная сфера (hkl)	Пара □ – М или □ – X	TiC _{0,64} $a_{B1} = 0,4332$ нм, 1170 K*		TiC _{0,76} $a_{B1} = 0,4330$ нм, 1170 K*		NbC _{0,73} $a_{B1} = 0,4442$ нм			
		γ_{hkl}	$\langle u^{hkl} \rangle$	γ_{hkl}	$\langle u^{hkl} \rangle$	Закалка**		1470 K*	
						γ_{hkl}	$\langle u^{hkl} \rangle$	γ_{hkl}	$\langle u^{hkl} \rangle$
100	□ – M	-0,127	253	-0,098	232	0,146	159	0,151	164
110	□ – X	-0,030	-45	-0,025	-38	-0,005	-7	0,001	1
111	□ – M	0,024	-48	0,017	-40	-0,047	-51	-0,063	-69
200	□ – X	0,034	42	-0,009	-13	-0,045	-60	-0,021	-28
102	□ – M	0,026	-52	0,004	-9	-0,007	-8	-0,005	-5
201	□ – M	0,004	-8	0	0	-0,015	-16	-0,022	-24
112	□ – X	0,008	13	0,006	10	0,002	3	0,002	3
211	□ – X	-0,002	-3	-0,002	-3	0,008	14	0,008	14
220	□ – X	-0,011	-19	0,001	2	0,008	13	0,012	19
122	□ – M	-0,007	14	0,004	-9	0,010	11	0,009	10
212	□ – M	0	0	0,002	-5	0,009	10	-0,003	-3
300	□ – M	0,028	-56	0,020	-47	-0,037	-40	-0,068	-74
103	□ – X	0,006	10	0,002	3	0,007	12	0,006	10
310	□ – X	0,003	5	0,002	3	0,010	16	0,013	21

Координатная сфера (hkl)	Пара □ – M или □ – X	NbC _{0,83} $a_{B1} = 0,4453$ нм, 1470 K*		TiN _{0,82} $a_{B1} = 0,4228$ нм					
		γ_{hkl}	$\langle u^{hkl} \rangle$	Закалка**		970 K*		1170 K*	
				γ_{hkl}	$\langle u^{hkl} \rangle$	γ_{hkl}	$\langle u^{hkl} \rangle$	γ_{hkl}	$\langle u^{hkl} \rangle$
100	□ – M	0,206	255	-0,049	177	-0,057	206	-0,051	184
110	□ – X	0,005	7	-0,015	-22	-0,025	-36	-0,027	-39
111	□ – M	-0,068	-84	0,021	-76	0,023	-83	0,024	-87
200	□ – X	-0,028	-38	0,016	23	0,022	31	0,022	32
102	□ – M	0,011	14	0,008	-29	0,011	-40	0,013	-47
201	□ – M	-0,020	-25	0,005	-18	-0,007	25	-0,009	32
112	□ – X	-0,004	-7	0,001	2	0,001	2	-0,002	-3
211	□ – X	0,001	2	-0,007	-12	0,007	12	0,008	13
220	□ – X	0,001	2	-0,003	-5	0,004	6	0,002	3
122	□ – M	0,010	12	-0,001	4	0	0	0,003	-11
212	□ – M	0,008	10	-0,001	4	-0,005	18	-0,003	11
300	□ – M	-0,061	-75	0,007	-25	-0,005	18	-0,005	18
103	□ – X	0,010	16	-0,002	-3	0,002	3	0,002	3
310	□ – X	-0,002	-3	0	0	0,008	13	0,009	15

* Нейтронография измерена на неупорядоченных образцах при указанной температуре T .

** Нейтронография измерена при 300 К на закаленных неупорядоченных образцах.

Исследования [20, 22, 28–32] упругого диффузного рассеяния нейтронов показали, что в ближайших координационных сферах заметный близкий порядок сохраняется даже при температуре, которая на 200–300 К выше, чем температура перехода порядок–беспорядок. Из этого ясно, что роль близкодействующих взаимодействий в нестехиометрических соединениях очень велика. Однако нельзя утверждать, что близкий порядок в сильно нестехиометрических соединениях обусловлен исключительно отталкиванием вакансий. Такой тип близкого порядка преобладает в нестехиометрических соединениях MX_y с относительным содержанием структурных вакансий $1 - y \leq 0,3$. При более высоком содержании вакансий (например, в карбиде титана TiC_{0,5}–TiC_{0,7}) последние в принципе не могут быть изолированы одна от другой. В этом случае, по-видимому, формируется близкий порядок, связанный с кластеризацией вакансий в группы из двух, трех и более

вакансий и таким взаимным расположением вакансационных кластеров, которое обеспечивает их наибольшее удаление друг от друга.

Величины коэффициентов γ_{hkl} и статических смещений $\langle u_{\square-M}^{hkl} \rangle$ и $\langle u_{\square-X}^{hkl} \rangle$, определенных в работах [20, 28–32], приведены в табл. 3. При расчете смещений металлических атомов $\langle u_{\square-M}^{hkl} \rangle$ по формуле (32) были использованы следующие амплитуды рассеяния нейтронов f_M и f_X : $f_{Ti} = -0,34 \times 10^{-12}$ см, $f_{Nb} = 0,71 \times 10^{-12}$ см, $f_C = 0,665 \times 10^{-12}$ см и $f_N = 0,94 \times 10^{-12}$ см. Величины смещений $\langle u_{\square-M}^{hkl} \rangle$ и $\langle u_{\square-X}^{hkl} \rangle$ в табл. 3 даны в единицах $a_{B1} \times 10^{-4}/2$, где a_{B1} — период кристаллической решетки рассматриваемых нестехиометрических соединений со структурой $B1$. Положительные значения смещений означают, что атом удаляется от вакансии, а отрицательные, — что атом приближается к вакансии.

Как следует из представленных в табл. 3 результатов, в изученных карбидах TiC_{0,64}, TiC_{0,76}, NbC_{0,73}, NbC_{0,83} и

нитриде $TiN_{0,82}$ ближайшие к вакансии атомы металла смещаются от нее, а атомы металла из следующей координационной сферы смещаются к вакансии.

Метод электронной микроскопии и электронной дифракции применялся для изучения ближнего и дальнего порядка в неметаллической подрешетке карбидных твердых растворов $Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,21}$, $Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,55}$, $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,21}$ и $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,55}$ [35]. Образцы твердых растворов были получены методом дуговой плавки с последующей закалкой из расплава и содержали две фазы: β -фазу (ОЦК твердый раствор углерода в сплаве β -(Ti, V)) и кубическую δ -фазу (нестехиометрический карбид титана TiC_y с малой примесью ванадия). Образцы $Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,21}$, $Ti_{0,95}V_{0,05}C_{0,55}$, $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,21}$ и $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,55}$ содержали 52,0; 97,2; 51,2 и 88,0 мол.% δ -фазы, имеющей состав $Ti_{0,997}V_{0,003}C_{0,493}$, $Ti_{0,985}V_{0,015}C_{0,570}$, $Ti_{0,991}V_{0,009}C_{0,519}$ и $Ti_{0,918}V_{0,082}C_{0,679}$ соответственно. Выделения δ -фазы представляли собой дендриты размером до 10 мкм, окруженные матрицей сплава β -(Ti, V). Исследование дифракции электронов на участках, содержащих только δ -фазу, обнаружило дополнительное периодическое диффузное рассеяние и дополнительные дифракционные отражения, не принадлежащие δ -фазе. Оба наблюдаемых эффекта были связаны с образованием в кубическом карбиде TiC_y дальнего порядка. Все дополнительные дифракционные отражения были сверхструктурными и соответствовали дифракционному вектору $\{1/2 \ 1/2 \ 1/2\}$. Это указывает на образование в карбиде титана упорядоченной фазы типа Ti_2C . Малый размер доменов упорядоченной фазы не позволил установить, какую пространственную группу ($R\bar{3}m$ или $Fd\bar{3}m$) она имеет.

Анализ интенсивности диффузного рассеяния позволил авторам [35] определить параметры ближнего порядка в восьми координационных сферах неметаллической подрешетки кубической карбидной фазы (табл. 4). Измеренные параметры ближнего порядка α_{hkl} хорошо коррелируют с теоретическими значениями α , рассчитанными для идеальной упорядоченной фазы Ti_2C . Знак

Таблица 4. Параметры ближнего порядка α_{hkl} для упорядоченной фазы типа Ti_2C , образующейся в кубических карбидах $Ti_{0,997}V_{0,003}C_{0,49}$, $Ti_{0,991}V_{0,009}C_{0,52}$ и $Ti_{0,985}V_{0,015}C_{0,57}$ [35]

Координационная сфера (hkl)	α_{exper}	α^*	α^{**}	α_{theor}
110	-0,183	-0,139	-0,117	0
200	-0,254	-0,147	-0,216	-1
211	0,189	0,083	0,070	0
220	-0,026	-0,009	0,046	1
310	0,050	0,013	0,011	0
222	-0,128	-0,025	0,052	-1
321	-0,089	-0,013	-0,011	0
400	0,171	0,019	0,034	1

Примечания. α_{exper} — экспериментальные значения параметров ближнего порядка.

α^* — параметры ближнего порядка, исправленные с учетом ширин отражений (согласно [35] параметры корреляционного ближнего порядка).

α^{**} — параметры ближнего порядка, исправленные с учетом неравномерного распределения интенсивности отражения (согласно [35] параметры α^{**} одновременно включают в себя корреляционный и сверхструктурный ближний порядок).

α_{theor} — теоретические параметры ближнего порядка для идеальной упорядоченной фазы Ti_2C (пр. гр. $R\bar{3}m$ или $Fd\bar{3}m$).

параметров α указывает, что в первой и второй координационных сферах неметаллической подрешетки наблюдаются преимущественно пары $C-\square$, а в третьей координационной сфере — пары $C-C$ и $\square-\square$. Введение поправок на ширину размытых дифракционных отражений и на неравномерное распределение интенсивности этих отражений позволило существенно уточнить найденные значения параметров ближнего порядка. Для объяснения полученных результатов в работе [35] использованы представления о сверхструктурном и корреляционном ближнем порядке, предложенные в [36, 37]. По мнению авторов [35], параметры ближнего порядка α^* , полученные с учетом поправки на ширину отражений, характеризуют только корреляционный ближний порядок, а параметры α^{**} , рассчитанные с учетом поправки на неоднородное распределение интенсивности, включают сверхструктурную и корреляционную составляющие одновременно. Следует заметить, что сверхструктурный параметр α_{000} для кубической и тригональной упорядоченных фаз Ti_2C тождественно равен 0, а по данным [35] параметр α_{000} без поправок (α_{exper}) и с поправками (α^* , α^{**}) отрицателен. Можно предположить, что эти расхождения обусловлены неучтеными в [35] факторами, связанными с рассеянием на атомах ванадия, который присутствовал в изученных дифракционных областях, а также со статическими смещениями атомов.

Метод диффузного рассеяния электронов был применен для изучения ближнего порядка в низших гексагональных карбидах ванадия V_2C_y и ниobia Nb_2C_y [38]. Исследование показало, что ближний и дальний порядки в этих карбидах связаны с распределением атомов углерода и структурных вакансий в регулярные ряды $C-\square-C-\square-\dots$, параллельные оси c . Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин интенсивности диффузного рассеяния позволило авторам [38] установить возможные типы порядка в карбидах V_2C и Nb_2C .

Исследование дифракции электронов в кубическом монооксиде титана TiO_y ($1,00 \leq y \leq 1,25$) [39] также обнаружило диффузное рассеяние, однако каких-либо количественных характеристик ближнего порядка в статье не приводится. Измерения диффузного рассеяния рентгеновского излучения монокристаллическим образом неупорядоченного монооксида титана $TiO_{0,997}$ при температуре 1323 К [40] показали, что имеется тенденция к ближайшему окружению атомов титана вакансиями как металлической, так и кислородной подрешеток. Это следует из отрицательного знака параметров ближнего порядка $\alpha_{Ti-\square}$ и $\alpha_{Ti-\blacksquare}$ в ближайших координационных сферах, образованных вокруг атомов титана узлами кислородной и титановой подрешеток соответственно (\square , \blacksquare — вакансии неметаллической и металлической подрешеток). Согласно [40] ближний порядок в $TiO_{0,997}$ соответствует распределению атомов, характерному для упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 .

5. Ближний порядок в карбидных твердых растворах

Метод диффузного рассеяния рентгеновского излучения неоднократно использовался для изучения ближнего порядка в металлической подрешетке твердых растворов, образованных карбидами переходных металлов. По мнению авторов [17], наиболее существенными резуль-

татами изучения ближнего порядка в твердых растворах $M^{(I)}C - M^{(II)}C$ являются установление самого факта существования нехаотического распределения атомов металлов по узлам металлической подрешетки и обнаружение влияния углерода на корреляции в расположении металлических атомов.

Впервые локальное распределение атомов в металлической подрешетке твердых растворов $NbC - TaC$ и $ZrC - HfC$ эквимолярного состава было зафиксировано в работах [41–43]. Отсутствие вакансий в подрешетке углерода и близость атомных радиусов замещаемых металлов (Nb и Ta , Zr и Hf) позволяют предположить, что в решетке этих твердых растворов статические искажения отсутствуют. Параметры ближнего порядка для трех ближайших координационных сфер металлической подрешетки определяли из интенсивности диффузного рассеяния $I_D = I_{DL} + I_{DSRO}$ (интенсивности I_{DL} и I_{DSRO} описывали уравнениями (16) и (20), в которых атомами А и В полагались взаимозамещаемые металлические атомы). Параметры ближнего порядка в первой и второй координационных сферах оказались положительными, причем величины α_1 и α_2 возрастили с понижением температуры закалки или отжига (табл. 5). Положительные величины α_1 и α_2 свидетельствуют о том, что в исследованных твердых растворах в первой и второй координационных сферах атома металла выбранного сорта содержание атомов металла этого же сорта больше, чем при статистическом распределении. Иначе говоря, в металлической подрешетке твердых растворов $NbC - TaC$ и $ZrC - HfC$ имеется ближний порядок типа ближнего расслоения. Ближнее расслоение наблюдается также в металлических сплавах $Nb - Ta$ [44]. Параметр

ближнего порядка α_3 для третьей координационной сферы отрицателен по знаку и близок к нулю, поэтому можно считать, что корреляции в расположении атомов металлической подрешетки распространяются лишь на две ближайшие координационные сферы. Дополнительный отжиг образцов при пониженной температуре и введение в твердый раствор 1 мол.% WC привели к увеличению корреляций во взаимном расположении металлических атомов.

