

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Эффекты атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических карбидах

А.А. Ремпель

Проведен анализ электронной структуры сильно нестехиометрических карбидов переходных металлов в упорядоченном и неупорядоченном состояниях, объясняющий причины влияния атомного и вакансионного порядков на физические свойства карбидов. Показано, что зависимость свойств карбидов от распределения атомов углерода в неметаллической подрешетке связана как с симметрией кристалла, так и с симметрией ближайшего окружения этих атомов. Получены экспериментальные данные атомного и вакансионного порядков в карбидах с помощью рассмотрения фазовых переходов порядок–беспорядок для анализа и объяснения природы сверхструктуры при высоких концентрациях вакансий в карбидах.

PACS numbers: 61.50Ks, 61.72.Bb, 64.80.–v, 70.

Содержание

1. Введение (33).
 2. Кристаллическая структура (33).
 - 2.1. Карбиды как нестехиометрические соединения внедрения.
 - 2.2. Упорядоченные карбиды. 2.3. Период базисной решетки.
 3. Электронное строение и спектроскопия упорядоченных карбидов (41).
 - 3.1. Рентгеновские эмиссионные и фотоэлектронные спектры.
 - 3.2. Электронно-позитронная аннигиляция.
 4. Влияние упорядочения на свойства карбидов (50).
 - 4.1. Электрокинетические свойства. 4.2. Магнитная восприимчивость. 4.3. Сверхпроводимость. 4.4. Теплоемкость.
 5. Заключение (60).
- Список литературы (60).

1. Введение

Карбиды переходных металлов IV и V групп занимают особое место среди нестехиометрических соединений. Они обладают простым однотипным строением и протяженными областями гомогенности. Наряду с нитридами и низшими кубическими оксидами карбиды образуют группу соединений, которые в литературе часто называют фазами или соединениями внедрения, сплавами внедрения, соединениями переменного состава [1–7]. Наиболее удачное название — нестехиометрические соединения внедрения [8].

А.А. Ремпель. Институт химии твердого тела. Уральское отделение РАН, 620219 Екатеринбург, ул. Первомайская 91
Факс (3432) 44-44-95
E-mail: rempel@gusev.e-burg.su.

Статья поступила 20 марта 1995 г.,
после доработки 5 июля 1995 г.

Атомное упорядочение нестехиометрических карбидов — весьма распространенное, но мало изученное (по сравнению с металлическими сплавами) явление. В особенности это относится к влиянию упорядочения на электронное строение и свойства этих соединений. Это обусловлено, по-видимому, сложностью разделения эффектов упорядочения и эффектов, связанных с изменением состава нестехиометрических карбидов, что требует особой тщательности и высокой точности экспериментальных исследований.

Причиной атомного упорядочения в нестехиометрических карбидах являются те возмущения атомной и электронной структур, которые возникают при введении в неметаллическую решетку этих соединений вакансий. Несмотря на то, что металлическая подрешетка в первом приближении не меняет свою симметрию, она все же испытывает искажения: происходят локальные статические смещения атомов относительно вакансий, изменяется среднее расстояние между атомами, т.е. параметр решетки. Что касается неметаллических атомов, то наряду с локальными статическими смещениями происходит и их перераспределение в своей подрешетке. Естественно, что перечисленные изменения в атомном строении нестехиометрических карбидов должны существенно влиять на их физико-химические свойства. Это и является предметом данного обзора.

2. Кристаллическая структура

2.1. Карбиды как нестехиометрические соединения внедрения

Нестехиометрическими называют обычно все те соединения, в которых высокая концентрация атомных дефектов наблюдается даже при отсутствии примесных атомов. Однако абсолютно бездефектных кристаллов

вообще не существует, поэтому само по себе наличие дефектов не является признаком нестехиометрии. Существенный признак нестехиометрии — это такая термодинамически равновесная концентрация дефектов (вакансий), которая обеспечивает взаимодействие между ними. С учетом сказанного нестехиометрическими следует называть соединения, обладающие такими областями гомогенности, в пределах которых, по меньшей мере, достигается минимальная концентрация вакансий, обеспечивающая их взаимодействие между собой. К таким соединениям относятся, в частности, кубические MC_y ($MC_y \square_{1-y}$) и гексагональные M_2C_y ($M_2C_y \square_{1-y}$) карбиды переходных металлов IV и V групп (\square — структурная вакансия).

Особенностью структуры карбидов MC_y и M_2C_y является внедрение атомов углерода в октаэдрические междоузлия металлической подрешетки; при этом атомы углерода могут занимать все междоузлия или только часть их. Атомы углерода и незаполненные междоузлия металлической подрешетки (структурные вакансии) образуют в неметаллической подрешетке раствор замещения, в котором структурная вакансия выступает как аналог неметаллических атомов внедрения. Концентрация структурных вакансий в неметаллической подрешетке, определяющая нестехиометрию карбида (степень отклонения его состава от стехиометрического $MC_{1,00}$ или $M_2C_{1,00}$), может быть очень высока и достигать на нижней границе области гомогенности карбида 30–60 ат. %. Это свидетельствует об исключительной устойчивости кристаллической решетки карбидов к образованию структурных вакансий. В отличие от всех других соединений карбида MC_y (наряду с кубическими нитридами MN_y) при сохранении неизменной кристаллической структуры могут иметь химический состав, меняющийся в очень широких пределах — от $MC_{1,00}$ до $MC_{0,35-0,40}$.

Переходные металлы IV группы (Ti, Zr, Hf), имеющие гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру, образуют карбиды MC_y только с гранцентрированной (ГЦК) металлической подрешеткой. Переходные металлы с объемноцентрированной (ОЦК) структурой (V, Nb, Ta) образуют карбиды MC_y с ГЦК или M_2C_y с ГПУ металлической подрешеткой.

Дефектность кристаллической структуры, т.е. наличие высокой концентрации структурных вакансий, является одним из самых важных свойств нестехиометрических соединений внедрения. Влияние дефектности структуры на свойства нестехиометрических соединений весьма значительно. Именно по этой причине большинство исследований, выполненных в 70–80-е годы, посвящено установлению зависимости тех или иных свойств от относительного содержания металла, неметалла и структурных вакансий. Вместе с тем в последние годы показано, что при обсуждении структуры и свойств нестехиометрических соединений внедрения нужно учитывать не только относительное количество атомов и вакансий, но и характер их расположения в решетке.

В нестехиометрических карбидах MC_y и M_2C_y при наличии вакансий ($y < 1, 0$) число позиций в кристаллической решетке больше, чем число занимающих эти позиции атомов. При определенных условиях распределение атомов углерода по имеющимся позициям будет иметь случайный, неупорядоченный характер. По этой причине неупорядоченные нестехиометрические карбиды

не обладают трансляционной симметрией кристалла стехиометрического состава. Однако случайное распределение атомов углерода по узлам неметаллической подрешетки означает, что вероятности заполнения ее узлов являются равными, вследствие чего все узлы неметаллической подрешетки кристаллографически эквивалентны. Иначе говоря, неупорядоченные нестехиометрические карбиды обладают трансляционной симметрией некоторой решетки вероятностей заполнения узлов.

Для нестехиометрических карбидов, содержащих значительное число структурных вакансий, неупорядоченное состояние термодинамически равновесно при температуре выше температуры фазового перехода порядок–беспорядок T_{trans} , которая для разных карбидов составляет от 900 до 1500 К. При $T < T_{trans}$ термодинамически равновесно только упорядоченное состояние этих соединений, однако для его достижения требуется, как правило, проведение длительного отжига или других специальных термических обработок. Напротив, неупорядоченное состояние легко сохраняется в процессе обычного охлаждения или закалки полученных высокотемпературным спеканием карбидов и, обладая достаточной устойчивостью, может существовать при $T < T_{trans}$ как метастабильное. Заметим, что при одинаковой температуре свойства одного и того же нестехиометрического карбида заданного состава в упорядоченном и метастабильном неупорядоченном состояниях различны [9].

Простота получения неупорядоченного состояния непосредственно при синтезе нестехиометрических карбидов привела к широко распространенному ошибочному представлению о том, что неупорядоченное распределение атомов и вакансий — основное и едва ли не единственное структурное состояние этих соединений. По этой причине в большинстве экспериментальных работ 60–70-х годов вопрос о структурном состоянии изучаемых нестехиометрических соединений внедрения, в том числе карбидов переходных металлов IV и V групп, вообще не возникал. Наблюдавшееся расхождение в свойствах карбидов одинакового состава обычно объясняли экспериментальными ошибками и неточностью определения состава. Лишь развитие экспериментальной техники и, в особенности, применение дифракции нейтронов для изучения кристаллической структуры нестехиометрических соединений внедрения обнаружили, что в этих соединениях при определенных условиях наблюдается упорядоченное распределение неметаллических атомов внедрения и структурных вакансий.

Металлы IV группы (Ti, Zr, Hf) образуют только монокарбиды TiC_y , ZrC_y и HfC_y со структурой типа B1 (NaCl), состав которых может значительно отклоняться от стехиометрического $MC_{1,00}$ ($0,35 \leq y \leq 1,00$).

Переходные металлы V группы (ванадий, ниобий, тантал) наряду с кубическими карбидами VC_y , NbC_y и TaC_y образуют при высоких температурах неупорядоченные низшие карбиды V_2C , Nb_2C и Ta_2C с ГПУ структурой типа $L'3$ (W_2C). Области гомогенности монокарбидов MC_y металлов V группы уже, чем для монокарбидов металлов IV группы, но все еще достаточно широки ($0,70 \leq y \leq 1,00$). В отличие от других карбидов переходных металлов IV и V групп для кубического карбида ванадия VC_y в нормальных условиях верхней границей области гомогенности является и нестехиомет-

рический карбид $VC_{0,87}$ с высокой концентрацией структурных вакансий в подрешетке углерода.