В работах [45, 46] изучено диффузное рассеяние рентгеновских лучей твердыми растворами $Ti_{0,5}Nb_{0,5}C$, $Ti_{0,5}Ta_{0,5}C$, $Ti_{0,5}W_{0,5}C$, $V_{0,5}Nb_{0,5}C$, $V_{0,5}W_{0,5}C$ и металлическими сплавами $Ti_{0,5}Ta_{0,5}$, $V_{0,64}Nb_{0,36}$ и $V_{0,65}W_{0,35}$. Параметр ближнего порядка α_1 для сплавов $Ti_{0,5}Ta_{0,5}$ оказался положительным, а для сплавов $V_{0,64}Nb_{0,36}$ и $V_{0,65}W_{0,35}$ — отрицательным. Для карбидных твердых растворов $Ti_{0,5}Nb_{0,5}C$, $Ti_{0,5}Ta_{0,5}C$, $Ti_{0,5}W_{0,5}C$, $V_{0,5}Nb_{0,5}C$ параметр α_1 отрицателен, а в твердом растворе $V_{0,5}W_{0,5}C$ $\alpha_1 > 0$. В карбидных твердых растворах $Ti_{0,5}Nb_{0,5}C$, $Ti_{0,5}Ta_{0,5}C$, $V_{0,5}W_{0,5}C$ знак параметра α_1 меняется на противоположный в сравнении со сплавами $Nb_x Ti_{1-x}$ [47], $Ti_{0,5}Ta_{0,5}$ и $V_{0,65}W_{0,35}$.

Ближний порядок в твердых растворах $TiC - WC$ был изучен авторами [48–50]. Измерения диффузного рассеяния рентгеновского излучения проводили на образцах разного состава, подвергнутых разнообразным термообработкам (спекание при разных температурах, закалка, охлаждение с печью и т. д.). Согласно полученным результатам во всех образцах твердых растворов $TiC - WC$ с комплектной (без вакансий) подрешеткой углерода наблюдается заметный ближний порядок в первой координационной сфере ($\alpha_1 < 0$), а для второй и

Таблица 5. Параметры ближнего порядка α_1 , α_2 и α_3 в первой, второй и третьей координационных сферах металлической подрешетки карбидных твердых растворов и сплавов

Состав	Термообработка	α_1	α_2	α_3	Литература
$Nb_{0,5}Ta_{0,5}C$	Отжиг, 2000 К	0,058	0,025	0	[41]
$Nb_{0,5}Ta_{0,5}C$	Отжиг, 1800 К	0,089	0,049	0	[41]
$Nb_{0,5}Ta_{0,5}C$	Отжиг, 1500 К	0,120	0,071	0	[41]
$Nb_{0,5}Ta_{0,5}C + 1$ мол.% WC	Отжиг, 1800 К	0,11	0,10	0,02	[43]
$Nb_{0,5}Ta_{0,5}C + 1$ мол.% WC	Отжиг, 1500 К	0,14	0,13	0,04	[43]
$Nb_{0,5}Ta_{0,5}$	Закалка, 1600 К	0,13	0,09	0,02	[44]
$Nb_{0,5}Ta_{0,5}$	Отжиг, 1400 К	0,16	0,08	-0,04	[44]
$Zr_{0,5}Hf_{0,5}C$	Закалка, 2200 К	0,06	0	0	[42]
$Zr_{0,5}Hf_{0,5}C$	Закалка, 1800 К	0,09	0	0	[42]
$Nb_{0,5}Ti_{0,5}C$	Закалка, 2200 К	-0,06	—	—	[17, 45, 46]
$Nb_{0,75}Ti_{0,25}$	Закалка, 1500 К	0,066	0,103	—	[47]
$Nb_{0,5}Ti_{0,5}$	Закалка, 1500 К	0,063	0,047	—	[47]
$Nb_{0,25}Ti_{0,75}$	Закалка, 1500 К	0,091	0,017	—	[47]
$Ti_{0,5}Ta_{0,5}C$	Закалка, 2200 К	-0,06	—	—	[17, 45, 46]
$Ti_{0,5}Ta_{0,5}$	Закалка, 1500 К	0,19	—	—	[17, 45, 46]
$Ti_{0,5}Zr_{0,5}C$	Закалка	0,07	—	—	[17]
$Ti_{0,6}Hf_{0,4}C$	Закалка	0,03	—	—	[17]
$V_{0,5}Nb_{0,5}C$	Закалка, 2100 К	-0,01	—	—	[17, 45, 46]
$V_{0,64}Nb_{0,36}$	Закалка	-0,23	—	—	[17, 45, 46]
$V_{0,5}W_{0,5}C$	Закалка, 2100 К	0,03	—	—	[17, 45, 46]
$V_{0,65}W_{0,35}$	Закалка	-0,10	—	—	[17, 45, 46]
$Ti_{0,5}W_{0,5}C$	Закалка, 2200 К	-0,06	—	—	[17, 45, 46]
$Ti_{0,61}W_{0,39}C_{0,98}$	Закалка, 2400 К	-0,09	0,03	0	[48]
$Ti_{0,77}W_{0,23}C_{0,98}$	Закалка, 2400 К	-0,07	0	0	[48]
$Ti_{0,84}W_{0,16}C_{0,98}$	Закалка, 2400 К	-0,06	0,02	0,01	[48]
$Ti_{0,91}W_{0,09}C_{0,98}$	Закалка, 2400 К	-0,06	-0,02	-0,02	[48]
$Ti_{0,58}W_{0,42}C_{0,94}$	Закалка, 2400 К	-0,06	0,04	0	[48]
$Ti_{0,58}W_{0,42}C_{0,86}$	Закалка, 2400 К	0,05	0,16	0,04	[48]
$Ti_{0,59}W_{0,41}C_{0,78}$	Закалка, 2400 К	0,07	0,15	0,03	[48]

третьей координационных сфер параметры α_2 и α_3 близки к нулю (табл. 5). Это означает, что корреляции в расположении атомов титана и вольфрама существуют на небольших расстояниях в пределах одной-трех координационных сфер. Во всех случаях дополнительный отжиг образцов при пониженной температуре приводил к увеличению параметров ближнего порядка. Состояние с распределением атомов металла, близким к статистическому, не было зафиксировано.

Увеличение содержания вольфрама в твердых растворах TiC–WC сопровождается ростом степени ближнего порядка в первой координационной сфере. Очень заметно на распределение атомов металла влияет содержание углерода. При отклонении от стехиометрического содержания углерода параметры ближнего порядка во всех трех координационных сферах становятся положительными (см. табл. 5). Вместе с тем особенности диффузного рассеяния рентгеновского излучения нестехиометрическими твердыми растворами $Ti_xW_{1-x}C_y$ привели авторов [48] к мысли о наличии в структуре твердого раствора двух типов ближнего порядка — с $\alpha_1 < 0$ и $\alpha_1 > 0$. В связи с этим авторы [48] предположили, что в нестехиометрическом твердом растворе $Ti_xW_{1-x}C_y$ наряду с образованием сегрегаций атомов одного сорта сохраняются области ближнего порядка со структурой, типичной для стехиометрического твердого раствора.

6. Диффузное рассеяние и кластерная модель ближнего порядка замещения

Преимущественное окружение атомов данного сорта атомами вполне определенного сорта в неупорядоченном твердом растворе является ближним порядком. В дифракционном эксперименте наличие ближнего порядка приводит к появлению трехмерных областей интенсивности диффузного рассеяния в обратном пространстве. В общем случае максимумы интенсивности располагаются в строго определенных кристаллографических позициях. Например, в ГЦК твердых растворах эти максимумы расположены в областях обратного пространства с координатами типа $(1\ 0\ 0)$, $(1/2\ 1/2\ 1/2)$, $(1\ 1/2\ 0)$ и т.д. [51].

По мере перехода в упорядоченное состояние интенсивность диффузного рассеяния постепенно концентрируется в позициях, соответствующих сверхструктурным отражениям. Состояние кристалла при температуре, которая немного выше температуры перехода беспорядок–порядок, т.е. состояние, когда в расположении атомов имеется ближний порядок, но дальний порядок еще не возник, рассматривается как переходное [23, 25, 51–55]. Переходное состояние характеризуется наличием на дифракционной картине хорошо определенных контуров диффузной интенсивности. Такое состояние упорядочивающегося твердого раствора или нестехиометрического соединения можно описать с помощью кластерной модели [51], развитой в работах [52–55]. Впервые эта модель была предложена авторами [56] для объяснения распределения интенсивности диффузного рассеяния в соединении $LiFeO_2$ с ближним порядком замещения. Позднее [23] эту модель успешно применили для анализа ближнего порядка замещения в упорядочивающихся нестехиометрических карбидах и нитридах MX_y . В работе [57] модель [51] была применена для оценки соотношения между параметрами ближнего

порядка в двух ближайших координационных сферах ГЦК твердого раствора $A_{0.5}B_{0.5}$.

6.1. Контуры диффузной интенсивности в кластерной модели

Согласно [53] геометрическое место $f(\mathbf{g})$ контуров диффузной интенсивности коррелирует с существованием в кристалле сравнительно небольших полиздрических кластеров определенного типа, имеющих одну или несколько конфигураций. Под типом кластера понимается число узлов решетки, входящих в кластер, и их пространственное расположение. Конфигурация кластера определяется тем, сколько атомов разного сорта A и B в случае твердого раствора A_yB_{1-y} или атомов внедрения X и вакансий \square в случае нестехиометрического соединения MX_y ($MX_y\square_{1-y}$) и в каком порядке друг относительно друга размещено на узлах кластера. В общем случае тип кластера и его конфигурация определяются симметрией кристаллической решетки и составом у упорядочивающегося кристалла. По мере упорядочения, т.е. перехода из неупорядоченного в упорядоченное состояние, происходит перераспределение атомов по узлам решетки и некоторые из возможных типов и конфигураций кластеров становятся преобладающими. В результате интенсивность диффузного рассеяния в некоторых местах трехмерной обратной решетки усиливается таким образом, что на дифракционной картине появляются контуры диффузной интенсивности (плоские сечения трехмерного распределения диффузной интенсивности). На окончательной стадии упорядочения вся интенсивность диффузного рассеяния концентрируется в сверхструктурных отражениях. Если в упорядоченном кристалле имеются кластеры нескольких типов или конфигураций, то в этом случае позиции сверхструктурных отражений совпадают с местами взаимного пересечения областей диффузного рассеяния, связанных с разными кластерами.

Пусть

$$f(\mathbf{g}) = 0, \quad (36)$$

где \mathbf{g} — вектор обратной решетки, есть уравнение, которое описывает геометрическое положение контуров области диффузного рассеяния в обратной решетке. Поскольку интенсивность диффузного рассеяния должна обладать трансляционной симметрией обратной решетки, то уравнение (36) можно представить как сумму Фурье

$$f(\mathbf{g}) = \sum_k \omega_k \exp(-i2\pi\mathbf{gr}_k) = 0, \quad (37)$$

где \mathbf{r}_k — векторы решетки и ω_k — коэффициенты Фурье. Если интенсивность диффузного рассеяния локализована внутри контура, описываемого уравнением (36), то $f(\mathbf{g})$ связана с амплитудой $F_D(\mathbf{g})$ диффузного рассеяния тождеством

$$f(\mathbf{g}) F_D(\mathbf{g}) \equiv 0, \quad (38)$$

которое означает, что амплитуда и интенсивность $I_D(\mathbf{g}) = |F_D(\mathbf{g})|^2$ диффузного рассеяния могут отличаться от нуля только вдоль контура, определяемого уравнением (36). Согласно [54, 55] для бинарного твер-

дого раствора A_yB_{1-y} амплитуду диффузного рассеяния можно представить как

$$F_D(\mathbf{g}) = [f_A(\mathbf{g}) - f_B(\mathbf{g})] \sum_j \sigma_j \exp(i2\pi\mathbf{gr}_j), \quad (39)$$

где σ_j — скалярный оператор заполнения ($\sigma_j = -(1-y)$, если узел j занят атомом сорта A, и $\sigma_j = y$, если узел j занят атомом сорта B). С учетом тождества (38) и явного вида амплитуды $F_D(\mathbf{g})$ (39) для всех узлов j можно получить систему однородных линейных уравнений

$$\sum_k \omega_k \sigma_{j+k} = 0. \quad (40)$$

Соотношение вида (40) описывает строение кластера, положение узлов которого задается векторами $\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_k$, где $k = 0, 1, 2, \dots$. В идеальном случае оно справедливо для всех полизидрических кластеров, определяемых векторами \mathbf{r}_k . Наиболее простая интерпретация кластерного соотношения соответствует случаю, когда в (40) все коэффициенты $\omega_k = 1$ и $\sum_k \sigma_{j+k} = 0$. Это означает, что все рассматриваемые кластеры должны иметь одинаковый состав, совпадающий со средним составом кристалла. Однако в действительности кластерное соотношение (40) несколько отличается от нуля, так как в реальной структуре оно, будучи выполнено для некоторого произвольно выбранного кластера, окажется невыполнимым для соседнего кластера. Наименьшие отклонения от нуля дают кластеры, вероятность существования которых в рассматриваемой структуре наиболее велика и именно для них интенсивность диффузного рассеяния будет локализована в геометрической области, определяемой выражением (36). Из отмеченного ясно, что кластерная модель [51–55] не может полностью описать упорядоченное состояние.

Реальное использование приближенной кластерной модели переходного состояния сводится, как правило, к моделированию поверхности диффузной интенсивности тем или иным кластером, расчету формы сечений модельной поверхности различными плоскостями и сравнению полученных сечений с экспериментально наблюдаемыми дифракционными картинами, на которых присутствуют максимумы распределения диффузной интенсивности. При моделировании поверхности диффузного рассеяния кластером,ключающим n узлов, функция $f(\mathbf{g})$ определяется как экспоненциальная сумма по всем узлам кластера:

$$f(\mathbf{g}) = \sum_{j=1}^n \exp[i2\pi(h_j + k_j + l_j)] = 0. \quad (41)$$

В качестве естественных кластеров, которые соответствуют геометрии ГЦК решетки и позволяют моделировать контуры диффузной интенсивности для соединений с упорядочивающейся ГЦК решеткой, можно использовать тетраэдр из четырех узлов, октаэдр из шести узлов и куб из восьми узлов (рис. 3).

Рассмотрим сначала моделирование диффузного рассеяния октаэдрическим кластером. Узлы октаэдра имеют координаты $(h/2, 0, l/2)$, $(h/2, k/2, 0)$, $(0, k/2, l/2)$, $(h/2, k/l/2)$, $(h/2, k/2, l)$ и $(h, k/2, l/2)$. В соответствии с (41) и координатами узлов октаэдра получим экспоненциальную форму уравнения, описывающую контур области

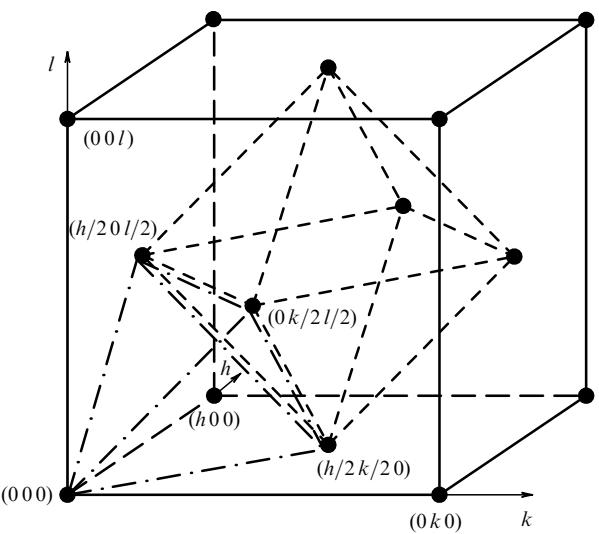


Рис. 3. Типы кластеров в ГЦК решетке, используемых для описания поверхности: тетраэдр из четырех узлов (штрихпунктирная линия), октаэдр из шести узлов (штриховая линия) и куб из восьми узлов (сплошная линия).