Таким образом, рассматриваемые нестехиометрические карбиды кристаллизуются в гранцентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной структурах. Эти структуры можно представить в виде последовательно чередующихся атомных слоев. Например, в случае монокарбидов со структурой типа $B1$ ($NaCl$) перпендикулярно направлению $[111]_{B1}$ (или перпендикулярно эквивалентным направлениям $[\bar{1}\bar{1}1]_{B1}$, $[\bar{1}1\bar{1}]_{B1}$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{B1}$) чередуются плоскости, образованные только металлическими и только неметаллическими атомами. Чередование металлических атомных плоскостей по характеру их взаимного положения относительно друг друга дает последовательность типа $ABC\ ABC\ \dots$, т.е. плотнейшую упаковку по кубическому закону. Если слои, образованные узлами неметаллических атомов (как заполненными, так и вакантными), обозначить через X , Y и Z (слои Y и Z смещены относительно слоя X так же, как слои B и C смещены относительно слоя A), то общая последовательность атомных слоев будет $AXBYCZ\ AXBYCZ\ \dots$

2.2. Упорядоченные карбиды

Атомное упорядочение как структурный фазовый переход беспорядок–порядок является результатом перераспределения атомов по узлам кристаллической решетки твердого раствора замещения. В неупорядоченном состоянии взаимозамещающие компоненты твердого раствора распределены по узлам некоторой кристаллической решетки случайным образом; при этом вероятности заполнения любого узла решетки атомом данного сорта совпадают с его концентрацией в растворе. При понижении температуры происходит фазовый переход типа беспорядок–порядок, в результате которого узлы кристаллической решетки неупорядоченного раствора разбиваются на несколько подрешеток. Подрешетки упорядоченного раствора отличаются друг от друга вероятностями заполнения их узлов атомами данного сорта.

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

Таким образом, наличие структурных вакансий в нестехиометрических карбидах при определенных условиях может приводить к упорядочению. В неупорядоченных нестехиометрических карбидах атомы углерода статистически распределены по узлам дефектной (содержащей структурные вакансии) неметаллической подрешетки. В результате упорядочения, происходящего при понижении температуры, неупорядоченная неметаллическая подрешетка в простейшем случае разбивается на подрешетку атомов углерода и подрешетку структурных вакансий. Упорядочение сопровождается понижением симметрии пространственной группы кристалла, поскольку часть преобразований симметрии неупорядоченной неметаллической подрешетки, совмещающих друг с другом заполненные и незаполненные узлы, не

будет входить в группу элементов симметрии упорядоченного кристалла, так как эти узлы становятся кристаллографически неэквивалентными.

Подробное описание различных сверхструктур нестехиометрических карбидов можно найти в работах [8, 10–12]. Это дает возможность ограничиться перечислением наиболее типичных упорядоченных фаз нестехиометрических карбидов и их краткой характеристикой (табл. 1).

По данным нейтронографических исследований [13, 14] в нестехиометрических карбидах титана и циркония при медленном охлаждении от температуры 1200–1400 К образуются упорядоченные кубические фазы типа M_2C ; элементарные ячейки этих сверхструктур имеют удвоенный (по сравнению с неупорядоченными карбидами) период решетки. Изучение кинетики образования кубической сверхструктуры Ti_2C [50] показало, что рассматриваемое упорядочение является переходом первого рода. Авторы [15, 18] полагают, что упорядоченные фазы типа M_2C карбидов титана и циркония имеют тригональную симметрию.

Согласно теоретическим расчетам [17, 20–23] в карбидах титана и циркония TiC_y и ZrC_y в зависимости от содержания углерода возможно образование упорядоченных фаз типа M_2C , M_3C_2 и M_6C_5 , а в нестехиометрическом карбиде гафния HfC_y могут появляться фазы Hf_3C_2 и Hf_6C_5 .

В карбиде ванадия VC_y обнаружены тригональная (пр. гр. $P3_1$) и моноклинная (пр. гр. $C2$) упорядоченные фазы V_6C_5 [27–29]. Моноклинный упорядоченный карбид V_6C_5 (пр. гр. $C2/m$) наблюдали авторы [51], изучавшие дальний порядок в карбиде ванадия методом электронной микроскопии. Кроме этого, установлено, что в карбиде ванадия при температуре 1460 К происходит переход беспорядок–порядок, приводящий к образованию кубической упорядоченной фазы V_8C_7 [31–33]. Заметим, что сверхструктура типа M_8X_7 в каких-либо других нестехиометрических соединениях внедрения не наблюдалась и, судя по результатам расчетов [8, 21, 23, 52], ее образование в соединениях MX_y с областью гомогенности, верхней границе которой соответствует $y \approx 1,00$, невозможно. В карбиде ванадия VC_y образование сверхструктуры V_8C_7 является, по-видимому, краевым эффектом, обусловленным положением верхней границы области гомогенности неупорядоченного карбида VC_y при $y = 0,87$, а не при $y = 1,00$, как для других нестехиометрических соединений.

Исследования упорядочения в нестехиометрическом монокарбиде ниобия NbC_y методами электронной микродифракции [28, 35] и нейтронографии [36–42] показали, что в результате отжига при температуре ниже 1300 К в широкой области составов вблизи $NbC_{0,83}$ образуется упорядоченная фаза Nb_6C_5 . Авторы [28, 35, 36] полагают, что упорядоченный карбид Nb_6C_5 имеет тригональную структуру, аналогичную структуре V_6C_5 [27]. Согласно результатам [38–42, 51, 53] сверхструктура Nb_2C_5 имеет моноклинную симметрию; элементарная ячейка этой упорядоченной фазы относится к пространственной группе $C2/m$.

Согласно [21–24] вблизи нижней границы области гомогенности NbC_y при $T < 900$ К в узкой области $NbC_{0,67} - NbC_{0,71}$ может существовать упорядоченная фаза Nb_3C_2 с ромбической или моноклинной решеткой.

Исследование карбида $TaC_{0,83}$ методом дифракции электронов [54] обнаружило диффузную полосу, геомет-

Таблица 1. Упорядоченные фазы нестехиометрических карбидов в системах М – С (М – Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta)

Упорядоченная фаза				Базисная фаза		Литература
формульный состав	область существования фазы или содержания углерода (ат.%)	тип решетки (симметрия)	пространственная группа	формульный состав	тип решетки	
1	2	3	4	5	6	7
Ti ₂ C	TiC _{0,52} – TiC _{0,71}	кубическая	<i>Fd3m</i>	TiC	<i>B1</i>	[13, 14]
Ti ₂ C	33,0 – 43,0	тригональная	<i>P3₁21</i>	TiC	<i>B1</i>	[15]
Ti ₃ C ₂	TiC _{0,64} – TiC _{0,68}	ромбическая	<i>C222₁</i>	TiC	<i>B1</i>	[16]
Ti ₂ C	TiC _{0,47} – TiC _{0,54}			TiC	<i>B1</i>	[17]
Ti ₃ C ₂	TiC _{0,62} – TiC _{0,70}			TiC	<i>B1</i>	[17]
Ti ₆ C ₅	TiC _{0,80} – TiC _{0,90}			TiC	<i>B1</i>	[17]
δ' – ZrC _x	39,0 – 43,0	тригональная		ZrC	<i>B1</i>	[18]
ZrC _x	ZrC _{0,63} – ZrC _{0,74}	кубическая		ZrC	<i>B1</i>	[14]
ZrC _{0,75}	ZrC _{0,69} – ZrC _{0,77}	кубическая		ZrC	<i>B1</i>	[19]
Zr ₂ C	ZrC _{0,47} – ZrC _{0,54}			ZrC	<i>B1</i>	[8, 20–24]
Zr ₃ C ₂	ZrC _{0,60} – ZrC _{0,71}			ZrC	<i>B1</i>	[8, 20–24]
Zr ₆ C ₅	ZrC _{0,76} – ZrC _{0,92}			ZrC	<i>B1</i>	[8, 20–24]
Hf ₃ C ₂	HfC _{0,67} – HfC _{0,72}			HfC	<i>B1</i>	[8, 20–25]
Hf ₆ C ₅	HfC _{0,77} – HfC _{0,90}			HfC	<i>B1</i>	[8, 20–25]
β _p –V ₂ C	33,0 (VC _{0,5})	ромбическая, тип ζ – Fe ₂ N	<i>Pbcn</i>	V ₂ C	<i>L'3</i>	[18,26]
β'–V ₂ C	33,0 (VC _{0,5})	гексагональная		V ₂ C	<i>L'3</i>	[18, 26]
V ₆ C ₅	45,5 (VC _{0,83})	тригональная	<i>P3₁</i>	VC _y	<i>B1</i>	[27]
V ₆ C ₅	45,5 (VC _{0,83})	моноклинная	<i>C2</i>	VC _y	<i>B1</i>	[28, 29]
δ–VC _x	45,5 (VC _{0,83})	тригональная		VC _y	<i>B1</i>	[18]
δ''–VC _x	45,0 – 47,0	моноклинная		VC _y	<i>B1</i>	[30]
V ₈ C ₇	46,6 (VC _{0,87})	кубическая	<i>P4₃32</i>	VC _y	<i>B1</i>	[31–33]
Nb ₂ C	33,3 (NbC _{0,5})	ромбическая, тип ζ – Fe ₂ N	<i>Pnma</i>	Nb ₂ C	<i>L'3</i>	[34]
Nb ₂ C	33,3 (NbC _{0,5})	гексагональная, тип ε – Fe ₂ N		Nb ₂ C	<i>L'3</i>	[34]
Nb ₆ C ₅	NbC _{0,75} – NbC _{0,84}	тригональная		NbC	<i>B1</i>	[28, 35–37]
Nb ₆ C ₅	NbC _{0,81} – NbC _{0,88}	моноклинная	<i>C2/m</i>	NbC	<i>B1</i>	[38–42]
Nb ₃ C ₂	NbC _{0,67} – NbC _{0,71}			NbC	<i>B1</i>	[8, 20–24]
Nb ₆ C ₅	NbC _{0,78} – NbC _{0,90}			NbC	<i>B1</i>	[8, 20–24]
Ta ₂ C	33,3 (TaC _{0,5})	тригональная		Ta ₂ C	<i>L'3</i>	[43]
Ta ₆ C ₅	TaC _{0,79} – TaC _{0,89}	несоразмерная фаза		TaC	<i>B1</i>	[44–49]
Ta ₆ C ₅	TaC _{0,81} – TaC _{0,89}			TaC	<i>B1</i>	[8, 20–24]

рия которой соответствует упорядочению типа M₆C₅ с очень малой степенью порядка. Результаты термодинамических расчетов фазового перехода беспорядок–порядок в карбиде тантала и равновесной фазовой диаграммы Ta–C [8, 10, 20–23, 55, 56] показывают, что единственной возможной упорядоченной фазой карбида тантала является сверхструктура типа M₆C₅.

Нейтроннографическое исследование упорядочения карбида тантала TaC_y [47–49] обнаружило, что в области составов TaC_{0,79} – TaC_{0,89} образуется несоразмерная сверхструктура, по типу близкая к M₆C₅.

Благодаря образованию множества сверхструктур нестехиометрические карбиды являются удобным объектом для изучения атомно-вакансионного упорядочения. Экспериментальные результаты, обобщенные в работах [8, 10, 11, 57] и кратко рассмотренные в этом разделе, показывают, что с кристаллографической точки зрения в нестехиометрических карбидах MC_y с базисной структурой *B1* возможно образование упорядоченных фаз типа M₂C (пр. гр. *R3m*, *Fd3m*, *I4₁/amd*, *P4/mmm*), M₃C₂ (пр. гр. *C222₁*, *Immm*, *P2*, *P3m1*), M₄C₃ (пр. гр. *Pm3m*, *I4/mmm*), M₆C₅ (пр. гр. *C2/m*, *P3₁*, *C2*) и M₈C₇ (пр. гр. *Fm3m*, *P4₃32*) или, в общем виде, M_{2t}C_{2t-1} (*t* = 1; 1, 5; 2; 3; 4).

Симметричный анализ всех кристаллографически возможных сверхструктур нестехиометрических кубических карбидов, выполненный ранее [12, 52], позволил найти для каждой из них канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок, т.е. совокупность всех неэквивалентных сверхструктурных векторов $\mathbf{k}_s^{(j)}$ обратной решетки, входящих в построенную вокруг структур-

ного узла первую зону Бриллюэна базисной неупорядоченной решетки ($\mathbf{k}_s^{(j)}$ — *j*-й луч звезды волнового вектора $\{\mathbf{k}_s\}$; здесь и далее нумерация звезд волновых векторов первой зоны Бриллюэна ГЦК-кристалла дается в соответствии с [58, 59], нумерация лучей — в соответствии с [10]).

Симметричный анализ [12] показал, что образование рассматриваемых карбидных сверхструктур может быть связано с одной или несколькими звездами $\{\mathbf{k}_s\}$. Каждой звезде $\{\mathbf{k}_s\}$ соответствует параметр дальнего порядка η_s , т.е. число параметров дальнего порядка, описывающих сверхструктуру, совпадает с числом звезд сверхструктурных волновых векторов.

Среди звезд, по которым происходят фазовые преобразования в карбидах, встречаются как лифшицевские, так и нелифшицевские звезды. Лифшицевским, т.е. симметричным, звездам соответствуют такие точки в зоне Бриллюэна, которые имеют определенный набор элементов симметрии. Этот набор элементов симметрии обеспечивает их тождественное преобразование или перевод в эквивалентные положения. Такой набор элементов симметрии обязательно содержит оси, пересекающиеся друг с другом или с плоскостями симметрии, или инверсию. Таким образом, группа волнового вектора лифшицевской точки зоны Бриллюэна должна содержать элементы симметрии, пересекающиеся в одной точке (о таких группах говорят, что они обладают центральной точкой).

Лучи лифшицевских звезд записываются через основные векторы обратной решетки с помощью численно

фиксированных параметров (например, первые лучи звезд $\{\mathbf{k}_8\}$, $\{\mathbf{k}_9\}$, $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_{11}\}$ зоны Бриллюэна ГЦК-решетки), тогда как в случае нелифшицевских звезд общего типа $\mathbf{k}_0^{(1)} = \mu_1 \mathbf{b}_1 + \mu_2 \mathbf{b}_2 + \mu_3 \mathbf{b}_3$ значения параметров μ_i при векторах \mathbf{b}_i не обусловлены какими-либо симметричными причинами.

Необходимым условием фазового перехода второго рода является тождественное равенство нулю коэффициента при кубическом члене разложения свободной энергии по параметру дальнего порядка [60, 61]. Это возможно, если симметричный куб неприводимого представления, ответственного за фазовый переход, не содержит единичного представления пространственной группы симметрии неупорядоченного кристалла. Если фазовый переход второго рода происходит с изменением трансляционной симметрии, то теоретико-групповой критерий Ландау эквивалентен следующему необходимому условию, сформулированному в работе [62]: фазовый переход второго рода возможен лишь в том случае, если из векторов звезды, связанных с фазовым превращением, нельзя выбрать три (не обязательно различных) вектора, сумма которых была бы равна нулю или структурному вектору \mathbf{H} обратной решетки неупорядоченного кристалла. Таким образом, при фазовом переходе второго рода

$$\left. \begin{matrix} \mathbf{k}_s^{(j_1)} + \mathbf{k}_s^{(j_2)} + \mathbf{k}_s^{(j_3)} \\ 3\mathbf{k}_s^{(j)} \end{matrix} \right\} \neq 0 \text{ или } \neq \mathbf{H}. \quad (1)$$

Условие (1) применимо, если пространственная группа упорядоченной фазы является подгруппой симметрии неупорядоченной фазы, что выполняется для всех обсуждаемых карбидных сверхструктур.

Переходы беспорядок–порядок $\text{MC}_y - \text{M}_2\text{C}$ (пр. гр. $R\bar{3}m$, $Fd\bar{3}m$, $I4_1/amd$) связаны с одной из лифшицевских звезд $\{\mathbf{k}_9\}$ или $\{\mathbf{k}_8\}$, для которых условие (1) всегда выполняется и указанные переходы удовлетворяют критерию Ландау для фазовых переходов второго рода.

Каналы фазовых переходов, связанных с образованием тетрагональных сверхструктур M_2C (пр. гр. $P4/mmm$) и M_4C_3 (пр. гр. $I4/mmm$) и кубических сверхструктур M_4C_3 (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и M_8X_7 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), включают либо лучи только звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$, либо лучи этой звезды и звезд $\{\mathbf{k}_9\}$ или $\{\mathbf{k}_8\}$. Для звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ условие (1) не выполняется, поэтому образование этих сверхструктур может быть только фазовым переходом первого рода.

Образование сверхструктур типа M_3C_2 связано с искажением симметрии по одной или двум нелифшицевским звездам $\{\mathbf{k}_5\}$, $\{\mathbf{k}_4\}$ или $\{\mathbf{k}_3\}$; кроме того, для каждой из этих сверхструктур в канале перехода имеется такой структурный вектор $\mathbf{k}_s^{(j)}$, который, будучи утроенным, совпадает с одним из структурных узлов обратной решетки: для ромбических (пр. гр. $Immm$ и $C222_1$) сверхструктур $3\mathbf{k}_4^{(1)} = (220)$, для моноклинной (пр. гр. $P2$) и тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$) сверхструктур $3\mathbf{k}_4^{(5)} = (202)$ и $3\mathbf{k}_5^{(6)} = (1\bar{1}1)$ соответственно. Из этого следует, что условие (1) не выполняется и формирование упорядоченных фаз типа M_3C_2 является фазовым переходом первого рода.

Для кубической сверхструктуры M_8C_7 (пр. гр. $P4_32$) канал фазового перехода включает все лучи лифшицевских звезд $\{\mathbf{k}_9\}$ и $\{\mathbf{k}_8\}$ и нелифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_4\}$, причем сумма трех входящих в канал перехода сверх-

структурных векторов $(\mathbf{k}_4^{(1)} + \mathbf{k}_4^{(5)} + \mathbf{k}_4^{(9)})$ равна структурному вектору (111) обратной решетки. Ясно, что образование этой сверхструктуры может быть только переходом первого рода.

Общим типом сверхструктуры для всех нестехиометрических карбидов MC_y с базисной структурой $B1$ (NaCl) является M_6C_5 . Определение каналов фазовых переходов [10, 12, 63, 64] показало, что образование сверхструктур типа M_6C_5 связано с несколькими звездами волновых векторов (табл. 2); при этом каждой звезде соответствует параметр дальнего порядка. Для оценки рода фазового перехода необходимо рассматривать только критические параметры порядка, соответствующие нелифшицевским звездам. Для моноклинной (пр. гр. $C2/m$) и тригональной (пр. гр. $P\bar{3}1$) сверхструктур M_6C_5 критическими являются параметры порядка, соответствующие звездам $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_3\}$. Для моноклинной (пр. гр. $C2$) сверхструктуры M_6C_5 критическими являются параметры порядка, соответствующие звездам $\{\mathbf{k}_4\}$, $\{\mathbf{k}_3\}$ и $\{\mathbf{k}_0\}$. Таким образом, для всех трех сверхструктур типа M_6C_5 количество критических параметров порядка больше одного. Одновременное искажение симметрии по нескольким неприводимым представлениям свидетельствует о том, что переходы беспорядок–порядок $\text{MC}_y - \text{M}_6\text{C}_5$ являются переходами первого рода.

Применительно к экспериментально наблюдавшимся сверхструктурам типа M_6C_5 и M_8C_7 (пр. гр. $P4_32$) вывод о первом роде фазовых переходов беспорядок–порядок подтверждается данными [36, 38, 40, 42, 44–47, 65–68].

Из выполненного анализа следует, что только сверхструктуры типа M_2C (пр. гр. $R\bar{3}m$, $Fd\bar{3}m$ и $I4_1/amd$) могут образовываться по механизму фазовых переходов второго рода. Образование сверхструктур типа M_2C (пр. гр. $P4/mmm$), M_3C_2 , M_4C_3 , M_6C_5 и M_8C_7 в карбидах MC_y со структурой $B1$ может быть фазовым переходом только первого рода.