диффузного рассеяния для октаэдрического кластера:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{g}) = & \exp[i\pi(h+l)] + \exp[i\pi(h+k)] + \\ & + \exp[i\pi(k+l)] + \exp[i\pi(h+2k+l)] + \\ & + \exp[i\pi(h+k+2l)] + \exp[i\pi(2h+k+l)] = 0. \end{aligned} \quad (42)$$

Переходя к тригонометрической форме записи, после стандартных преобразований уравнение (42) можно представить в окончательном виде

$$\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l = 0. \quad (43)$$

Узлы кубического кластера имеют координаты $(0,0,0)$, $(h,0,0)$, $(0,k,0)$, $(0,0,l)$, $(hk,0,0)$, $(0,hk,0)$, $(0,0,hk)$ и $(hkh,0,0)$ (см. рис. 3). Для этих узлов функция (41) равна $f(\mathbf{g}) = \cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l$, а уравнение, описывающее поверхность области диффузного рассеяния, имеет вид

$$\cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l = 0. \quad (44)$$

Для тетраэдрического кластера (см. рис. 3) с узлами $(0,0,0)$, $(h/2, k/2, 0)$, $(h/2, 0, l/2)$ и $(0, k/2, l/2)$

$$\begin{aligned} f(\mathbf{g}) = & 1 + \exp[i\pi(h+k)] + \exp[i\pi(h+l)] + \\ & + \exp[i\pi(k+l)]. \end{aligned} \quad (45)$$

Тетраэдрический кластер был использован в работе [54] для анализа экспериментальных результатов [39] по дифракции электронов в монооксиде титана. Поверхность области диффузного рассеяния в монооксиде титана TiO_y ($1,00 \leq y \leq 1,25$) авторы [54] описали функцией

$$f(\mathbf{g})f^*(\mathbf{g}) - C = 0, \quad (46)$$

где $f(\mathbf{g})$ описывается формулой (45), $f^*(\mathbf{g})$ — комплексно сопряженная функция, C — численный параметр, по величине близкий к 1 и слабо зависящий от состава монооксида титана. После стандартных преобразований уравнение (46) сводится к тригонометрической

форме

$$\begin{aligned} & \cos \pi h \cos \pi k + \cos \pi h \cos \pi l + \\ & + \cos \pi k \cos \pi l + \left(1 - \frac{C}{4}\right) = 0. \end{aligned} \quad (47)$$

В уравнениях (42)–(45) и (47), описывающих положение контура диффузного рассеяния, индексы h , k , l являются координатами в обратной решетке.

Впервые контуры диффузного рассеяния для нестехиометрических соединений MX_y (монооксида титана, карбидов ванадия и ниобия и нитрида титана) наблюдали [25, 39] на дифракционных картинах, полученных электронной дифракцией. Анализ экспериментальных результатов [25] по диффузному рассеянию электронов упорядочивающимися карбидами ванадия, ниобия и тантала и нитридом титана, выполненный авторами [23], показал, что более точное описание формы области диффузного рассеяния достигается при использовании функции

$$(\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l) - C \cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l = 0, \quad (48)$$

объединяющей уравнения (43) и (44). Параметр C в (48) зависит от природы и состава рассматриваемого соединения: например, для кубических карбидов, нитридов и оксидов MX_y он меняется в пределах от 0 до 3, а для сложных литиевых оксидов $\text{Li}_{1-x-z}\square_y\text{M}_{1+x}\text{O}_2$ параметр C составляет от 6 до 10. Легко понять, что описание поверхности диффузного рассеяния функцией (48) фактически означает использование в качестве модельного кластера элементарной ячейки ГЦК решетки.

Рассчитанный вид трехмерного распределения интенсивности диффузного рассеяния для ГЦК решетки, описываемого уравнением (48) при $C = 3$, показан на рис. 4. Видно, что модельная поверхность диффузного рассеяния напоминает поверхность Ферми простых металлов. Впервые вопрос о корреляции между диффузным рассеянием и топологией поверхности Ферми был поставлен в работе [39]. Несколько позже на это обратили внимание авторы [23], построившие трехмерную модель поверхности диффузного рассеяния в обратной решетке ГЦК кристалла на основе экспериментальных данных [25] по электронной дифракции; они отметили, что поверхность диффузного рассеяния по форме очень близка к теоретической поверхности Ферми кубических металлов [58], имеющих по одному электрону на атом.

Рассмотрим, каков вид сечения контура диффузного рассеяния плоскостью (001) обратной решетки упорядочивающегося ГЦК кристалла. Пусть контур диффузного рассеяния описывается функцией (48). Для сечения плоскостями семейства (001) в формуле (48) l есть целое число, поэтому $\cos \pi l \equiv \pm 1$. Для нечетных l уравнение (48) приобретает вид

$$\begin{aligned} & \cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l - C \cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l = \\ & = \cos \pi h + \cos \pi k - 1 + C \cos \pi h \cos \pi k = 0, \end{aligned} \quad (49)$$

откуда $[\cos \pi k(1 + C \cos \pi h)] = (1 - \cos \pi h)$ и

$$k = \pm \frac{1}{\pi} \arccos \frac{1 - \cos \pi h}{1 + C \cos \pi h} + 2m, \quad (50)$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ — коэффициент, являющийся целым числом и учитывающий периодичность обратной тригонометрической функции. В частном случае, когда

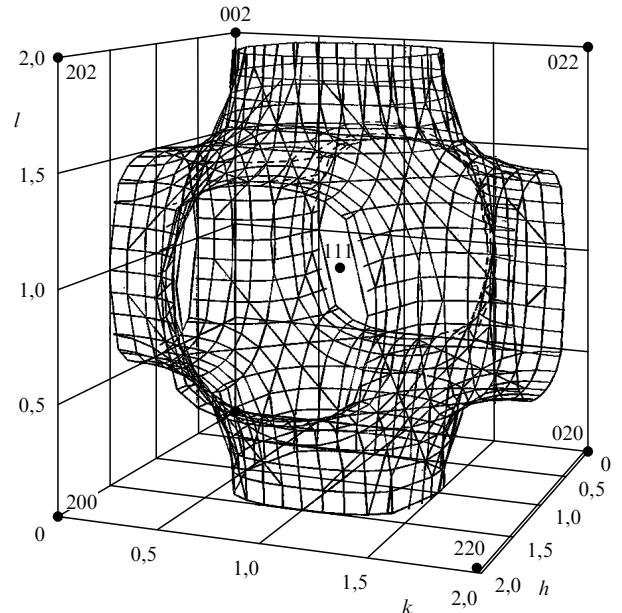


Рис. 4. Схема распределения контуров диффузной интенсивности в обратной решетке ГЦК кристалла, соответствующая модели (48) при $C = 3$, и положения узлов (●) обратной решетки. При уменьшении параметра C до 0, когда диффузное рассеяние моделируется только октаэдрическим кластером и описывается уравнением (43), форма поверхности изменяется очень мало.

$C = 0$, получим сечение контура диффузного рассеяния (43) плоскостью (001):

$$k = \pm \frac{1}{\pi} \arccos(1 - \cos \pi h) + 2m. \quad (51)$$

Из рисунка 4 легко понять, что при нечетных $l = 2n - 1$ и четных $l = 2n$ значениях l сечения контура диффузного рассеяния плоскостью (001) имеют одинаковую форму, но смещены друг относительно друга на вектор $\{110\}$. Сечения контуров диффузного рассеяния, описываемых уравнением (48), плоскостью (001) обратной решетки показаны на рис. 5.

Аналогично можно построить сечения контура диффузного рассеяния другими плоскостями обратной решетки. Например, при сечении контура плоскостью (110) нужно найти решение уравнения (48) при условии, что $h + k = 2n$, где $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ Ясно, что в этом случае $\cos \pi k = \cos(2\pi n - \pi h) \equiv \cos \pi h$, поэтому уравнение (48) принимает вид

$$\begin{aligned} & \cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l - C \cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l = \\ & = 2 \cos \pi h + \cos \pi l - C \cos^2 \pi h \cos \pi l = 0, \end{aligned} \quad (52)$$

откуда

$$h_{1,2} = \pm \frac{1}{\pi} \arccos \frac{2 \pm \sqrt{4 + 4C \cos^2 \pi l}}{2C \cos \pi l} + 2m \quad (53)$$

или

$$l = \pm \frac{1}{\pi} \arccos \left(-\frac{2 \cos \pi h}{1 - C \cos^2 \pi h} \right) + 2m. \quad (54)$$

Если $C = 0$, то решив уравнение (43), получим

$$l = \pm \frac{1}{\pi} \arccos(-2 \cos \pi h) + 2m. \quad (55)$$

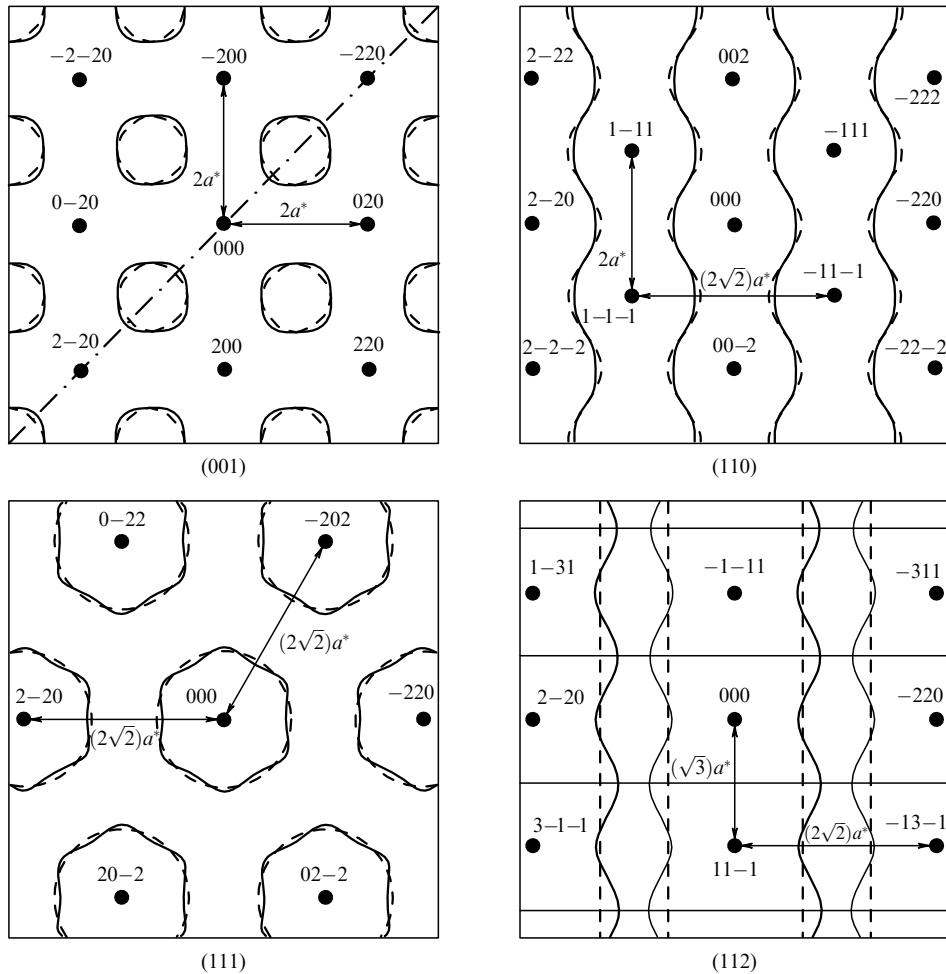


Рис. 5. Сечения поверхности диффузного рассеяния, описанной уравнением (48), плоскостью $(00l)$ при четных значениях l (при нечетных значениях l сечения имеют ту же форму, но смешены на вектор $\{110\}$) и плоскостями (110) , (111) и (112) обратной решетки ГЦК кристалла. Сплошной линией показаны сечения поверхности при $C = 3$, когда модельным кластером является элементарная ячейка ГЦК решетки (сочетание октаэдрического и кубического кластеров). Штриховые линии — сечения поверхности при $C = 0$, когда поверхность диффузного рассеяния моделируется только октаэдрическим кластером и описывается уравнением (43) — частным случаем уравнения (48). В сечении (112) горизонтальные линии контура существуют при любых значениях параметра C .

Сечения поверхностей диффузного рассеяния (48) и (43) плоскостью (110) обратной решетки, рассчитанные по уравнениям (54) и (55) соответственно, показаны на рис. 5.

Определение сечения контура диффузного рассеяния плоскостью (111) , проходящей через начало координат, сводится к решению уравнения (48) при условии $h + k + l = 0$. Решение выглядит довольно громоздко:

$$h_{1,2} = \pm \frac{1}{\pi} \arccos Y_{1,2} - \frac{l}{2} + 2m, \\ k_{1,2} = -(h_{1,2} + l), \quad (56)$$

где

$$Y_{1,2} = \frac{2 \cos(\pi l/2) \pm \sqrt{4 \cos^2(\pi l/2) - 2C[C \cos \pi l - C - 2] \cos^2 \pi l}}{2C \cos \pi l}.$$

Если $C = 0$, то сечение контура плоскостью (111) описывается следующими уравнениями:

$$h = \pm \frac{1}{\pi} \arccos \left(-\frac{\cos \pi l}{2 \cos(\pi l/2)} \right) - \frac{l}{2} + 2m, \\ k = -(h + l). \quad (57)$$

В заключение рассмотрим сечение контура диффузного рассеяния плоскостью (112) . В этом случае уравнение (48) при условии $h + k + 2l = 0$ имеет два решения:

$$h_{1,2} = \pm \frac{1}{\pi} \arccos \left(\frac{1}{C} \pm \sqrt{\frac{2 + 2C + C^2 - C^2 \cos 2\pi l}{2C^2}} \right) - l + 2m, \\ k_{1,2} = -(h_{1,2} + 2l) \quad (58)$$

и

$$l = \pm \frac{1}{2} + 2m. \quad (59)$$

Если $C = 0$, то уравнение (48) преобразуется в уравнение (43); в этом случае первое решение имеет вид

$$h = \pm \frac{2}{3} - l + 2m, \quad k = -(h + 2l), \quad (60)$$

а второе решение сохраняет вид (59).