Анализ соотношения ближнего и дальнего порядка [69–72] в упорядочивающихся системах $(\text{A}_y\text{B}_{1-y}, \text{MX}_y \square_{1-y})$ обнаружил следующую важную корреляцию: если для упорядочивающейся системы возможно состояние кристаллической структуры с максимальным ближним порядком и отсутствием дальнего, то превращение беспорядок–порядок происходит как фазовый переход первого рода; в ином случае, когда достижение максимальной или меньшей степени ближнего порядка в первой координационной сфере приводит к образованию дальнего порядка, превращение беспорядок–порядок будет фазовым переходом второго рода. Это было подтверждено в [69–72] на примере упорядочения твердых растворов (сплавов) A_yB_{1-y} с ОЦК и ГЦК базисными структурами и нестехиометрических соединений внедрения $\text{MX}_y \square_{1-y}$ со структурой $B1$. В частности, показано, что упорядочение в сплавах с базисной ОЦК-структурой может быть фазовым переходом второго рода, а образование сверхструктур $\text{M}_{2t}\text{X}_{2t-1}$ ($t = 1; 1, 5; 2; 3; 4$) нестехиометрических соединений MX_y является фазовым переходом первого рода. Это совпадает со сделанными выше выводами о роде переходов беспорядок–порядок в нестехиометрических карбидах.

В целом, в литературе накоплен большой объем экспериментальных и теоретических результатов, относящихся к структуре упорядоченных фаз нестехиометрических карбидов. Изменение свойств нестехиометриче-

Таблица 2. Каналы переходов беспорядок–порядок $MC_y - M_6C_5$ в нестехиометрических карбидах MC_y со структурой $B1$ [12, 63]

Симметрия упорядоченной фазы	Пространственная группа	Неэквивалентные сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок–порядок
моноклинная	$C2/m$	$\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2,$ $\mathbf{k}_4^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/3, \mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)},$ $\mathbf{k}_3^{(3)} = -(4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)/6, \mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)}$
тригональная	$P3_1$	$\mathbf{k}_9^{(3)},$ $\mathbf{k}_4^{(1)}, \mathbf{k}_4^{(2)},$ $\mathbf{k}_4^{(7)} = (\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/3, \mathbf{k}_4^{(8)} = -\mathbf{k}_4^{(7)},$ $\mathbf{k}_4^{(9)} = (2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/3, \mathbf{k}_4^{(10)} = -\mathbf{k}_4^{(9)},$ $\mathbf{k}_3^{(3)}, \mathbf{k}_3^{(4)},$ $\mathbf{k}_3^{(9)} = (2\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2 + 4\mathbf{b}_3)/6, \mathbf{k}_3^{(10)} = -\mathbf{k}_3^{(9)},$ $\mathbf{k}_3^{(23)} = (2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - 2\mathbf{b}_3)/6, \mathbf{k}_3^{(24)} = -\mathbf{k}_3^{(23)}$
моноклинная	$C2$	$\mathbf{k}_9^{(3)},$ $\mathbf{k}_4^{(1)}, \mathbf{k}_4^{(2)},$ $\mathbf{k}_3^{(3)}, \mathbf{k}_3^{(4)},$ $\mathbf{k}_0^{(4)} = (4\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - 4\mathbf{b}_3)/12, \mathbf{k}_0^{(28)} = -\mathbf{k}_0^{(4)},$ $\mathbf{k}_0^{(13)} = -(8\mathbf{b}_1 + 5\mathbf{b}_2 + 4\mathbf{b}_3)/12, \mathbf{k}_0^{(37)} = -\mathbf{k}_0^{(13)}$

$\mathbf{b}_1 = (\bar{1}11), \mathbf{b}_2 = (1\bar{1}\bar{1}), \mathbf{b}_3 = (11\bar{1})$ — базисные векторы обратной решетки (в единицах $2\pi/a_{B1}$)

ских карбидов при переходах беспорядок–порядок и свойства карбидов в различных структурных состояниях изучены заметно меньше.

2.3. Период базисной решетки

Влияние нестехиометрии на период базисной кристаллической решетки нестехиометрических карбидов со структурой $B1$ ($NaCl$) изучалось многими авторами. Согласно результатам исследований по мере уменьшения содержания углерода или, что то же самое, с ростом концентрации структурных вакансий наблюдается нелинейное уменьшение периода решетки этих соединений.

Упорядочение нестехиометрических карбидов MC_y приводит не только к понижению симметрии кристаллической решетки, но и сопровождается изменением периода базисной кубической решетки.

Влияние упорядочения на период базисной решетки было обнаружено при изучении структурного фазового перехода беспорядок–порядок в нестехиометрическом карбиде ниобия NbC_y [38, 40, 41]. Оказалось, что в пределах области гомогенности упорядоченной фазы Nb_6C_5 период базисной решетки упорядоченного карбида ниобия больше, чем период неупорядоченного карбида NbC_y с тем же содержанием углерода. Разность периодов $\Delta a = a(y, \eta) - a(y, 0)$ упорядоченного и неупорядоченного карбида ниобия менялась в зависимости от содержания углерода.

Позднее увеличение периода базисной решетки при переходе $VC_{0,89} - V_8C_7$ было зафиксировано авторами [67], изучавшими упорядочение в карбиде ванадия.

Согласно их данным при комнатной температуре период базисной решетки закаленного неупорядоченного карбида $VC_{0,89}$ составлял $4,1662 \text{ \AA}$, а период базисной решетки упорядоченного карбида этого же состава — $4,1667 \text{ \AA}$ (т.е. $8,3334 \text{ \AA}$ для кубической сверхструктуры V_8C_7 , период решетки которой равен удвоенному периоду базисной решетки). Это хорошо согласуется с обнаруженным при высокотемпературных рентгеновских исследованиях скачкообразным изменением периода базисной решетки карбида ванадия с $4,202$ до $4,200 \text{ \AA}$ в результате перехода порядок–беспорядок при $T = 1410 \pm 20 \text{ K}$.

Исследования [73] обнаружили, что период базисной решетки упорядоченного карбида тантала больше, чем период закаленного неупорядоченного карбида TaC_y с тем же содержанием углерода.

Детальное исследование зависимости периода базисной решетки от степени порядка было выполнено авторами [74] на карбидах ниобия и тантала. Период измеряли в рентгеновском дифракционном эксперименте методом съемки с эталоном при стабилизированной температуре 294 K . Дальний порядок, связанный с перераспределением атомов углерода и структурных вакансий, исследовали методом структурной нейтронографии.

На рис. 1 показано изменение периода базисной кристаллической решетки в зависимости от содержания углерода в карбидах ниобия и тантала, находящихся в неупорядоченном и упорядоченном состояниях.

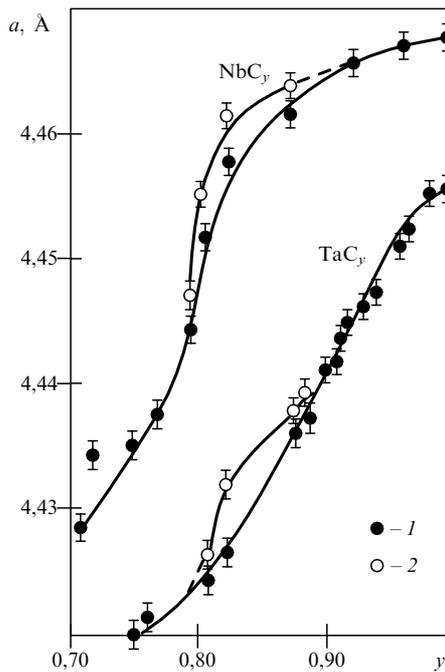


Рис. 1. Зависимость периода базисной кристаллической решетки типа B1 от состава карбидов NbC_y и TaC_y в неупорядоченном (1) и упорядоченном (2) состояниях [74]

Как и в более ранних исследованиях [38, 75–78], с ростом концентрации вакансий наблюдалось нелинейное уменьшение периода решетки a монокарбидов ниобия и тантала. В области, где отклонение состава карбидов MC_y от стехиометрии сравнительно невелико ($0,9 < y < 1,0$), рост концентрации вакансий заметно сильнее сказывается на изменении периода решетки TaC_y по сравнению с NbC_y (см. рис. 1). Это свидетельствует о том, что в TaC_y возмущения, создаваемые вакансией в кристаллической решетке, являются более дальнедействующими, чем в NbC_y. Полученные данные по периоду базисной структуры неупорядоченных ($\eta = 0$) карбидов ниобия и тантала были аппроксимированы полиномом второй степени $a(y, 0) = a_0 + a_1 y + a_2 y^2$ (для NbC_y коэффициенты равны $a_0 = 4,1004 \text{ Å}$, $a_1 = 0,7037 \text{ Å}$ и $a_2 = -0,3367 \text{ Å}$ а для TaC_y — $a_0 = 4,1630 \text{ Å}$, $a_1 = 0,4675 \text{ Å}$ и $a_2 = -0,1750 \text{ Å}$ [74]).

Экспериментально наблюдаемым эффектом появления структурных вакансий в неупорядоченных карбидах является уменьшение периода кристаллической решетки. В стехиометрическом карбиде MC_{1,00} каждый атом металла образует локализованные связи М–С с шестью ближайшими атомами углерода и частично делокализованные связи М–М с двенадцатью атомами металла. В нестехиометрическом карбиде MC_y наличие одной или нескольких вакансий в первой координационной сфере атома металла приводит к его статическим смещениям из-за асимметрии общего воздействия ближайших соседей. Величина и направление смещений определяются в первом приближении соотношением между величинами E_{M-C} и E_{M-M} (E_{M-C} , E_{M-M} — суммарная энергия ближайших взаимодействий М–С или М–М, в которых участвует рассматриваемый атом металла).

В случае, если $E_{M-M} > E_{M-C}$, то атомы металла, окружающие вакантный узел, должны сблизиться. Сжа-

тию вакантных октаэдрических междуузлий $\square M_6$ будут препятствовать М–С-взаимодействия в соседних заполненных октаэдрах CM₆. Рост концентрации вакантных междуузлий, имеющих меньший линейный размер по сравнению с заполненными междуузлиями, будет сопровождаться уменьшением периода решетки, если создаваемые вакансией статические смещения атомов металла монотонно уменьшаются и асимптотически стремятся к нулю при увеличении расстояния от вакансии. Уменьшение периода решетки будет происходить даже в том случае, если создаваемые вакансией возмущения распространяются только на первую координационную сферу.

Если $E_{M-M} < E_{M-C}$, то ближайшие к вакансии атомы металла смещаются от нее и линейный размер вакансии увеличивается; поэтому для уменьшения периода решетки атомы металла, образующие вторую координационную сферу вакансии, должны смещаться к вакансии, т.е. создаваемое вакансией поле возмущений должно распространяться не менее чем на две координационные сферы. Судя по оценке [79, 80], в карбидах MC_y эффективный радиус возмущения составляет несколько периодов элементарной ячейки и возмущение распространяется более чем на две координационные сферы. В этом случае затухание возмущений с увеличением расстояния от вакансии представляет собой осцилляции Фриделя.

Таким образом, уменьшение периода решетки неупорядоченного карбида с ростом концентрации вакансий может происходить как при уменьшении, так и при увеличении линейного размера вакансии.

Согласно имеющимся литературным данным [36–42, 47–49] и выполненным в [74] нейтронографическим исследованиям в карбидах ниобия и тантала в интервале составов NbC_{0,81} – NbC_{0,88} и TaC_{0,79} – TaC_{0,89} образуются сверхструктуры типа M₆C₅. Упорядочение сопровождается увеличением периода базисной кристаллической решетки исследованных карбидов (см. рис. 1). Ранее в работе [77] при исследовании нестехиометрического карбида тантала в интервале составов TaC_{0,81} – TaC_{0,89} также наблюдалось аномальное отклонение периода решетки $a(y)$ от квадратичной зависимости. Принимая во внимание условия, при которых в работе [77] были получены образцы TaC_y, можно предположить, что наблюдавшееся аномальное изменение периода базисной структуры обусловлено частичным упорядочением изученных образцов карбида тантала.

Упорядочение в карбидах NbC_y□_{1-y} и TaC_y□_{1-y} наблюдается при довольно высокой концентрации структурных вакансий ($0,12 < 1 - y \leq 0,21$). При такой концентрации вакансий создаваемые ими области возмущения перекрываются и частично компенсируют друг друга. В упорядоченном карбиде структурные вакансии, являющиеся ближайшими соседями, отсутствуют, поэтому перекрывание областей возмущения значительно меньше, чем в неупорядоченном карбиде. С учетом этого легко понять, что увеличение периода базисной решетки вследствие упорядочения возможно лишь в случае, когда атомы металла смещаются от вакансии. Напротив, если атомы металла смещаются к вакансии, то период базисной решетки упорядоченного карбида должен быть меньше, чем период решетки неупорядоченного карбида.

Таким образом, наблюдаемый экспериментально больший период базисной решетки упорядоченного кар-

бида по сравнению с неупорядоченным и уменьшение периода решетки карбида с ростом числа вакансий возможны лишь в том случае, если атомы металла, образующие первую координационную сферу вакансии, смещаются от вакансии, а возмущения, создаваемые вакансией в кристаллической решетке, распространяются не менее чем на две координационные сферы. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными по статическим смещениям атомов металла: согласно [81, 82] в нестехиометрических карбидах титана, циркония и ниобия атомы металла в первой координационной сфере смещаются от вакансии; в работе [83] показано, что в NbC_y атомы ниобия в первой координационной сфере смещаются от вакансии, а во второй координационной сфере приближаются к вакансии.

Для количественного анализа увеличения периода базисной решетки упорядочения авторы [74] предложили феноменологическую модель. В нестехиометрических карбидах с базисной структурой $B1$ (NaCl) каждый атом металла в первой координационной сфере имеет шесть узлов неметаллической подрешетки, которые могут быть заняты атомами углерода или вакантны. Это дает возможность представить кристалл со структурой $B1$ (NaCl) как совокупность кластеров, имеющих форму правильного ромбододекаэдра. Каждый кластер включает в себя атом металла, расположенный в центре, и шесть узлов неметаллической подрешетки. Такие кластеры заполняют весь объем кристалла и позволяют учесть все без исключения узлы кристаллической решетки. Заметим, что выбранный кластер по форме совпадает с ячейкой Вигнера–Зейтца (в обсуждаемом случае — с ячейкой Вигнера–Зейтца ГЦК-решетки), используемой в кристаллофизике в качестве трансляционно повторяющегося объема пространственной решетки.

Если полагать, что объем кластера V_m зависит только от количества вакансий m в нем и не зависит от их взаимного расположения, то в модели [74] объем кристалла V можно представить в виде

$$V = N \sum_{m=0}^6 \lambda_m P_m(y, \eta) V_m, \quad (2)$$

где $P_m(y, \eta)$ — вероятность образования в кристалле кластера с числом вакансий, равным m ; $\lambda_m = C_6^m$ — мультиплетность m -конфигурации кластера; N — число узлов металлической подрешетки. С другой стороны, объем кристалла можно представить через период базисной структуры $a(y)$ как $V = (N/4) a^3(y)$. С учетом этого и зависимости периода решетки от состава неупорядоченного карбида $a(y) = a_0 + a_1 y + a_2 y^2$ уравнение (2) для неупорядоченного карбида примет вид

$$\sum_{m=0}^6 \lambda_m P_m(y, 0) V_m = \frac{1}{4} (a_0 + a_1 y + a_2 y^2)^3, \quad (3)$$

где $P_m(y, 0) = (1-y)^m y^{6-m}$ — вероятность образования в неупорядоченном кристалле кластера, включающего m вакансий. Решением уравнения (3) является выражение для объема кластера:

$$V_m = \frac{1}{4} \sum_{k=m}^6 A_{6-k} \frac{k! (6-m)!}{6! (k-m)!}, \quad (4)$$

где A_{6-k} — коэффициенты при y^k в правой части уравнения (3).

Каждый кластер дает вклад в суммарный объем кристалла с вероятностью P_m . Для равновесных условий вероятности образования кластеров с разным числом вакансий в кристалле с любой степенью порядка можно представить [8, 10, 52] в виде

$$P_m = \frac{1}{6} [(6-m) n_1^{(d)} (n_2^{(d)})^{5-m} (1-n_2^{(d)})^m + m (1-n_1^{(d)}) (n_2^{(d)})^{6-m} (1-n_2^{(d)})^{m-1}], \quad (5)$$

где $n_1^{(d)} = y - (5/6)\eta$ и $n_2^{(d)} = y + \eta/6$ — вероятности обнаружения атома углерода на узле вакансионной и углеродной подрешеток соответственно при образовании сверхструктуры типа M_6C_5 .

Используя уравнения (2), (4) и (5), можно найти объем кристалла и, соответственно, период базисной решетки для карбида MC_y с любой степенью порядка. Расчет периода базисной решетки упорядоченного карбида проводился в [74] в двух вариантах. В первом варианте предполагалось, что в карбиде MC_y достигнута максимальная степень дальнего порядка η_{\max} , которая для сверхструктур типа M_6C_5 равна

$$\eta_{\max} = \begin{cases} 6(1-y), & \text{если } y \geq \frac{5}{6}, \\ \frac{6y}{5}, & \text{если } y < \frac{5}{6}. \end{cases} \quad (6)$$

Во втором варианте предполагалось, что степень порядка в карбиде по величине равна параметру дальнего порядка в точке фазового перехода порядок–беспорядок. Иначе говоря, в первом случае полагали $\eta = \eta_{\max}$, а во втором случае — $\eta = \eta_{\text{пер}}$ (значения $\eta_{\text{пер}}$ были взяты из [8]).

В табл. 3 для NbC_y и TaC_y приведены экспериментальные значения разности периодов базисной решетки в упорядоченном и неупорядоченном состояниях $\Delta a = a(y, \eta) - a(y, 0)$, а также результаты расчета Δa в двух различных приближениях. Из представленных в табл. 3 данных видно, что к экспериментальным значениям разности Δa наиболее близки значения Δa , рассчитанные в приближении $\eta = \eta_{\text{пер}}$; следовательно, в изученных в работе [74] карбидах ниобия и тантала была достигнута степень дальнего порядка, соответствующая термодинамически равновесному распределению атомов углерода и вакансий в решетке. Меньшее значение Δa для TaC_y по сравнению с NbC_y , наблюдаемое в эксперименте, объясняется тем, что в нестехиометрическом карбиде тантала при тех же условиях отжига достигается меньшая степень порядка, чем в карбиде ниобия.

Физическое заполнение всего объема кристаллической решетки кластерами в форме ячейки Вигнера–Зейтца возможно, когда все кластеры имеют одинаковый объем. В модели [74] кластеры с разным числом вакансий m имеют разный объем V_m . В этом случае условие (2) выполняется благодаря взаимной компенсации областей перекрытия соседних кластеров и областей, где грани соседних кластеров не соприкасаются. Наличие таких областей означает расщепление узлов неметаллической подрешетки между соседними кластерами и нарушение непрерывности среды. Этот недостаток модели [74] можно устранить, если выбрать кластер,

Таблица 3. Разность периодов базисной решетки $\Delta a = a^{\text{ord}} - a^{\text{disord}}$ упорядоченного и неупорядоченного карбидов NbC_y и TaC_y [74]

y	$\Delta a, \text{Å}$					
	NbC _y			TaC _y		
	Эксперимент	Расчет		Эксперимент	Расчет	
$\eta = \eta_{\text{trans}}$		$\eta = \eta_{\text{max}}$	$\eta = \eta_{\text{trans}}$		$\eta = \eta_{\text{max}}$	
0,78	—	0,0034	0,0087	—	0,0016	0,0044
0,80	0,0020	0,0038	0,0091	0,0007	0,0020	0,0047
0,83	0,0058	0,0045	0,0098	0,0045	0,0025	0,0053
0,86	0,0027	0,0040	0,0066	0,0021	0,0020	0,0034
0,88	0,0010	0,0031	0,0050	0,0010	0,0015	0,0024
0,90	—	0,0034	0,0021	—	0,0010	0,0017

имеющий форму многогранника Дирихле–Вороного, т.е. искаженной ячейки Вигнера–Зейтца; величина искажений зависит от числа вакансий в кластере и от взаимного расположения вакансий в кластере и в его ближайшем окружении.

Заметим, что изменение периода решетки карбидов ниобия и тантала при упорядочении по величине вполне сравнимо с изменениями периодов в пределах той части областей гомогенности карбидов, где образуются упорядоченные фазы. Например, для неупорядоченного карбида ниобия в области NbC_{0,81}–NbC_{0,88} период базисной решетки меняется от 4,445 до 4,466 Å, т.е. на 0,021 Å, а наибольшее изменение периода вследствие упорядочения равно 0,006 Å. Для неупорядоченного карбида тантала в области TaC_{0,81}–TaC_{0,89} изменение периода равно 0,014 Å, а наибольшее изменение периода вследствие упорядочения составляет 0,005 Å. Таким образом, эффекты от воздействия нестехиометрии и упорядочения на период базисной решетки карбидов сравнимы по порядку величины.