Сечения контуров диффузного рассеяния плоскостями (111) и (112) обратной решетки, рассчитанные по уравнениям (56)–(60) для $C = 0$ и $C = 3$, показаны на рис. 5.

Согласно [23] параметр C в формуле (48), определяющий форму контуров диффузного рассеяния, можно определить из экспериментальной картины диффузного рассеяния как

$$C = \frac{1 + 2 \cos 2\pi F}{3 \cos^2 2\pi F}, \quad (61)$$

где $F = [D_{(000-220)} - D_{\text{diff}}]/2D_{(000-220)}$, $D_{(000-220)}$ — расстояние между структурными отражениями (000) и (220), D_{diff} — расстояние между диффузными полосами, расположенными между отражениями (000) и (220).

6.2. Электронная дифракция и диффузное рассеяние в соединениях с близким порядком

Рассмотрим некоторые экспериментальные результаты по диффузному рассеянию в нестехиометрических соединениях с близким порядком замещения в сравнении с модельными расчетами. На рисунке 6 показаны картины электронной дифракции, полученные в [54] от кристаллов кубического (со структурой $B1$) феррита лития LiFeO_2 в сечениях (001), (110) и (111) обратной решетки. Диффузное рассеяние в LiFeO_2 обусловлено инверсным замещением ионов Li^+ и Fe^{3+} . Экспериментально наблюдаемые контуры диффузной интенсивности удалось описать моделью (48), в которой в качестве модельного кластера используется кубическая элементарная ячейка ГЦК решетки. Для LiFeO_2 наилучшее согласие с экспериментом достигается, когда в уравнении (48) параметр $C = 8$ (или $6 \leq C \leq 10$) [54]. Действительно, схемы соответствующих сечений поверхности диффузного рассеяния (см. рис. 5), рассчитанные в модели (48) при $C > 0$, хорошо согласуются с экспериментальными контурами диффузного рассеяния (рис. 6).

Модель переходного состояния была успешно использована для анализа диффузного рассеяния (рис. 7), обнаруженного при электронно-микроскопическом исследовании сложного литиевого оксида $\text{LiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ с замещением атомов железа и никеля [59]. Это соединение, как и феррит лития, имеет кубическую структуру $B1$. Электронная дифракция на образцах $\text{LiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ в сечениях (110) и (111) обратной решетки наряду со структурными отражениями решетки $B1$ выявила систему периодических криволинейных диффузных

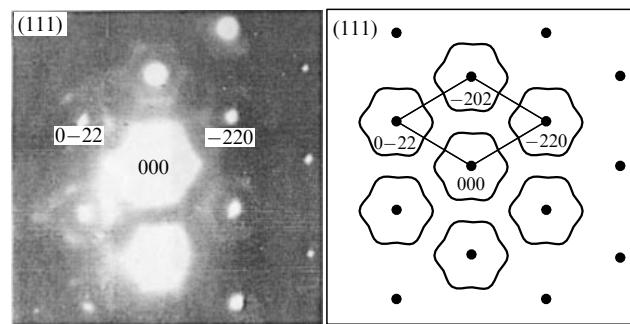


Рис. 7. Дифракционная картина, полученная от кристаллов кубического (со структурой $B1$) твердого раствора $\text{LiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ в сечении (111) обратной решетки и схема этого сечения [59]. Поверхность диффузного рассеяния описана уравнением (43), соответствующим использованию октаэдрического модельного кластера.

эффектов, которые не проходят через узлы обратной решетки кубического твердого раствора и характерны для близкого порядка типа замещения в упорядочивающихся твердых растворах. Для моделирования распределения диффузного рассеяния в обратном пространстве авторы [59] использовали октаэдрический кластер и в первом приближении описали поверхность диффузного рассеяния функцией (43). Однако форма контуров диффузного рассеяния такова, что может быть лучше описана функцией (48), полученной при использовании модельного кластера в виде кубической элементарной ячейки ГЦК решетки. Анализ перераспределения диффузной интенсивности, выполненный с учетом возможных типов близкого порядка, позволил сделать вывод о том, что наблюдаемый в $\text{LiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ близкий порядок предшествует формированию ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуры.

Диффузное рассеяние, связанное с формированием близкого порядка замещения в дефектной Fe-подрешетке сложного сульфида $\text{Fe}_{0.25}\text{NbS}_2$ ($\text{Fe}_{0.25}\square\text{NbS}_2$), обнаружили авторы [60]. Близкий порядок в этом соединении возникает за счет перераспределения атомов железа и структурных вакансий. Появление диффузных эффектов было объяснено в рамках модели переходного состояния [52–54]. Контуры диффузного рассеяния отчетливо видны на картине электронной дифракции в сечении (001) обратной решетки (рис. 8). Усиление диффузной интенсивности наблюдается в тех местах

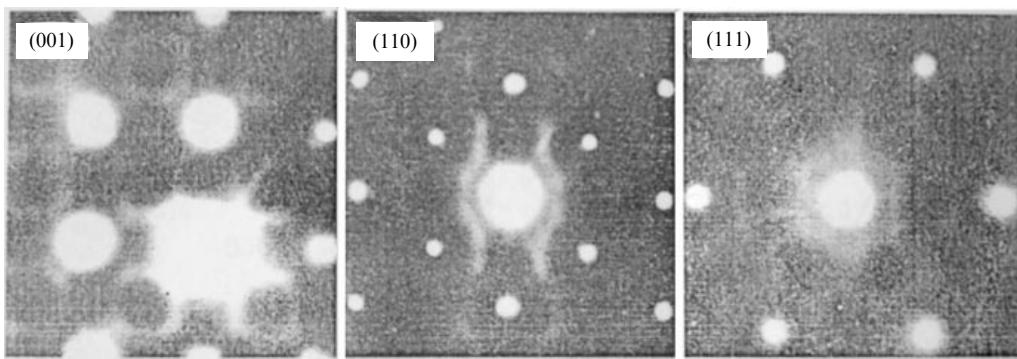


Рис. 6. Экспериментальные картины электронной дифракции от кубического (со структурой $B1$) феррита лития LiFeO_2 [54] в сечениях (001), (110) и (111) обратной решетки.

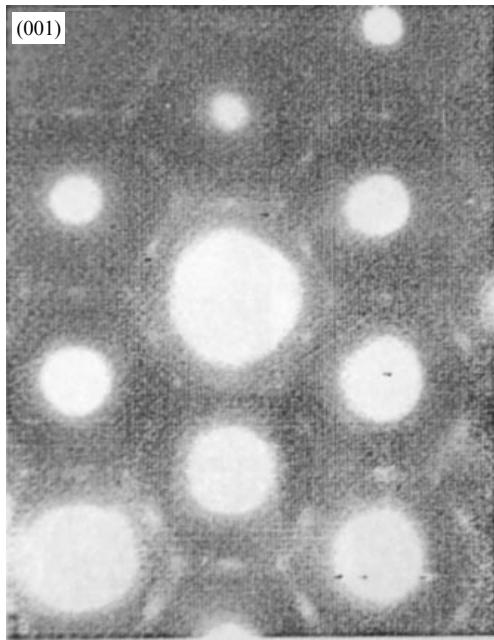


Рис. 8. Электронная дифракция от кубического (со структурой $B1$) сложного сульфида $Fe_{0,25}NbS_2$ [60] в сечении (001) обратной решетки. Наряду со структурными отражениями видны максимумы диффузного рассеяния в тех областях обратного пространства, где при образовании дальнего порядка возникают сверхструктурные отражения.

контуров, которые соответствуют позициям обратной решетки, где при образовании дальнего порядка будут возникать сверхструктурные отражения.

В работах [61, 62] дифракция электронов была использована для изучения ближнего порядка в сложных карбидах $Ti_{0,80}Mo_{0,17}V_{0,03}C_x$ (для краткости авторы [61, 62] записали их формулу как $(Ti, Mo)C_x$ или $(Ti_{0,8}Mo_{0,2})C_x$). Этот карбидный твердый раствор с замещением атомов Ti и Mo в металлической подрешетке имеет кубическую структуру $B1$. Он был обнаружен в суперсплаве на основе никеля, содержащем (в ат.%) $\sim 59,2$ Ni, $9,2$ Cr, $12,6$ Co, $1,7$ Mo, $5,4$ Ti, $11,1$ Al, $0,7$ C, $0,07$ B, $0,02$ Zr. Электролитическое растворение сплава в смеси нескольких кислот позволило экстрагировать из него монокристаллы $(Ti, Mo)C_x$ размером $5\text{--}20$ мкм, использованные для исследования.

Диффузное рассеяние на образцах $(Ti, Mo)C_x$ наблюдалось в сечениях (001) и (211) (рис. 9) и отсутствовало в сечении (110) обратной решетки. На дифракционной картине сечения (001) области диффузного рассеяния представляют собой линии, вытянутые в направлениях $[010]$ и $[001]$. Максимумы диффузного рассеяния соответствуют эквивалентным позициям $(1/2\ 0)$ и не образуют колец, подобных тем, которые ранее [25] наблюдали на нестехиометрическом карбиде ванадия VC_y . Максимумы диффузной интенсивности в позициях $(1/2\ 1/2\ 0)$, наблюдавшиеся в работе [63] на нестехиометрическом карбиде ниobia NbC_y , в $(Ti, Mo)C_x$ тоже отсутствуют. Распределение диффузной интенсивности в сечении (211) обратной решетки карбидного твердого раствора $(Ti, Mo)C_x$ подобно таковому для сплава Ni_4Mo с ближним порядком [64] и аналогичных сплавов Au_4Cr , Au_4V и Au_4Fe . Если диффузное рассеяние в $(Ti, Mo)C_x$ вызвано перераспределением атомов углерода и вакансий, то оно

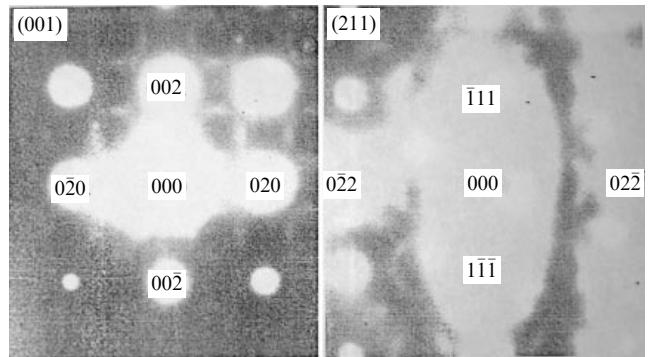


Рис. 9. Диффузное рассеяние в сечениях (001) и (211) обратной решетки кубических (со структурой $B1$) карбидных твердых растворов $(Ti, Mo)C_x$ [61].

должно наблюдаться на всех сечениях обратной решетки, но экспериментально диффузное рассеяние в сечении (110) отсутствует. Это и подобие диффузного рассеяния в $(Ti, Mo)C_x$ и в сплавах Ni_4Mo и Au_4M ($M = Cr, V, Fe$) дало основание авторам [61] сделать следующий вывод: в карбидном твердом растворе $(Ti, Mo)C_x$ ближний порядок связан с таким перераспределением атомов Ti и Mo в металлической ГЦК решетке, которое предшествует образованию в этой подрешетке упорядоченной объемноцентрированной тетрагональной структуры типа Ti_4Mo .

Дополнительным подтверждением того, что наблюдаемые в $(Ti, Mo)C_x$ диффузные эффекты обусловлены ближним порядком именно в металлической, а не в углеродной подрешетке, являются результаты [62] по облучению карбидного твердого раствора электронами с высокой энергией. После облучения образцов $(Ti, Mo)C_x$ электронами с энергией 125 кэВ диффузное рассеяние не изменилось, хотя такое же облучение упорядоченного карбида ванадия V_8C_7 привело к полному исчезновению сверхструктурных отражений. Это согласуется с данными работы [65], в которой разупорядочение карбида V_6C_5 происходило при облучении электронами с энергией 100 кэВ. В карбидах V_8C_7 и V_6C_5 упорядочение связано с перераспределением атомов углерода и структурных вакансий. Диффузное рассеяние в образцах $(Ti, Mo)C_x$ исчезло только после облучения электронами с энергией 2 МэВ. По оценке [62], энергия электронов, необходимая для смещения металлических атомов Ti и Mo, должна быть более 1 МэВ, что согласуется с экспериментальными результатами. Таким образом, диффузное рассеяние в карбидных твердых растворах $(Ti, Mo)C_x$ обусловлено ближним порядком в металлической подрешетке.

В недавней работе [66] электронная дифракция использована для изучения ближнего порядка в нестехиометрическом нитриде циркония ZrN_y . Образец ZrN_y был получен двухчасовым отжигом α -Zr-фольги толщиной 50 мкм в азоте при температуре 1470 К. Затем в течение 10 ч при той же температуре, но в атмосфере Ar были проведены гомогенизирующий отжиг фольги и ее последующая закалка. Содержание азота в азотированной фольге составляло 31,9 ат.%, при этом образец был двухфазным и наряду с кубическим (со структурой $B1$) нитридом ZrN_y содержал α -Zr. Отсюда ясно, что точный химический состав нитрида циркония [66] и концентра-

ция структурных вакансий в подрешетке азота этого нитрида не известны. Поскольку образец был двухфазным, то состав нитрида циркония, скорее всего, был близок к нижней границе области гомогенности, т.е. $ZrN_{0,5-0,6}$. Для исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEOL 2000FXII с рабочим напряжением 200 кэВ) были выбраны те участки фольги, где содержался нитрид циркония. Электронная дифракция была получена при разных ориентациях образца; для обнаружения слабых отражений время экспозиции выбиралось достаточно большим и составляло от 90 до 180 с.

В работе [66] получены картины распределения интенсивности диффузного рассеяния в четырех сечениях обратной решетки ГЦК кристалла: (001), (011), (111) и (112); на рис. 10 для примера показано диффузное рассеяние в сечениях (001) и (111). Форма контуров диффузной интенсивности, полученных в [66] для нитрида ZrN_y , соответствует модели (48). Оценка параметра C по формуле (60) дала величину $C = 0,45$, близкую к найденной ранее [23] для нитрида титана TiN . Наряду с контурами диффузной интенсивности, соответствующими модели (48), авторы [66] в сечении (001) обнаружили максимумы диффузной интенсивности в позиции $(1\ 1/2\ 0)$ и эквивалентных ей позициях. Заметим, что сверхструктурный вектор $[1\ 1/2\ 0]$ принадлежит звезде $\{k_8\}$ зоны Бриллюэна ГЦК решетки [2]. Ранее максимумы диффузной интенсивности в таких позициях наблюдали в твердом растворе $(Ti, Mo)C_x$ [61, 62] с упорядочением в металлической подрешетке по типу Ti_4Mo , а в кубических монокарбидах или мононитридах MX_y таких максимумов диффузного рассеяния экспериментально не обнаруживали. Согласно [66] появление в нитриде ZrN_y максимумов диффузной интенсивности в позициях $(1\ 1/2\ 0)$ может быть обусловлено упорядочением по тетрагональному типу M_2X (пр. гр. $I4_1/AMD$) или M_4X_3 (пр. гр. $I4/mmm$). Действительно, в канал перехода беспорядок – порядок, связанного с образованием этих сверхструктур, входят лучи звезды $\{k_8\}$ [1, 2], который принадлежит сверхструктурный вектор $[1\ 1/2\ 0]$. Исходя из возможного состава нитрида циркония и отсутствия максимумов интенсивности в позициях $(1\ 0\ 0)$, которые должны присутствовать при тетрагональном упорядочении типа M_4X_3 , в изученном [66] нитриде ZrN_y более вероятно упорядочение по типу M_2X (пр. гр. $I4_1/AMD$). Таким образом, авторы [66] фактически предположили, что максимумы интенсивности, наблюдавшиеся в позициях типа $(1\ 1/2\ 0)$, являются сверхструктурными отра-

жениями с малой интенсивностью и соответствуют упорядоченной фазе с малой степенью дальнего порядка.

Для выяснения того, связаны ли наблюдавшиеся в нитриде ZrN_y максимумы интенсивности $(1\ 1/2\ 0)$ с упорядочением атомов N и азотных вакансий, исследуемый образец непосредственно в микроскопе был подвергнут электронной бомбардировке. Облучение электронами с энергией 200 кэВ в течение 600 с привело к ослаблению диффузного рассеяния в позициях $(1\ 1/2\ 0)$, а в течение 3000 с — к его полному исчезновению. По мнению авторов [66], наблюдавшее разупорядочение не является следствием разогрева образца, так как нитрид ZrN_y обладает высокой теплопроводностью и его нагрев электронным пучком не превышает нескольких градусов, т.е. пренебрежимо мал. Более вероятной причиной разупорядочения авторы [66] считают смещение атомов азота N в результате столкновения с высокознергетическими электронами. Максимальную энергию E_t^{\max} , которую облучающие электроны передают атомам вещества, можно оценить [67] по формуле, описывающей упругое столкновение частиц с учетом релятивистских эффектов:

$$E_t^{\max} = \frac{2E(E + 2mc^2)}{Mc^2}, \quad (62)$$

где E — энергия облучающих электронов, m — масса электрона, M — масса облучаемого атома, c — скорость света. Смещения атомов возникают, если энергия передачи E_t^{\max} больше, чем порог смещения T_d . Порог смещения есть наименьшая энергия, которая достаточна для смещения атома из его позиции в кристаллической решетке. Из (62) следует, что для электронов с энергией $E = 200$ кэВ максимальные энергии E_t^{\max} , передаваемые атомам Zr и N в нитриде ZrN_y , равны 5,7 и 37,4 эВ соответственно (в [66] ошибочно указано, что для атомов азота $E_t^{\max} = 17,2$ эВ). Авторы [66] предположили, что порог смещения атома N в нитриде ZrN_y по величине близок к порогу смещения атома углерода C в карбиде ванадия V_6C_5 ($VC_{0,83}$),енному 5,4 эВ [65]. С учетом этого для атомов N в нитриде циркония $E_t^{\max} > T_d$. Заметим, что эта оценка порога смещения атомов азота в нитриде ZrN_y является, по-видимому, наименьшей и, возможно, заниженной. Действительно, если согласно [62] в монокарбидах переходных металлов порог смещения атомов углерода T_d^C составляет около 5 эВ, то по оценке авторов [68] для карбидов $TiC_{0,97}$ и $TaC_{0,99}$ порог смещения $T_d^C = 4-16$ эВ, а исследование [69] показало, что в карбиде тантала $TaC_{0,99}$ $T_d^C = 23,2 \pm 1,1$ эВ. Порог смещения металлических атомов в монокарбидах и мононитридах переходных металлов по оценкам [62, 65, 68–71] составляет 20–50 эВ (в карбиде тантала $T_d^{Ta} = 42$ эВ [69], в нитриде урана $T_d^U = 27 \pm 1$ эВ [71]), т.е. в общем случае T_d^M больше, чем порог смещения неметаллических атомов внедрения. Поскольку для нитрида циркония $E_t^{\max} > T_d$, то авторы [66] сделали следующий вывод. Исчезновение максимумов интенсивности в позициях $(1\ 1/2\ 0)$ при облучении нитрида циркония электронами с энергией 200 кэВ происходит вследствие разупорядочения, которое вызвано не разогревом образца электронным пучком, а смещениями атомов азота из их позиций в упорядоченной структуре в результате электронной бомбардировки.

В рассмотренных примерах с помощью дифракции электронов наблюдали диффузное рассеяние, связанное

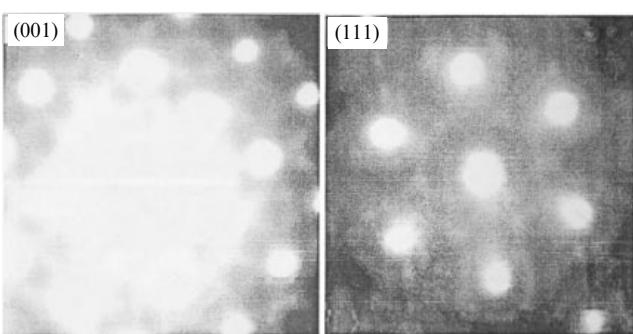


Рис. 10. Диффузное рассеяние в сечениях (001) и (111) обратной решетки кубического (со структурой B1) нитрида циркония ZrN_y [66].

только с ближним порядком замещения. Авторы [72–74] обнаружили ближний порядок двух типов (замещения и смещения) в пленках сверхстехиометрического кубического (со структурой $B1$) нитрида ниобия $\text{NbN}_{1,2}(\text{C},\text{O})$ с вакансиями в металлической подрешетке. Пленки нитрида ниобия с избыточным (по сравнению со стехиометрическим составом $\text{NbN}_{1,0}$) содержанием азота были получены epitаксиальным осаждением ниобия, распыленного в атмосфере $\text{Ar} + x\text{N}_2$ с $0,15 < x < 0,7$, на поверхность (100) монокристалла NaCl с температурой 298–573 К [72, 73, 75]. Период a_{B1} базисной структуры кубического нитрида $\text{NbN}_{1,2}(\text{C},\text{O})$ был равен 0,439 нм, размер областей когерентного рассеяния в пленке составлял ~ 30 нм.

В работах [72, 73] получены дифракционные картины нитрида $\text{NbN}_{1,2}(\text{C},\text{O})$, соответствующие плоскостям (001), (112), (013) и (114) обратной решетки кубической фазы; часть этих картин показана на рис. 11. Диффузное рассеяние, наблюдаемое для нитрида ниобия, не похоже на распределения диффузного рассеяния, обнаруженные в уже рассмотренных нестехиометрических соединениях (см. рис. 6–10). Оно не описывается с использованием модельных кластеров в виде тетраэдра, октаэдра, кубической элементарной ячейки ГЦК решетки или сочетания этих кластеров. Действительно, сравнение экспериментальных контуров диффузного рассеяния (см. рис. 11) со схемами сечений поверхности диффузной интенсивности (см. рис. 5) показывает, что они заметно отличаются.

На дифракционных картинах сверхстехиометрического нитрида ниобия $\text{NbN}_{1,2}(\text{C},\text{O})$ [72, 73] помимо структурных отражений кубической фазы наблюдается интенсивное диффузное рассеяние в виде касающихся плоских и криволинейных областей (см. рис. 11). Области диффузного рассеяния не проходят через структурные узлы обратной решетки. Плоские вытянутые обла-

сти параллельны направлениям [100] и [010] обратной решетки и смещены от структурных отражений кубической фазы на одинаковую величину $\Delta\mathbf{k}_{100}$ и $\Delta\mathbf{k}_{010}$ соответственно ($\Delta \cong 0,1$, $\mathbf{k}_{100} = [1\ 0\ 0]$ и $\mathbf{k}_{010} = [0\ 1\ 0]$ — векторы обратной решетки кубической фазы, причем $|\mathbf{k}_{100}| = |\mathbf{k}_{010}|$). Криволинейные (в виде дуг окружностей) области диффузного рассеяния менее интенсивны, чем плоские области. Они имеют радиус кривизны $\sim 0,9|\mathbf{k}_{100}|$, а центры криволинейных областей расположены в структурных узлах. Ясно, что наблюдаемые диффузные эффекты представляют собой совокупность сечений плоских и сферических поверхностей диффузного рассеяния соответствующими плоскостями обратной решетки.

Наличие плоских и сферических областей диффузного рассеяния авторы [72–74] объяснили переходным состоянием нитрида ниобия, связанным с образованием в нем кубической или тетрагональной упорядоченной фазы, с одной стороны, и существованием продольных волн атомных смещений, с другой стороны. Как видно из рис. 11, в сечении (001) плоские диффузные области существуют как вблизи структурных (200), (020), так и вблизи запрещенных (100), (010) узлов обратной решетки кубической фазы. То же самое наблюдается на других сечениях. Если в кристалле имеется только ближний порядок смещения, то диффузные эффекты вблизи запрещенных отражений возникать не могут [76]. Появление диффузных эффектов вблизи запрещенных отражений возможно, если в кристалле имеются волны замещения, скоррелированные с волнами смещений. Согласно [73, 74] в кристаллической решетке нитрида ниобия $\text{NbN}_{1,2}(\text{C},\text{O})$ возникают продольные волны атомных смещений с волновыми векторами $\mathbf{K}_{100} \cong 0,1\mathbf{k}_{100}$ и $\mathbf{K}_{010} \cong 0,1\mathbf{k}_{010}$ и соответствующие им волны замещения с волновыми векторами, равными $\sim 1,1\mathbf{k}_{100}$ и $\sim 1,1\mathbf{k}_{010}$. Сферические области диффузного рассеяния связаны с продольными волнами атомных смещений, волновые векторы которых равны $\sim 0,9|\mathbf{k}_{100}|$. Таким образом, диффузные эффекты, наблюдаемые в сверхстехиометрическом нитриде ниобия, обусловлены наличием ближнего порядка двух типов — замещения и смещения.

7. Диффузное рассеяние в монооксидах титана и ванадия

Среди нестехиометрических соединений особое место занимают кубические (со структурой $B1$) монооксиды титана TiO_y ($0,80 \leq y \leq 1,25$) и ванадия VO_y ($0,85 \leq y \leq 1,23$), имеющие широкие области гомогенностей. В монооксидах TiO_y и VO_y структурные вакансии содержатся сразу в двух подрешетках и концентрация вакансий в каждой подрешетке может достигать 15–17 ат. %. Состав этих монооксидов с учетом дефектности двух подрешеток более точно записывают как $\text{TiO}_y \equiv \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z \equiv \text{Ti}_x\blacksquare_{1-x}\text{O}_z\blacksquare_{1-z}$ и $\text{VO}_y \equiv \text{V}_x\text{O}_z \equiv \text{V}_x\blacksquare_{1-x}\text{O}_z\blacksquare_{1-z}$, где $y = z/x$, \blacksquare и \blacksquare — структурные вакансии неметаллической (кислородной) и металлической подрешеток соответственно. В зависимости от содержания кислорода и условий термической обработки на дифракционных картинах TiO_y и VO_y наблюдаются диффузные эффекты [39, 40, 77–80], разнообразие которых обусловлено двойной дефектностью этих соединений и связано с формированием переходных состояний, предшествующих образованию упорядоченных фаз с разной (кубиче-

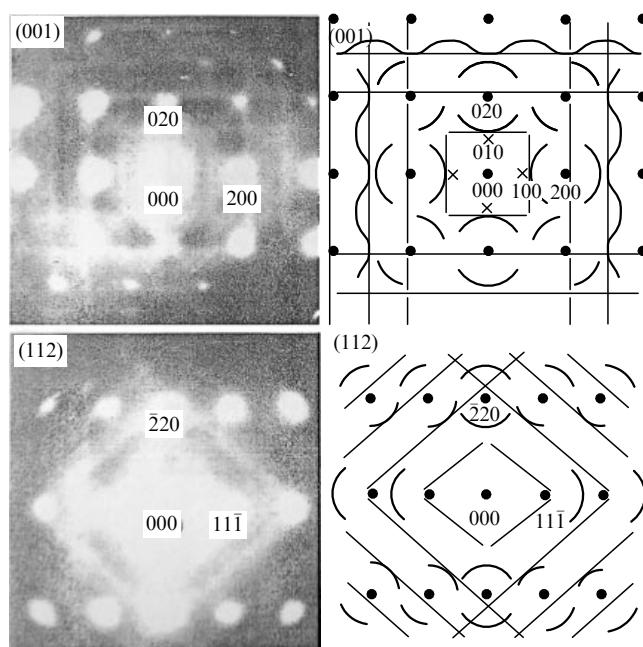


Рис. 11. Диффузное рассеяние электронов в пленке кубического нитрида $\text{NbN}_{1,2}(\text{C},\text{O})$, осажденного при 573 К, и схемы распределения диффузного рассеяния в плоскостях (001) и (112) обратной решетки [72, 73]: • — структурные узлы, \times — запрещенные узлы.

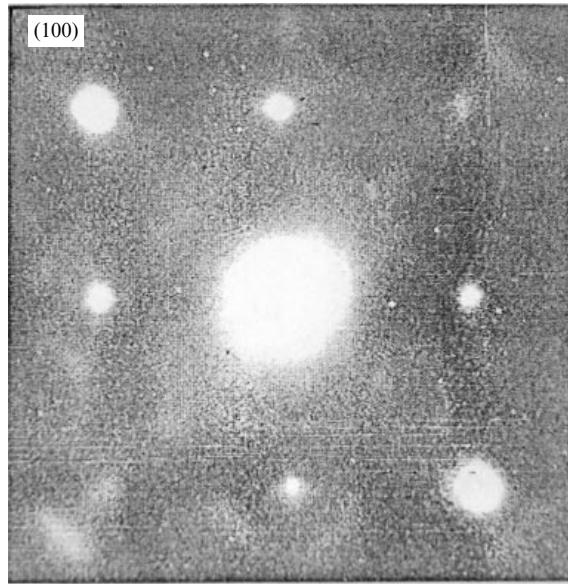


Рис. 12. Дифракционная картина кубического (со структурой B1) монооксида ванадия VO_{0,95} [78]. Наличие слабых диффузных максимумов указывает на неоднородное распределение структурных вакансий, т.е. на имеющийся ближний порядок (показано сечение (100) обратной решетки).

ской, тетрагональной, ромбической, моноклинной) симметрией [1, 2].