Рассмотренный анализ изменения объема кристалла при образовании сверхструктур типа M₆C₅ в карбидах ниобия и тантала [74] и имеющиеся экспериментальные данные по влиянию упорядочения на период базисной решетки нестехиометрических карбидов VC_y, NbC_y и TaC_y [38–42, 67, 74] свидетельствуют об увеличении периода решетки при переходе в упорядоченное состояние. Изменение объема кристалла при упорядочении и разупорядочении указывает, что рассмотренные переходы беспорядок–порядок и порядок–беспорядок являются фазовыми переходами первого рода. Это полностью согласуется с экспериментальными данными [36, 38, 44–46, 67, 68], с результатами симметричного анализа [12, 52, 63] и расчетов с помощью метода функционала параметров порядка [8, 20–24], согласно которым образование сверхструктур типа M₆C₅ и M₈C₇ происходит по механизму фазового перехода первого рода.

3. Электронное строение и спектроскопия упорядоченных карбидов

Одним из основных способов получения информации об электронном спектре соединений является квантово-механический расчет электронных состояний из первых принципов. В этом случае проведение зонных расчетов соединений переходных металлов базируется на методе функционала плотности и приближениях локальной плотности и атомных сфер. Решение полученных в этих приближениях одноэлектронных уравнений проводится

методом присоединенных плоских волн с самосогласованием. Для соединений тяжелых переходных металлов Hf и Ta необходимо также учитывать релятивистские эффекты [84].

К настоящему времени точные зонные расчеты выполнены только для стехиометрических карбидов MC_{1,00}, не содержащих структурных вакансий. Они обнаружили отличную от нуля плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ и такое пространственное распределение электронной плотности, пронизывающей элементарную ячейку, которое обеспечивает металлическую проводимость карбидов и металл–металл-взаимодействия. Перенос заряда от металлических атомов к атомам неметалла приводит к электростатическим взаимодействиям и создает ионную составляющую межатомной связи. Помимо этого существует несколько типов связывающих и антисвязывающих ковалентных взаимодействий. Наиболее важными из них являются связи *d*-электронов металла и *p*-электронов неметалла. Имеется также ковалентная составляющая металл–металл-взаимодействий.

Таким образом, из результатов квантовомеханических расчетов следует, что в карбидах MC со структурой B1 реализуется комбинированный ковалентно-металлически-ионный тип химической связи. Это вполне соответствует наблюдаемому для этих соединений сочетанию основных признаков металлов (простая структура, понижающаяся с ростом температуры большая электропроводность) и ковалентных кристаллов (большая твердость, хрупкость, малая пластичность).

Для расчета электронного спектра карбидов с учетом нестехиометрии, т.е. структурных вакансий, применяются гораздо более грубые приближения, чем при расчете идеального бездефектного карбида: например, кластерное приближение или приближение упорядоченных структур с использованием трансляционной суперячейки (в последнем случае обеспечивается естественное выполнение условия Борна–Кармана). Кластерный подход привлекателен возможностью моделирования локальных дефектов, отклонения от стехиометрии, искажений кристаллической решетки при одновременном сокращении объема вычислений. Однако при моделировании твердого тела небольшим фрагментом возникают серьезные проблемы, связанные с необходимостью учета граничных условий и отличия окружения атомов на поверхности кластера от реального.

Приближение виртуального кристалла для нестехиометрических соединений не работает, поскольку выполняется лишь в случае слабого влияния дефектов на спектр и при использовании модели жесткой полосы. В рамках

зонного подхода наиболее адекватным является приближение когерентного потенциала, используемое в рамках линейной комбинации атомных орбиталей совместно с методом Корринги–Кона–Ростокера (ККР).

Использование этих приближений позволяет вычислить электронный спектр карбида либо с единичной вакансией, либо с большой концентрацией вакансий, расположенных упорядоченно. Расчет электронного спектра нестехиометрического соединения с произвольной концентрацией структурных вакансий и произвольной функцией их пространственного распределения в решетке в настоящее время невозможен. Однако для интерпретации свойств нестехиометрических карбидов необходима и интересна именно такая информация.

Каким образом меняется электронный спектр при введении в бездефектный нестехиометрический кристалл все большего и большего числа вакансий? Иначе говоря, как изменяется состояние электронов металлических атомов, высвобождающихся из связей металл–углерод при появлении вблизи них вакансий? Как изменяют свое состояние электроны проводимости, образуются ли проходящие через вакансию связи металл–металл, каково положение уровня Ферми и плотность электронных состояний на нем, какова электронная плотность в вакансиях? На эти вопросы современные квантовомеханические расчеты однозначного ответа не дают.

В настоящее время считается установленным фактом, что образование вакансии приводит к появлению в полосе проводимости ниже уровня Ферми на 1–3 эВ узкого локального вакансионного пика плотности электронных состояний. Появление этого пика свидетельствует об отсутствии жесткости полосы при введении вакансий и перестройке электронного спектра. Расчеты показывают, что состояния, образующие вакансионный пик плотности, являются d -подобными, но степень их локализации не определена [85, 86]. Известно также, что появление вакансий в карбиде изменяет соотношение между зарядами атомов металла и углерода, а рост их концентрации сопровождается уменьшением локализованного на атомах заряда.

Поскольку в настоящее время возможности расчета электронных спектров нестехиометрических соединений весьма ограничены, на первый план выступают экспериментальные методы исследования электронной структуры. Некоторые особенности спектров удается выяснить при исследовании и интерпретации свойств нестехиометрических соединений, чувствительных к электронному строению.

3.1. Рентгеновские эмиссионные и фотоэлектронные спектры

Хотя электронная спектроскопия широко используется для изучения электронного строения нестехиометрических карбидов, имеется всего лишь несколько работ по исследованию карбидов в упорядоченном состоянии.

Авторы [87, 88] изучили $L\beta_{2,15}$ и $L\gamma_1$ рентгеновские спектры ниобия в нестехиометрических карбидах $NbC_{0,81}$, $NbC_{0,83}$ и $NbC_{0,88}$ в неупорядоченном и упорядоченном состояниях, а также в стехиометрическом карбиде $NbC_{1,00}$ и в неупорядоченном карбиде $NbC_{0,71}$.

Сопоставление $NbL\beta_{2,15}$ -спектров в карбиде NbC_y в упорядоченном и неупорядоченном состояниях (рис. 2) показало, что рентгеновские эмиссионные спектры упо-

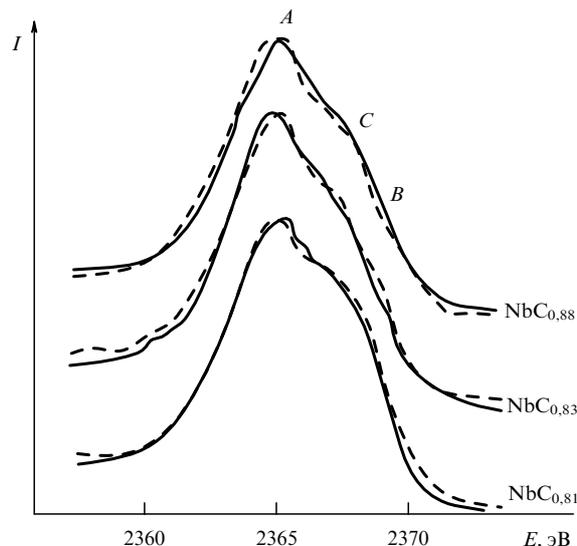


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные $NbL\beta_{2,15}$ -спектры карбидов $NbC_{0,81}$, $NbC_{0,83}$ и $NbC_{0,88}$ в неупорядоченном (сплошная линия) и упорядоченном (штриховая линия) состояниях [87]

рядоченного карбида имеют более простую форму, характеризующуюся исчезновением тонкой структуры в средней части C эмиссионной полосы. Это свидетельствует о меньшем числе типов позиций (типов ближайшего окружения) атомов ниобия в упорядоченном карбиде по сравнению с неупорядоченным и хорошо согласуется с результатами ЯМР-исследования упорядочения в карбиде ниобия [38, 89, 90].

Наибольшая интенсивность высокоэнергетической d -подобной полосы B относительно $C2p$ -подобной полосы A наблюдается для карбида $NbC_{0,71}$. Рост интенсивности d -подобной полосы при уменьшении содержания углерода в карбиде указывает на увеличение степени ее заполнения. Это согласуется с выводами [91], согласно которым рост концентрации вакансий в углеродной подрешетке карбидов сопровождается заполнением d -подобной полосы. С ростом концентрации структурных вакансий (при переходе от $NbC_{1,00}$ к $NbC_{0,71}$) уменьшается также энергетическое разделение полос A и B : от 3,3 до 1,9 эВ в $L\beta_{2,15}$ -спектрах и от 3,1 до 1,9 эВ в $L\gamma_1$ -спектрах.

Влияние упорядочения на $NbL\gamma_1$ -спектры, отражающие распределение $4d_{3/2}$ -состояний ниобия в валентной полосе, было изучено для карбида $NbC_{0,83}$, соответствующего стехиометрическому составу упорядоченной фазы Nb_6C_5 . Эффект упорядочения на $L\gamma_1$ -спектрах выражен более отчетливо, чем на $L\beta_{2,15}$ -спектрах. Переход от неупорядоченного к упорядоченному карбиду $NbC_{0,83}$ приводит к заметному понижению интенсивности средней части с эмиссионной полосы $L\gamma_1$ -спектра и уменьшению разницы в энергетическом разделении подполос A и B с 3,5 до 2,4 эВ (рис. 3).

Каковы причины наблюдаемых изменений рентгеновских эмиссионных спектров при упорядочении атомов углерода и вакансий в нестехиометрическом карбиде ниобия?

Согласно кластерным расчетам [92, 93] в карбиде NbC_y образование вакансии приводит к повышению уровня Ферми примерно на 0,19 эВ; при этом наблюдается высокая степень локализации возмущений электрон-

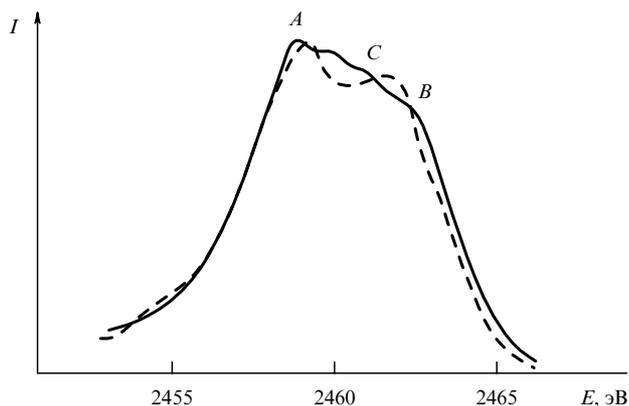


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные $NbL\gamma_1$ -спектры карбида $NbC_{0,83}$ в неупорядоченном (сплошная линия) и упорядоченном (штриховая линия) состояниях [87]

ного распределения, вносимых единичными вакансиями. Изучение рентгеновских фотоэмиссионных спектров карбидов $NbC_{0,89}$ и $NbC_{0,85}$ [94] показало, что при отклонении от стехиометрии в области ниже энергии Ферми появляется новый пик, соответствующий вакансионным состояниям. Максимум *B*, отчетливо выделяющийся в спектре упорядоченного карбида $NbC_{0,83}$ (рис. 3), весьма напоминает обнаруженный в [94] пик вакансионных состояний. Возникновение локального пика плотности состояний при образовании вакансий следует также из данных [95] по сверхпроводимости карбида ниобия.

Вместе с тем появление вакансии в неметаллической подрешетке может вызвать не только возникновение собственно вакансионных состояний, но и отщепление некоторых ближайших к вакансии *d*-уровней атомов металла. Согласно [96] эмиссионные *L*-спектры переходных металлов в соединениях обусловлены взаимодействием волновых *d*-функций атома металла с волновыми функциями атомов ближайшего окружения, поэтому каждому типу окружения атома металла соответствует свой спектр с определенной степенью отщепления *d*-подобной полосы *B* от *C2p*-подобной полосы *A*. Это позволяет достаточно просто объяснить различие *L*-спектров неупорядоченного и упорядоченного карбида ниобия одинакового состава.

В карбиде ниобия каждый атом ниобия находится в октаэдрическом окружении шести узлов неметаллической подрешетки, часть которых может быть вакантна. В неупорядоченном карбиде NbC_y имеются октаэдрические кластеры всех типов: от комплектного NbC_6 до полностью дефектного $Nb\Box_6$, однако вероятности их существования в кристалле различны. В упорядоченном карбиде, как следует из данных по ЯМР и магнитной восприимчивости [38, 90, 97, 98], наиболее вероятно наличие кластеров одного типа $NbC_5\Box$ — с одной вакансией и пятью атомами углерода в ближайшем окружении атома ниобия.

Если полагать, что рентгеновские эмиссионные *L*-спектры зависят от типа ближайшего окружения атома металла и определяются суперпозицией вкладов от кластеров разного типа, то величина каждого вклада должна быть пропорциональна вероятности существования в кристалле кластера с соответствующей конфигурацией. В этом случае *L*-спектры неупорядоченного карбида ниобия, в которые дают вклад кластеры со

всеми возможными конфигурациями, должны иметь более сложную форму в сравнении со спектрами упорядоченного карбида, в которые дают вклад преимущественно кластеры одного типа $NbC_5\Box$. Именно такое изменение *L*-спектров наблюдается при упорядочении (см. рис. 2, 3).

Экспериментальное и теоретическое исследование энергетического спектра электронов в нестехиометрическом карбиде тантала TaC_y весьма затруднено по сравнению с карбидами *3d*- и *4d*-переходных металлов: рентгеновская эмиссионная спектроскопия практически невозможна из-за большой (около 10 эВ) ширины внутренних уровней тантала [99], а теоретический квантовомеханический расчет требует детального учета релятивистских эффектов *f*-электронов тантала [86]. В связи с этим энергетический спектр электронов в неупорядоченном карбиде TaC_y был изучен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [85, 100–103].

Прежде чем перейти к рассмотрению результатов этих работ, обсудим роль *2s*-электронов углерода в формировании валентной полосы карбидов.

В экспериментах [85, 102, 103] была обнаружена полоса, максимум интенсивности которой примерно соответствует энергии связи $E_b \approx 12$ эВ, отсчитанной от уровня Ферми. При уменьшении содержания углерода в карбиде TaC_y эта полоса незначительно смещается к уровню Ферми, а ее интенсивность падает [85]. В работах [104–106] показано, что полоса с $E_b \approx 12$ эВ в карбиде тантала и аналогичные полосы с несколько иными энергиями связи в других карбидах и нитридах переходных металлов соответствуют двум валентным *2s*-электронам неметалла. Поскольку доля примесных состояний валентных электронов металла к *2s*-состояниям неметалла пренебрежимо мала, то можно полагать, что *2s*-электроны углерода практически не участвуют ни в ковалентной, ни в металлической, ни в ионной составляющих химической связи, т.е. фактически не являются валентными электронами в карбидах. С учетом этого для нестехиометрических карбидов MC_y в [100] было введено понятие о концентрации электронов связи $z = z_M + 2y$, где z_M равно 4 или 5 для переходных металлов IV и V групп соответственно, а множитель 2 при *y* соответствует числу электронов атома углерода, участвующих в химической связи в карбидах. Именно концентрация электронов связи определяет изменение свойств карбидов в области гомогенности.

В работе [100] основное внимание было уделено тем полосам энергетического спектра карбида тантала, которые соответствуют электронам, участвующим в химической связи. На рис. 4 показаны нормированные на интегральную интенсивность $Ta4f$ -спин-дублета рентгеновские фотоэлектронные (РФ) спектры валентных полос карбида TaC_y и тантала. Спектры изображены в относительной энергетической шкале, нулем которой для каждого образца является соответствующий ему уровень Ферми. Представленные спектры имеют четыре особенности *A*, *B*, *C* и *D* (см. рис. 4).

При изменении состава карбида от $TaC_{1,00}$ до $TaC_{0,79}$ полоса *A*, максимум которой располагается вблизи 5 эВ, смещается в сторону уровня Ферми приблизительно на 0,2 эВ (см. рис. 4). Ранее сдвиг полосы *A* к уровню Ферми на 0,6 эВ при переходе от $TaC_{0,97}$ к $TaC_{0,52}$ был обнаружен в работе [85]. Аналогичные результаты (сдвиг полосы *A*

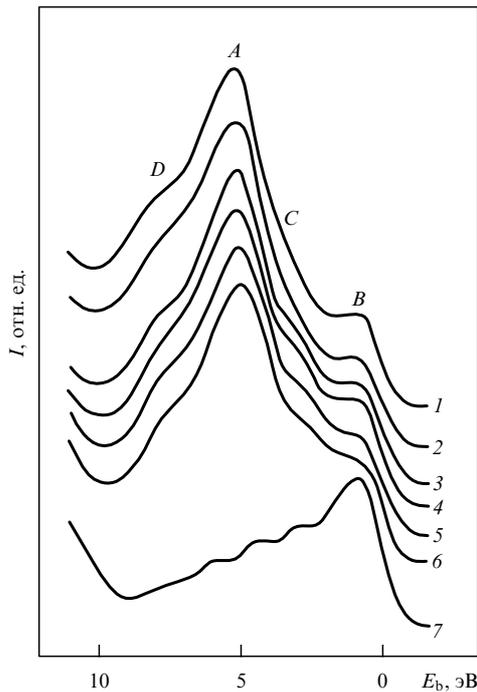


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных неупорядоченных карбидов $\text{TaC}_{1,00}$ (1), $\text{TaC}_{0,96}$ (2), $\text{TaC}_{0,92}$ (3), $\text{TaC}_{0,90}$ (4), $\text{TaC}_{0,85}$ (5), $\text{TaC}_{0,79}$ (6) и металлического тантала Ta (7), нормированные на интегральную интенсивность $\text{Ta}4f$ -спин-дублета [100]

на 0,35 эВ к уровню Ферми при изменении состава карбида от $\text{TaC}_{1,00}$ до $\text{TaC}_{0,72}$) получены несамосогласованным релятивистским расчетом методом функций Грина с использованием формализма ККР [86].

Положение полосы B при изменении состава карбида тантала не меняется (см. рис. 4), однако ее относительная интенсивность растет при увеличении концентрации структурных вакансий [85, 86, 100].

Положение полосы C меняется от 2,7 эВ для $\text{TaC}_{0,92}$ до 2,4 эВ для $\text{TaC}_{0,79}$, а интенсивность растет с отклонением состава карбида от стехиометрии, причем в спектрах карбидов $\text{TaC}_{1,00}$ и $\text{TaC}_{0,96}$, близких к стехиометрии, полоса C практически не наблюдается (см. рис. 4). На всех РФ-спектрах карбида тантала наблюдается наплыв D [100, 102, 103].

Анализ экспериментальных данных [85, 100–103] и теоретических расчетов [86, 104–106] электронного спектра карбида тантала показывает, что полоса A отражает состояние $2p$ - и $5d$ -электронов ковалентных связей $M-C$, а полоса B — состояние $5d$ -электронов, участвующих в $M-M$ -связях. Несмотря на существенно несвободный характер $5d$ -электронов $M-M$ -связей, они образуют широкую зону проводимости, а функцией плотности состояний для них является искаженное распределение Ферми d -электронов тантала (см. рис. 4, спектр 7). На фоне широкой зоны проводимости с максимумом интенсивности B находится существенно более узкая полоса ковалентных электронов с пиком A . Наплыв D можно интерпретировать как результат наложения узкой полосы A на широкую зону проводимости.

Полоса C непосредственно связана с образованием вакансий в неметаллической подрешетке карбида. Согласно [86] полоса C соответствует вакансионным

состояниям электронов с p -симметрией. Это подтверждается отсутствием пика C в РФ-спектрах стехиометрического карбида $\text{TaC}_{1,00}$ и близко к стехиометрии карбида $\text{TaC}_{0,96}$. В более ранней работе [93] предполагалось, что этот пик обусловлен теми состояниями электронов $M-M$ -связей, которые из-за возмущения вакансиями отщепились от основной полосы B .