В работе [78] методами электронной микроскопии и дифракции изучали образцы монооксидов ванадия VO_{1,25} и VO_{0,95}, предварительно отожженные в течение 30 ч при температуре 973 или 853 К. Отжиг VO_{1,25} привел к появлению на дифракционной картине отчетливо выраженных сверхструктурных отражений, указывающих на образование тетрагональной упорядоченной фазы V₅₂O₆₄. Дифракционная картина отожженного монооксида VO_{0,95} (рис. 12) наряду со структурными отражениями кубической фазы содержит слабые диффузные максимумы. По мнению авторов [78], диффузное рассеяние возникло из-за неоднородного распределения структурных вакансий в решетке отожженного монооксида VO_{0,95}, т.е. является следствием ближнего порядка.

В работе [39] методом дифракции электронов изучали вакансийный ближний порядок в закаленном кубическом монооксиде титана TiO_y ($1,00 \leq y \leq 1,25$) и представили экспериментальные дифракционные картины для образцов TiO_{1,00}, TiO_{1,19} и TiO_{1,25}. В случае закалки от температуры 1473 К в некоторых образцах (например, TiO_{1,00} и TiO_{1,25}) произошло упорядочение, о чем свидетельствует наличие сверхструктурных отражений (рис. 13). Наблюданное диффузное рассеяние указывает на то, что формирование упорядоченной фазы прошло не полностью и в образце имеется ближний порядок замещения. Образцы монооксида TiO_y без дальнего порядка удалось получить закалкой от более высокой температуры (1673 К). Максимумы диффузной интенсивности были обнаружены на дифракционных картинах, полученных с неупорядоченных кубических монооксидов TiO_{1,00} (рис. 14), TiO_{1,19} (рис. 15) и TiO_{1,25}. Расположение наблюдавшихся локальных максимумов диффузной интенсивности относительно структурных отражений сильно отличается от того, которое харак-

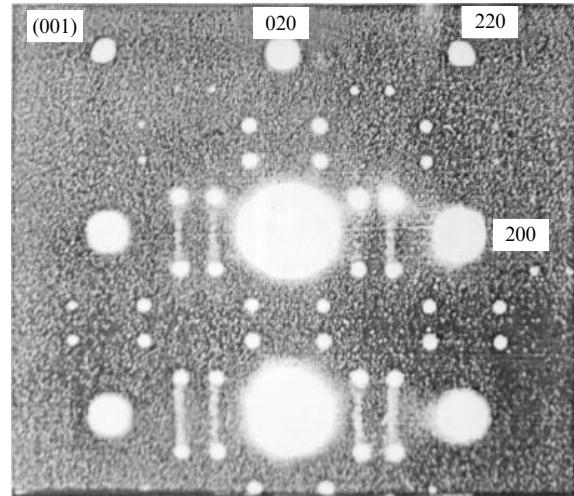


Рис. 13. Дифракционная картина упорядоченного тетрагонального (пр. гр. I4/m) монооксида TiO_{1,25} (Ti₄O₅) [39, 77]. Наряду со структурными и сверхструктурными отражениями имеются максимумы диффузной интенсивности, указывающие на наличие в образце ближнего порядка (показано сечение (001) обратной решетки базисной неупорядоченной кубической фазы).

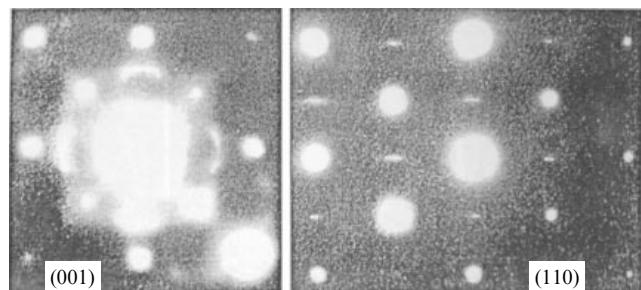


Рис. 14. Диффузное рассеяние в сечениях (001) и (110) обратной решетки неупорядоченного кубического (со структурой B1) монооксида титана TiO_{1,00} [39].

терно для большинства кубических соединений LiFeO₂ [54], LiNi_{0,4}Fe_{0,6}O₂ [59], Fe_{0,25}NbS₂ [60], (Ti, Mo)C_x [61], ZrN_y [66] (см. рис. 6–10). На дифракционных картинах монооксидов TiO_{1,00} и TiO_{1,19} в сечении (001) имеются максимумы диффузного рассеяния двух типов — точечные в позициях (110) и искривленные линейные, вытянутые в направлениях [100] и [010] обратной решетки. В сечении (110) хорошо видны линейные диффузные области, вытянутые параллельно направлению [1 – 1 0]; но из сравнения аналогичных дифракционных картин для TiO_{1,00}, TiO_{1,19} и TiO_{1,25} ясно, что линейные диффузные области являются вырожденными сферическими эффектами.

Авторы [54], анализировавшие экспериментальные результаты [39], предположили, что наблюдаемая совокупность диффузных эффектов соответствует поверхностям диффузного рассеяния, описываемым уравнениями (47) и (48). Там, где сечения этих поверхностей пересекаются, происходит локальное усиление интенсивности, наблюдаемое как точечный максимум. Отсюда следует, что поверхность диффузного рассеяния в нестехиометрическом монооксиде TiO_y можно описать моделью переходного состояния, в которой наряду с тетраэдрическим

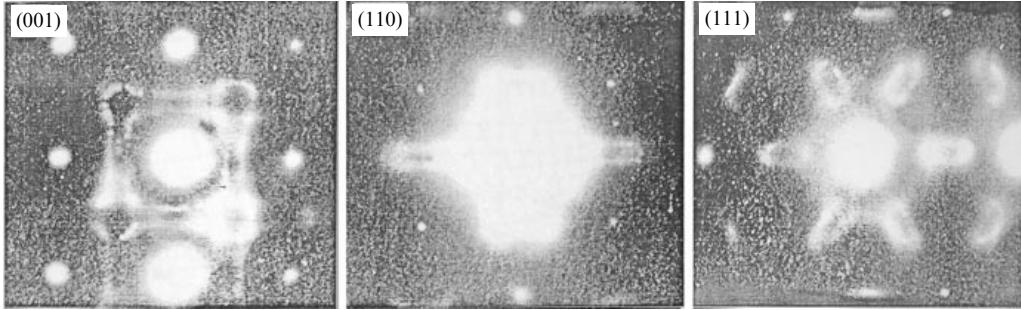


Рис. 15. Электронная дифракция от кубического (со структурой $B1$) монооксида титана $TiO_{1.19}$ [39] в сечениях (001), (110) и (111) обратной решетки. В модели переходного состояния наблюдаемое диффузное рассеяние можно рассматривать как совокупность поверхностей диффузной интенсивности, описываемых уравнениями (47) и (48).

кластером учитывается кластер в виде кубической элементарной ячейки ГЦК решетки.

Октаэдрический кластер или кластер в виде кубической ГЦК элементарной ячейки (сочетание октаэдрического и кубического кластеров) используется для моделирования диффузного рассеяния, связанного с близким порядком замещения, значительно чаще, чем тетраэдрический кластер. Использование тетраэдрического кластера приводит к описанию поверхности интенсивности диффузного рассеяния функцией (47).

Трехмерное распределение интенсивности диффузного рассеяния для ГЦК решетки, описываемое уравнением (47) при $C = 1$, представлено на рис. 16 (для простоты показан фрагмент обратной решетки в координатах $0 \leq h \leq 2$, $0 \leq k \leq 2$, $0 \leq l \leq 1$). Видно, что при использовании тетраэдрического кластера модельная поверхность диффузного рассеяния заметно отличается от поверхности, изображенной на рис. 4 и соответствующей модели (48) с кластером в виде кубической элементарной ячейки (при $C > 0$) или с октаэдрическим кластером (при $C = 0$). В первом приближении поверхность (см. рис. 16) можно представить как общую поверхность, образованную пересечением девяти сферических поверхностей (одна сфера в центре и восемь в вершинах куба). Действительно, если в узлы элементарной ячейки ОЦК решетки поместить шары, радиусы которых немного меньше половины периода, то поверхность центрального шара будет пересекаться с поверхностями восьми шаров, занимающих вершины ячейки.

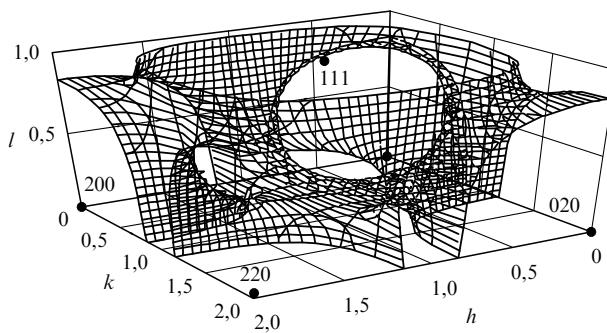


Рис. 16. Схема распределения контуров диффузной интенсивности в обратной решетке ГЦК кристалла, соответствующая модели (47) с тетраэдрическим кластером, и положения узлов (●) обратной решетки (показан фрагмент обратной решетки $0 \leq h \leq 2$, $0 \leq k \leq 2$, $0 \leq l \leq 1$).

Найдем сечение поверхности диффузного рассеяния, описываемой уравнением (47), плоскостью (001) обратной решетки ГЦК кристалла. Для всех сечений плоскостями семейства (001) величина l есть целое число, поэтому $\cos \pi l \equiv 1$ и уравнение (47) приобретает вид

$$\cos \pi h \cos \pi k + \cos \pi h + \cos \pi k + \left(1 - \frac{C}{4}\right) = 0, \quad (63)$$

откуда

$$k = \pm \frac{1}{\pi} \arccos \left(-1 + \frac{C}{4(1 + \cos \pi h)} \right) + 2m, \quad (64)$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Сечения контуров диффузного рассеяния плоскостью (001) обратной решетки, рассчитанные по уравнению (64) при $C = 1,0$ и $C = 0,81$, показаны на рис. 17. Как видно, небольшие изменения параметра C почти не влияют на форму контура диффузного рассеяния.

Сечение поверхности диффузного рассеяния плоскостью (110) определяется решением уравнения (47) при условии, что $h + k = 2n$, где $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. В этом случае $\cos \pi k \equiv \cos \pi h$, поэтому уравнение (47) приобретает вид

$$\cos^2 \pi h + 2 \cos \pi h \cos \pi l + \left(1 - \frac{C}{4}\right) = 0,$$

решением которого является функция

$$l = \pm \frac{1}{\pi} \arccos \left(-\frac{\cos^2 \pi h + 1 - C/4}{2 \cos \pi h} \right) + 2m. \quad (65)$$

Уравнение (47), полученное для тетраэдрического кластера, не имеет аналитического решения для сечений поверхности диффузного рассеяния произвольными плоскостями (hkl) с $h \neq 0, k \neq 0, l \neq 0$. Сечения поверхности диффузного рассеяния (47) плоскостями (111) и (112) обратной решетки, полученные численным расчетом при $C = 1,0$, а также сечение плоскостью (110), рассчитанное по уравнению (65) при $C = 1,0$, показаны на рис. 17.

Сравним экспериментальное диффузное рассеяние в TiO_y [39] (см. рис. 14, 15) с контурами (см. рис. 5 и рис. 17), рассчитанными для модельных кластеров в виде кубической элементарной ячейки и тетраэдра. Из сравнения следует, что экспериментальные диффузные эффекты

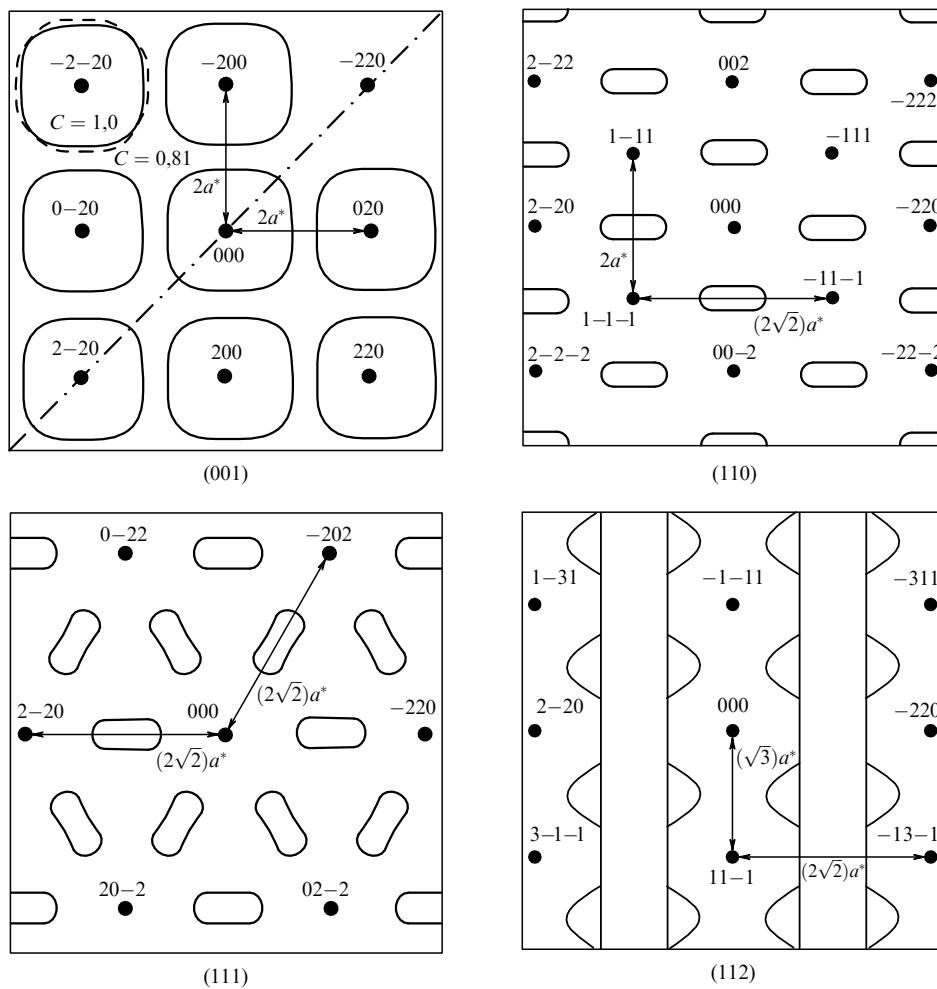


Рис. 17. Сечения поверхности диффузного рассеяния, описанной уравнением (47) с параметром $C = 1$, плоскостями (001), (110), (111) и (112) обратной решетки ГЦК кристалла. В сечении (001) возле узла $(-2 - 2 0)$ штрихом показан контур, рассчитанный для $C = 0,81$. Изменение параметра C слабо влияет на форму контура диффузного рассеяния.

действительно можно описать как совокупность поверхностей диффузной интенсивности, соответствующих двум указанным модельным кластерам.

В работе [39] отмечено, что пространственное распределение диффузной интенсивности в монооксиде TiO_y по форме напоминает поверхность Ферми простых металлов. Для объяснения такого подобия авторы [39] предположили, что монооксид титана имеет высокую электронную проводимость, и по аналогии с металлическими сплавами объяснили диффузное рассеяние возникновением в кристалле концентрационных волн или волн смещения, волновые векторы которых соответствуют плоским или цилиндрическим участкам поверхности Ферми. Но предположение о высокой электронной проводимости TiO_y противоречит эксперименту: из спектров тормозного излучения и ультрафиолетовых фотоэмиссионных спектров [81], из данных по оптической проводимости [82] следует, что в неупорядоченном TiO_y имеется запрещенная щель. Наличие щели между $\text{O}2\text{p}$ и $\text{Ti}3\text{d}$ полосами электронно-энергетического спектра TiO_y следует из расчетов [83]. Согласно последним экспериментальным результатам [84–86] неупорядоченные монооксиды TiO_y с $y > 1,08$ являются узкощелевыми полупроводниками с шириной щели до 0,17 эВ и только при $y < 1,07$ имеют низкую электронную проводимость.

4*

Дифракцию электронов в отожженном монооксиде титана $\text{TiO}_{1,087}$ изучали в работах [79, 80]. Рентгеновская и электронная дифракция показала, что образец содержал моноклинную упорядоченную фазу типа Ti_5O_5 . На дифракционной картине упорядоченного монооксида титана наряду со структурными и сверхструктурными отражениями были обнаружены двойниковые отражения и диффузные эффекты, а также несколько слабых отражений, которые не удалось идентифицировать. Прямое подтверждение наличия в исследованном образце двойников получено методом электронной микроскопии: на микрофотографии образца монооксида $\text{TiO}_{1,087}$ авторы [79, 80, 87] обнаружили пять двойников в форме вытянутых прямоугольников. На рисунке 18 представлена картина электронной дифракции упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида $\text{TiO}_{1,087}$, где диффузные эффекты видны наиболее четко, и схема этой картины. Нормаль к плоскости рисунка, являющаяся осью зоны матрицы, соответствует направлению $[011]_{C2/m}^* \equiv [112]_{B1}^*$ обратной решетки.

Особенностью дифракционной картины (см. рис. 18) является наблюдаемое диффузное рассеяние в виде системы плоских слабых диффузных полос, параллельных направлениям $[02-1]$ и $[20-1]$ обратной решетки базисной кубической фазы и слегка смешенных относи-

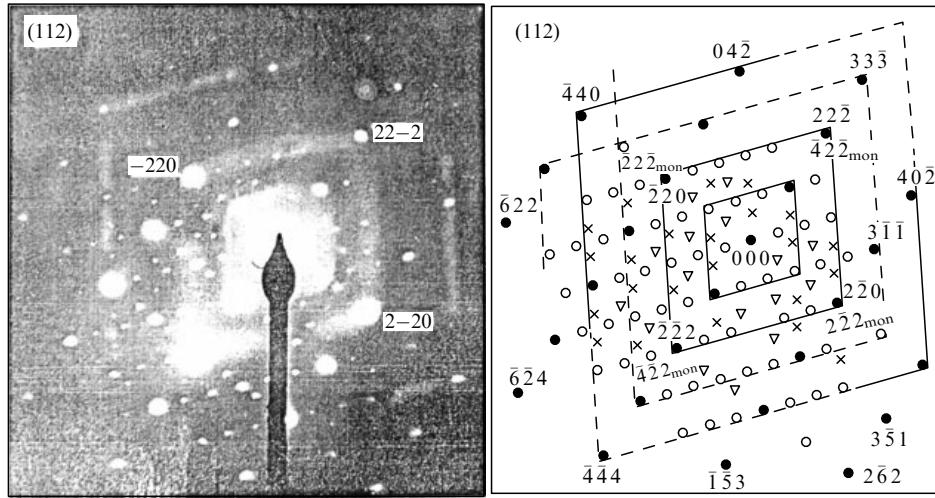


Рис. 18. Экспериментальная дифракционная картина упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида титана $TiO_{1.087}$ в сечении (112) обратной решетки базисной кубической фазы и схема дифракционной картины [80]: ● — структурные отражения базисной кубической решетки $B1$ неупорядоченного монооксида титана, ○ — сверхструктурные отражения упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 , × — двойниковые отражения упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 , ▽ — неидентифицированные отражения (возможно, отражения неизвестной упорядоченной фазы). Диффузные полосы, параллельные направлениям $[0\ 2\ -1]$ и $[2\ 0\ -1]$, показаны на схеме сплошной линией (слабо видимые полосы показаны штрихом). Ось зоны матрицы $[112]_{B1}^* \equiv [011]_{C2/m}^*$. Для ориентации указаны индексы нескольких структурных и сверхструктурных отражений.

тельно структурных узлов в направлениях $\pm[-1\ 5\ -2]$ и $\pm[5\ -1\ -2]$ соответственно. Ни одна из полос не проходит через узел (000). В анализируемом сечении (112) диффузные полосы образуют систему геометрически подобных и концентрически расположенных около первичного пятна (000) полностью или частично замкнутых ромбических контуров. Если бы полосы проходили через структурные узлы (включая запрещенные узлы типа $(-1\ 1\ 0)$, $(1\ -1\ 0)$ и т. д.), то отношение длин большой и малой диагоналей D/d любого ромба было бы равно $\sqrt{3}/\sqrt{2}$. Действительно, D_{id} есть расстояние между узлами $(nn-n)$ и $(-n-nn)$, где $n = 1, 2, 3, \dots$, и потому $D_{id} = a^*\sqrt{3n}$ (a^* — период обратной решетки ГЦК кристалла). Аналогично d_{id} есть расстояние между узлами $(-nn0)$ и $(n-n0)$, равное $a^*\sqrt{2n}$. Если величина смещений диффузных полос δ в направлениях $\pm[1\ 0\ 0]$, $\pm[0\ 1\ 0]$ и $\pm[0\ 0\ 1]$ обратной решетки одинакова, то $D = (a^* + \delta)\sqrt{3n}$ и $d = (a^* + \delta)\sqrt{2n}$ и отношение $D/d = (3/2)^{1/2}$ сохраняется неизменным. Если смещение имеется только в направлении $\pm[0\ 0\ 1]$, то $D/d > (3/2)^{1/2}$ и диагонали диффузного контура совпадают с направлениями $[1\ 1\ -1]$ и $[1\ -1\ 0]$. При смещении полос только в направлениях $\pm[1\ 0\ 0]$ и $\pm[0\ 1\ 0]$ отношение $D/d < (3/2)^{1/2}$; если величина смещений одинакова, малая диагональ диффузного контура совпадает с направлением $[1\ -1\ 0]$. Если же диффузные полосы смещены только в направлении $\pm[1\ 0\ 0]$ или $\pm[0\ 1\ 0]$, то диагонали диффузного контура не совпадают с направлениями $[1\ 1\ -1]$ и $[1\ -1\ 0]$ и $D/d \neq (3/2)^{1/2}$. На дифракционной картине монооксида $TiO_{1.087}$ отношение диагоналей наблюдаемых диффузных контуров $\sim (3/2)^{1/2}$, причем диагонали параллельны направлениям $[1\ 1\ -1]$ и $[1\ -1\ 0]$. Это означает, что в трехмерной обратной решетке ближайший к узлу (000) диффузный контур имеет форму куба, стенками которого являются диффузные плоскости, смещенные от этого узла на одинаковую величину $\delta_{100,010,001} = \Delta |\mathbf{k}_{100,010,001}|$ в направлениях $\pm[1\ 0\ 0]$, $\pm[0\ 1\ 0]$ и $\pm[0\ 0\ 1]$ ($\mathbf{k}_{100} = [1\ 0\ 0]$, $\mathbf{k}_{010} = [0\ 1\ 0]$, $\mathbf{k}_{001} = [0\ 0\ 1]$ и $|\mathbf{k}_{100}| = |\mathbf{k}_{010}| =$

$= |\mathbf{k}_{001}|$). Численный анализ дифракционной картины (рис. 18), выполненный в работе [80], показал, что величина относительного смещения Δ равна ~ 0.07 . Таким образом, положение плоских диффузных областей в обратном пространстве можно задать векторами

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_{100} &= \pm(\mathbf{k}_{h00} + \Delta\mathbf{k}_{100}) = \pm(h + \Delta)\mathbf{k}_{100}, \\ \mathbf{K}_{010} &= \pm(\mathbf{k}_{0k0} + \Delta\mathbf{k}_{010}) = \pm(k + \Delta)\mathbf{k}_{010}, \\ \mathbf{K}_{001} &= \pm(\mathbf{k}_{00l} + \Delta\mathbf{k}_{001}) = \pm(l + \Delta)\mathbf{k}_{001}, \end{aligned}$$

нормальными к соответствующим диффузным плоскостям.

Согласно [88] периодические диффузные эффекты, не проходящие через узлы обратной решетки базисной кубической фазы, могут быть связаны с ближним порядком замещения. Однако наблюдаемое для упорядоченного монооксида $TiO_{1.087}$ диффузное рассеяние отличается от диффузного рассеяния, характерного для большинства нестехиометрических карбидов и нитридов MX_y ($MX_y\square_{1-y}$) с ближним порядком замещения. Отличается оно и от диффузного рассеяния в неупорядоченных монооксидах титана $TiO_{1.00}$, $TiO_{1.19}$ и $TiO_{1.25}$ [39] (см. рис. 14, 15). Единственная сходная деталь — наличие линейных диффузных эффектов, параллельных направлению $[110]$, на дифракционной картине сечения (110) обратной решетки образца $TiO_{1.00}$. Однако на дифракционных картинах работы [39] эти эффекты не протяженные, а локальные; кроме того, их линейность является результатом вырождения сферических эффектов.

Как было отмечено, в нестехиометрических соединениях MX_y с базисной структурой $B1$ в случае ближнего порядка замещения диффузное рассеяние можно описать приближенной кластерной моделью переходного состояния [52–55]. В этой модели для описания распределения диффузного рассеяния в обратном пространстве используют кубический, октаэдрический или тетраэдрический кластер (или их сочетание), все или часть узлов которого заняты атомами X . Пространственное распределение

диффузного рассеяния в неупорядоченном TiO_y , обнаруженное в [39], также удалось описать в модели переходного состояния, используя комбинацию кластеров в виде тетраэдра и кубической элементарной ячейки.

Однако выполненные расчеты показали, что ни с одним из перечисленных простых или комбинированных модельных кластеров в сечении (112) обратной решетки ГЦК кристалла нельзя получить такие контуры диффузного рассеяния, которые наблюдаются на дифракционной картине упорядоченного монооксида титана $TiO_{1,087}$ в работах [79, 80]. На рисунках 19 и 20 показаны модельные контуры сечения (112) поверхности диффузного рассеяния, описываемые функциями (48)

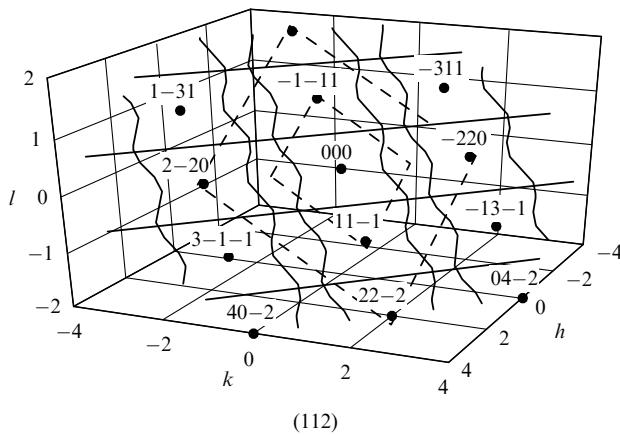


Рис. 19. Схема контуров диффузного рассеяния и положение структурных узлов (●) в сечении (112) обратной решетки ГЦК кристалла. Ближний порядок замещения смоделирован кластером в виде ГЦК элементарной ячейки, в соответствии с чем поверхность диффузного рассеяния описана функцией (48). Контуры, экспериментально наблюдавшиеся на дифракционной картине упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида титана $TiO_{1,087}$, показаны штриховыми линиями; сплошные линии — модельные контуры, соответствующие ближнему порядку замещения при описании поверхности диффузного рассеяния функцией (48) с параметром $C = 3$.

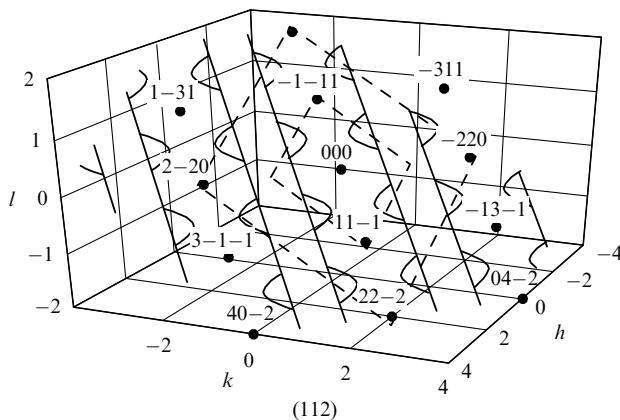


Рис. 20. Схема контуров диффузного рассеяния и положение структурных узлов (●) в сечении (112) обратной решетки ГЦК кристалла при моделировании ближнего порядка замещения тетраэдрическим кластером. Экспериментальные контуры, наблюдавшиеся на дифракционной картине упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида $TiO_{1,087}$, показаны штриховыми линиями; сплошные линии — модельные контуры, соответствующие ближнему порядку замещения при описании поверхности диффузного рассеяния функцией (47) с параметром $C = 1$.

или (47) соответственно, в сравнении с экспериментальными контурами, наблюдаемыми на дифракционной картине упорядоченного моноклинного монооксида $TiO_{1,087}$ [80]. Хорошо видно, что экспериментальные контуры диффузного рассеяния принципиально отличаются от модельных контуров, соответствующих ближнему порядку замещения. Следует отметить, что диффузное рассеяние, обусловленное ближним порядком замещения, обычно наблюдается на образцах нестехиометрических соединений, закаленных от температуры, которая немного выше температуры перехода беспорядок — порядок. Иначе говоря, такое диффузное рассеяние характерно именно для переходного состояния [52–55]. В [79, 80] дифракционная картина получена с упорядоченного нестехиометрического монооксида титана, поэтому диффузное рассеяние от ближнего порядка замещения отсутствует. В соответствии с теорией дифракции на искаженных кристаллах [76] плоские области диффузного рассеяния могут быть обусловлены волнами атомных смещений. С учетом этого авторы [80] предположили, что в упорядоченном монооксиде титана $TiO_{1,087}$ возникают волны атомных смещений, которые охватывают ограниченные плоские области обратного пространства с фиксированными значениями волновых векторов $\mathbf{K}_{100} \cong \pm(h + 0,07)\mathbf{k}_{100}$, $\mathbf{K}_{010} \cong \pm(k + 0,07)\mathbf{k}_{010}$ и $\mathbf{K}_{001} \cong \pm(l + 0,07)\mathbf{k}_{001}$. Именно вблизи этих векторов находятся максимумы интенсивности диффузного рассеяния, обусловленные ближним порядком смещения. Таким образом, результаты [80] позволяют считать, что при образовании моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 в нестехиометрическом кубическом монооксиде титана $TiO_{1,087}$ не только происходит перераспределение атомов и структурных вакансий, но и возникают волны атомных смещений.

Похожие полосы диффузного рассеяния наблюдали в работах [72–74] на дифракционной картине эпитаксиально-осажденных пленок сверхстехиометрического кубического нитрида $NbN_{1,2}(C,O)$ с вакансиями в подрешетке ниобия (см. рис. 11). Наличие вакансий в металлической подрешетке объединяет монооксид $TiO_{1,087}$ и нитрид $NbN_{1,2}(C,O)$ и отличает их от других нестехиометрических соединений со структурными вакансиями только в неметаллической подрешетке. Тем не менее разница в дифракционных картинах монооксида титана [80] и нитрида ниobia [72, 73] достаточно велика. На дифракционной картине упорядоченного монооксида титана диффузное рассеяние, характерное для ближнего порядка замещения, отсутствует, а интенсивность плоских контуров диффузного рассеяния, обусловленных атомными смещениями, заметно слабее, чем на дифракционной картине нитрида ниobia.

8. Заключение

Наиболее характерная особенность сильно нестехиометрических соединений — высокая концентрация структурных вакансий, которая может изменяться от нуля до нескольких десятков атомных процентов на нижней границе области гомогенности. Большая концентрация вакансий является предпосылкой для беспорядка или порядка в распределении атомов и вакансий в структуре нестехиометрических соединений. Отклонения от статистического (неупорядоченного) распределения атомов и вакансий сказываются на кристаллической структуре

нестехиометрических соединений в появлении ближнего или дальнего порядка.

Экспериментальные исследования нестехиометрических соединений (карбидов, нитридов, оксидов, тройных оксидов щелочных металлов типа феррита лития) и твердых растворов этих соединений дифракционными методами обнаружили разнообразные эффекты диффузного рассеяния. Появление на дифракционных картинах максимумов диффузного рассеяния обусловлено формированием ближнего порядка замещения, или смещения, или того и другого вместе. Таким образом, изучение диффузного рассеяния позволяет выяснить тонкие детали кристаллической структуры нестехиометрических соединений. Ближний порядок и корреляции в соединениях и твердых растворах с взаимозамещамыми металлическими атомами разного сорта наиболее целесообразно изучать с помощью диффузного рассеяния рентгеновского излучения. В соединениях, где возможно перераспределение неметаллических атомов разного сорта или неметаллических атомов и структурных вакансий, наиболее информативны диффузное рассеяние нейтронов и электронов. Заметим, что для изучения сложных разупорядоченных систем наиболее подходит дифракционная электронная микроскопия, так как получение в одном эксперименте изображения в реальном пространстве и дифракционной картины является явным преимуществом при проведении структурного исследования.

В случае ближнего порядка замещения топология интенсивности диффузного рассеяния в обратном пространстве может быть описана достаточно простой структурной моделью переходного состояния [52–55]. Переходное состояние непосредственно предшествует образованию дальнего порядка и моделируется одним или несколькими кластерами, строение которых соответствует геометрии кристаллической решетки рассматриваемого соединения.

Протяженные плоские области диффузного рассеяния, которые не проходят через структурные узлы обратной решетки и наблюдаются на дифракционных картинах упорядоченных фаз нестехиометрических соединений, обусловлены возникновением волн атомных смещений. Волны смещений охватывают ограниченные плоские области обратного пространства с фиксированными значениями волновых векторов.

Описанные в литературе экспериментальные результаты по диффузному рассеянию в сильно нестехиометрических соединениях показывают, что ближний порядок замещения сохраняется при температуре, которая может быть на 300–400 К выше, чем температура обратимого равновесного превращения беспорядок–порядок. Это означает, что ближний порядок необходимо учитывать при анализе структуры и теоретическом описании фазовых превращений нестехиометрических соединений.

Работа поддержана грантом РФФИ 06-03-32047а.

Список литературы

1. Гусев А И, Ремпель А А *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле* (Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2001)
2. Gusev A I, Rempel A A, Magerl A J *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides, and Oxides* (Berlin: Springer, 2001)
3. Гусев А И, Ремпель А А *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях* (М.: Наука, 1988)
4. Гусев А И *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений* (М.: Наука, 1991)
5. Ремпель А А *Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения* (Екатеринбург: Наука, 1992)
6. Гусев А И *Успехи химии* **57** 1595 (1988)
7. Gusev A I *Phys. Status Solidi B* **156** 11 (1989)
8. Назарова С З, Гусев А И *Журн. структ. химии* **42** 563 (2001)
9. Гусев А И, Назарова С З *УФН* **175** 681 (2005)
10. Кривоглаз М А, Смирнов А А *Теория упорядочивающих сплавов* (М.: Физматгиз, 1958)
11. Смирнов А А *Теория сплавов внедрения* (М.: Наука, 1979)
12. Хачатуян А Г *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М.: Наука, 1974)
13. Bethe H A *Proc. R. Soc. London Ser. A* **150** 552 (1935)
14. Cowley J M *Phys. Rev.* **77** 669 (1950)
15. Warren B E, Averbach B L, Roberts B W *J. Appl. Phys.* **22** 1493 (1951)
16. Кривоглаз М А *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами* (М.: Наука, 1967)
17. Ивернова В И, Кацнельсон А А *Ближний порядок в твердых растворах* (М.: Наука, 1977)
18. Gusev A I, Rempel A A *Phys. Status Solidi A* **84** 527 (1984)
19. Moisy-Maurice V et al. *Solid State Commun.* **39** 661 (1981)
20. Priem T "Etude de l'ordre à courte distance dans les carbures et nitrides non-stoichiometriques de metaux de transition par diffusion diffuse de neutrons", Rapport CEA-R-5499 (Gif-sur-Yvette: Commissariat a l'Energie Atomique, Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 1989)
21. Sparks C J, Borie B, in *Local Atomic Arrangements Studied by X-ray Diffraction: Proc. of a Symp., Chicago, Ill., 1965* (Metallurgical Soc. Conf., Vol. 36, Eds J B Cohen, J E Hilliard) (New York: Gordon and Breach, 1966) p. 5
22. Beuneu B et al. *J. Appl. Crystallogr.* **23** 497 (1990)
23. Sauvage M, Parthé E *Acta Crystallogr. A* **28** 607 (1972)
24. Sauvage M, Parthé E, Yelon W B *Acta Crystallogr. A* **30** 597 (1974)
25. Billingham J, Bell P S, Lewis M H *Acta Crystallogr. A* **28** 602 (1972)
26. De Novion C H, Maurice V *J. Phys. Colloq. (Paris)* **38** C7-211 (1977)
27. Fender B E F, in *Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering* (London: Oxford Univ. Press, 1973) p. 250
28. Priem T et al. *Solid State Commun.* **63** 929 (1987)
29. Priem T et al. *Physica B* **156–157** 47 (1989)
30. Priem T et al. *J. Phys. (Paris)* **50** 2217 (1989)
31. Priem T, Beuneu B, de Novion C H, in *X-ray and Neutron Structure Analysis in Materials Science* (Ed. J Hašek) (New York: Plenum Press, 1989) p. 149
32. De Novion C H et al., in *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides* (NATO ASI Series. Ser. E, No. 185, Ed. R Freer) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1990) p. 329
33. Moisy-Maurice V "Structure atomique des carbures non-stoichiometriques de metaux de transition", Rapport CEA-R-5127 (Gif-sur-Yvette: Commissariat a l'Energie Atomique, Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 1981)
34. Christensen A N J. *Cryst. Growth* **33** 99 (1976)
35. Buršík J, Weatherly G C *Phys. Status Solidi A* **174** 327 (1999)
36. Ремпель А А, Гусев А И *ФТТ* **32** 16 (1990)
37. Rempel A A, Gusev A I *Phys. Status Solidi B* **160** 389 (1990)
38. Hiraga K, Hirabayashi M *J. Phys. Colloq. (Paris)* **38** C7-224 (1977)
39. Castles J R, Cowley J M, Spargo A E C *Acta Crystallogr. A* **27** 376 (1971)
40. Terauchi H, Cohen J B *Acta Crystallogr. A* **35** 646 (1979)
41. Уманский Я С, Фадеева В И *ФММ* **19** 473 (1965)
42. Уманский Я С, Фадеева В И *ФММ* **20** 719 (1965)
43. Уманский Я С, Фадеева В И *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* **2** 82 (1966)
44. Уманский Я С, Фадеева В И *Кристаллография* **11** 130 (1966)
45. Уманский Я С, Мюллер А С *Изв. вузов. Сер. Черная металлургия* (7) 130 (1969)
46. Уманский Я С, Мюллер А С *Изв. вузов. Сер. Черная металлургия* (1) 128 (1970)
47. Rudman P S *Acta Metall.* **12** 1381 (1964)
48. Горбачева Т Б и др. *ФММ* **39** 768 (1975)
49. Кацнельсон А А, Горбачева Т Б *ФММ* **32** 742 (1971)

50. Кацнельсон А А, Горбачева Т Б, Рыбальченко Р В *ФММ* **34** 211 (1972)
51. Clapp P C, Moss S C *Phys. Rev.* **171** 754 (1968)
52. De Ridder R, van Tendeloo G, Amelinckx S *Acta Crystallogr. A* **32** 216 (1976)
53. De Ridder R et al. *Phys. Status Solidi A* **38** 663 (1976)
54. De Ridder R et al. *Phys. Status Solidi A* **40** 669 (1977)
55. De Ridder R, in *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science* 2nd ed. (Eds S Amelinckx, R Gevers, J Van Landuyt) (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1978) p. 429
56. Brunel M, de Bergevin F *J. Phys. Chem. Solids* **30** 2011 (1969)
57. Bursik J, Weatherly G C *Phys. Status Solidi A* **176** 835 (1999)
58. Sommerfeld A, Bethe H A, in *Handbuch der Physik* Vol. 24 2nd ed. (Berlin: Springer, 1933) p. 333
59. Келлерман Д Г, Шалаева Е В, Гусев А И *ФТТ* **46** 1633 (2004)
60. Van Tendeloo G, Amelinckx S, in *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids: Proc. of the Inst. for Advanced Study, Scottsdale, Arizona, USA, 1969* (Eds L Eyring, M O'Keeffe) (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1970) p. 97
61. Murata Y, Yukawa N *J. Less-Common Met.* **141** 235 (1988)
62. Murata Y et al. *J. Less-Common Met.* **141** 309 (1988)
63. Ohshima K et al. *Acta Crystallogr. A* **44** 167 (1988)
64. Chevalier J-P A A, Stobbs W M *Acta Metall.* **24** 535 (1976)
65. Venables J D, Lye R G *Philos. Mag.* **19** 565 (1969)
66. Li P, Howe J M *Acta Mater.* **51** 1261 (2003)
67. Seitz F, Koehler JS, in *Solid State Physics. Advances in Research and Applications* Vol. 2 (Eds F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1956) p. 305
68. Morillo J, de Novion C H, Dural J *Radiat. Eff.* **55** 67 (1981)
69. Allison C Y, Stoller R E, Kenik E A J. *Appl. Phys.* **63** 1740 (1988)
70. Gosset D et al. *Radiat. Eff. Defects Solids* **118** 207 (1991)
71. Morillo J, Le T N, Jackierowicz G *Ann. Chim. (France)* **16** 397 (1991)
72. Shalaeva E V et al. *J. Phys. IV Colloq. (Paris)* **1** C2-209 (1991)
73. Shalaeva E V, Mitrofanov B V, Shveikin G P *Phys. Status Solidi A* **154** 505 (1996)
74. Шалаева Е В, Борисов С В, Махнев А А, в сб. *Химия твердого тела. Структура, свойства и применение новых неорганических материалов* (Отв. ред. Г П Швейкин, А Л Ивановский) (Екатеринбург: Институт химии твердого тела УрО РАН, 1998) с. 56
75. Shalaeva E V et al. *Thin Solid Films* **261** 64 (1995)
76. Guinier A *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies* (New York: Dover, 1994)
77. Watanabe D et al., in *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids: Proc. of the Inst. for Advanced Study, Scottsdale, Arizona, USA, 1969* (Eds L Eyring, M O'Keeffe) (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1970) p. 238
78. Bell P S, Lewis M H *Phys. Status Solidi A* **7** 431 (1971)
79. Валеева А А и др. *Письма в ЖЭТФ* **77** 28 (2003)
80. Валеева А А, Гусев А И *Письма в ЖЭТФ* **79** 579 (2004)
81. Barman S R, Sarma D D *Phys. Rev. B* **49** 16141 (1994)
82. Gokhale S, Barman S R, Sarma D D *Phys. Rev. B* **52** 14526 (1995)
83. Leung C et al. *Phys. Rev. B* **54** 7857 (1996)
84. Валеева А А, Ремпель А А, Гусев А И *Письма в ЖЭТФ* **73** 702 (2001)
85. Валеева А А, Ремпель А А, Гусев А И *Доклады РАН* **382** 320 (2002)
86. Гусев А И, Валеева А А *ФТТ* **45** 1185 (2003)
87. Валеева А А и др. *ФТТ* **45** 84 (2003)
88. Cowley J M *Diffraction Physics* 3rd ed. (Amsterdam: Elsevier, 1995)

Short-range order and diffuse scattering in nonstoichiometric compounds

A.I. Gusev

Institute of Solid State Chemistry, Ural Division of the Russian Academy of Sciences,
ul. Pervomaiskaya 91, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation
Tel. (7-343) 374-73 06. Fax (7-343) 374-44 95
E-mail: gusev@ishm.uran.ru

Diffraction studies of nonstoichiometric compounds have revealed a diverse range of diffuse scattering effects due to the short-range order induced by atom and vacancy substitution or by atomic displacements. In this paper, diffuse neutron and X-ray scattering data and electron diffraction data on short-range order in nonstoichiometric compounds are discussed. It is shown that the redistribution of non-metallic atoms and structural vacancies in disordered nonstoichiometric carbides, nitrides, and oxides produces diffuse intensity maxima in diffraction patterns, as does the redistribution of mutually substitutable metallic atoms in the solid solutions of nonstoichiometric compounds before long-range order sets in. A discussion is given of whether the cluster model of transition state is adequate for describing diffuse scattering intensity profile in a nonstoichiometric compound with substitutional short-range order. Flat extended diffuse scattering regions observed in the diffraction patterns of ordered phases and not passing through reciprocal lattice sites are discussed and shown to be due to the appearance of atomic displacement waves in the material.

PACS numbers: **61.10.-i, 61.12.-q, 61.66.Fn, 61.72.Ji**

Bibliography — 88 references

Received 17 November 2005

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **176** (7) 717–743 (2006)

Physics – Uspekhi **49** (7) (2006)