На рис. 5 показано изменение энергии связи $\text{Ta}4f_{7/2}$ в зависимости от состава неупорядоченного карбида TaC_y со структурой $B1$ в области его гомогенности по данным [85, 100, 101, 103]. Все экспериментальные данные, за исключением [101], однозначно говорят об увеличении сдвига ΔE_b с ростом содержания углерода в карбиде. Наиболее близки и точны результаты [85, 100], которые можно аппроксимировать линейными функциями $E_b = 22,31 + 1,21y$ и $E_b = 21,96 + 1,65y$ [эВ] соответственно.

Оценка эффективного заряда атомов тантала $q_{\text{Ta}}(y)$ в TaC_y , выполненная в [100] в предположении линейной зависимости $\Delta E_b = kq$ [107] между зарядом атома q и сдвигом его внутреннего уровня ΔE_b , дала следующие результаты: $q_{\text{Ta}}(y) = 0,34 + 1,65y$ [e] [85] или $q_{\text{Ta}}(y) = 0,69 + 1,21y$ [e] [100]. Отсюда следует, что для стехиометрического карбида $\text{TaC}_{1,00}$ заряд атомов тантала приблизительно равен $+1,9e$, а при увеличении концентрации структурных вакансий он уменьшается.

Энергия связи внутреннего уровня углерода $1s$ практически не зависит от состава карбидов, поэтому в первом приближении заряд атомов углерода в карбиде не зависит от концентрации структурных вакансий. С учетом равенства по абсолютной величине зарядов атомов углерода и тантала в стехиометрическом карбиде $\text{TaC}_{1,00}$ заряд атома углерода составляет $q_C \approx -1,9e$. Оценка заряда вакансии q_{\square} , сделанная в [100] с использованием полученных данных по $q_{\text{Ta}}(y)$ и q_C и условия электронейтральности кристалла $q_{\text{Ta}}(y) + yq_C + (1-y)q_{\square} = 0$, показала, что заряд вакансии не зависит от состава карбида, отрицателен и составляет $-0,34e$ [85] или $-0,69e$ [100]. Заряд структурной вакансии по абсолютной величине существенно меньше, чем заряды атомов Ta и C. Это означает, что основной вклад

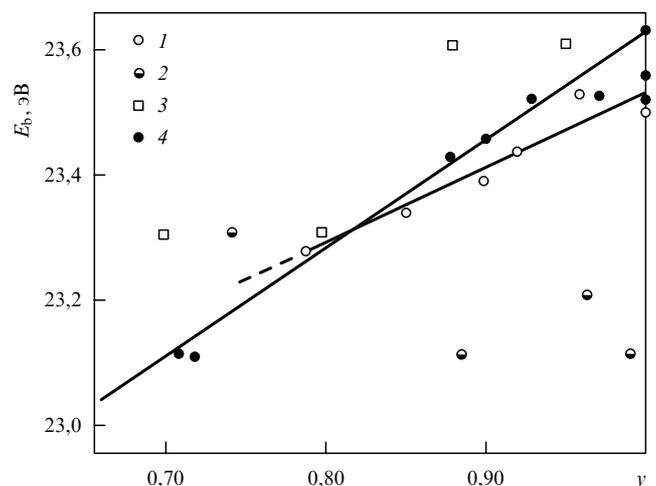


Рис. 5. Энергия связи E_b внутреннего уровня $\text{Ta}4f_{7/2}$ в неупорядоченном карбиде тантала TaC_y : 1 — данные [100], ошибка в определении E_b равна $\pm 0,03$ эВ; 2 — данные [101], ошибка $\pm 0,2$ эВ; 3 — данные [103], ошибка $\pm 0,1$ эВ; 4 — данные [85], ошибка неизвестна (результаты [85] и [100] аппроксимированы линейными функциями)

в ионную составляющую химической связи в карбиде тантала вносят атомы металла и углерода, а не вакансии.

3.2. Электронно-позитронная аннигиляция

Электронно-позитронная аннигиляция (ЭПА) — перспективный метод исследования электронной структуры веществ с совершенной или несовершенной кристаллической решеткой. В последние годы этот метод широко применялся при изучении термических и структурных вакансий [108–112], а также вакансионных кластеров и микропор, возникающих под действием облучения [113]. Эти работы показали, что параметры спектров аннигиляции весьма чувствительны к содержанию вакансий в металлах в интервале концентраций от 1×10^{-6} до 1×10^{-3} вакансий на атом.

Содержание вакансий в нестехиометрических соединениях внедрения (например, в карбидах переходных металлов) на два порядка превышает установленный для металлов верхний предел чувствительности метода ЭПА. Однако нужно иметь в виду, что электронные свойства структурной и термической вакансий различны [6, 7, 10]. В связи с этим естественно возникает вопрос о применимости метода ЭПА к нестехиометрическим соединениям. Впервые метод ЭПА был применен для изучения электронных свойств нестехиометрических карбидов в работах [114–119].

Целью исследования [116] было определение спектров кинетической энергии валентных электронов в переходных металлах IV и V групп, углероде (графите) и в неупорядоченных кубических карбидах MC_x этих переходных металлов методом угловой корреляции аннигиляционного излучения (УКАИ). Была также предпринята попытка сопоставления электронных состояний металла и графита с электронными состояниями металла и углерода в карбидах.

Для съемки спектров УКАИ использовались переходные металлы IV и V групп (Ti, Zr и Hf с ГПУ-решеткой и V, Nb и Ta с ОЦК-решеткой) и карбиды $TiC_{0,94}$, $ZrC_{0,88}$, $HfC_{0,90}$, $VC_{0,85}$, $NbC_{0,93}$ и $TaC_{1,00}$. Содержание примесей в металлах и карбидах не превышало 1×10^{-3} ат.%. Перед съемкой металлические пластинки были отожжены при 1500 К в течение шести часов, а затем медленно охлаждены до комнатной температуры для снятия внутренних напряжений и уменьшения содержания термических вакансий. Медленный отжиг позволил пренебречь захватом позитронов термическими вакансиями. Использованный для исследований реакторный графит имел гексагональную структуру с пространственной группой $P6_3/mmc$; содержание примесей в нем не превышало 1×10^{-4} ат.%.

Результаты [116] для металлов хорошо согласуются с более ранними данными: например, для отожженного Ta [108] и для необлученных V и Nb [120]. Однако позднее в работе [121] был получен весьма отличающийся от данных [108, 116] УКАИ-спектр тантала; различие, по видимому, обусловлено примесями в тантале, изученном в [121].

Качественная близость полученных в [116] спектров УКАИ карбидов и переходных металлов свидетельствует о подобии их электронных структур. Количественные различия спектров разных карбидов находятся за пределами экспериментальных ошибок, что позволило изучить изменения особенностей электронного строения в зависимости от сорта атома переходного металла.

В литературе наиболее часто встречается аппроксимация спектров УКАИ суперпозицией гауссианы и усеченной инвертированной параболы [122, 123]. Для нормальных металлов такое описание имеет простое объяснение, позволяющее проводить теоретический анализ экспериментальных данных. Гауссиана соответствует вкладу от аннигиляции позитронов с основными электронами, а парабола — вкладу от аннигиляции с электронами проводимости. Для переходных металлов и их соединений такое объяснение осложняется гибридизацией полос вблизи уровня Ферми.

В нестехиометрических карбидах термализованный позитрон может находиться в свободном (блховском) или в связанном состоянии; при этом следует отличать связанное состояние позитрона, захваченного структурной неметаллической вакансией, от связанного состояния позитрона, захваченного металлической вакансией. Таким образом, в нестехиометрических карбидах (в отличие от металлов) позитрон может аннигилировать из трех состояний: одного свободного и двух связанных. Концентрация металлических вакансий в исследованных карбидах с помощью отжига и последующего медленного охлаждения до комнатной температуры была сведена к минимуму; кроме того, заряд углеродной вакансии в карбидах существенно меньше заряда вакансии в металлах. Принимая это во внимание, авторы [115, 116] в первом приближении учитывали аннигиляцию позитронов только из свободного состояния.

В металлах при некоторой концентрации дефектов (термических или радиационных вакансий) параметры электрон-позитронной аннигиляции выходят на насыщение, т. е. перестают изменяться при дальнейшем увеличении концентрации вакансий [113, 124]. Для металлов эта концентрация варьируется в широких пределах, но не превышает 1×10^{-3} вакансий на атом. При выходе на насыщение концентрация вакансий в металлах оказывается достаточной для захвата всех позитронов, но слишком мала для взаимного влияния вакансий друг на друга, т. е. для изменения их электронных характеристик в зависимости от концентрации. В случае нестехиометрических карбидов ситуация несколько иная. Концентрация структурных вакансий может достигать 0,25 вакансий на атом. При такой большой концентрации неизбежно взаимодействие вакансий и, следовательно, изменение их электронных характеристик с концентрацией.

Из-за кулоновского отталкивания от атомных ядер позитрон в кристалле, как правило, аннигилирует в межостовном пространстве. Однако в переходных металлах в аннигиляции участвуют не только электроны проводимости, но и электроны частично заполненных d -оболочек [125]. Нестехиометрические карбиды переходных металлов обладают металлической проводимостью и в их межостовном пространстве имеются как гибридные sp -электроны проводимости, так и электроны, образующие ковалентные связи (d -электроны металла и p -электроны неметалла), причем концентрация ковалентных d - и p -электронов заметно больше, чем концентрация электронов проводимости. Ясно, что в карбидах переходных металлов вероятность аннигиляции с основными электронами пренебрежимо мала. С учетом этого авторы [115] полагали, что в нестехиометрических карбидах аннигиляция позитронов из свободного состояния происходит на электронах проводимости и на электронах ковалентных связей и по этой причине

учитывали два вклада в спектр аннигиляции позитронов в карбидах.

В работах [122, 126] в предположении, что электроны проводимости ведут себя подобно свободным электронам, было получено выражение для интенсивности кривой угловой корреляции аннигиляционных γ -квантов

$$I_p(\theta) = h_p \left[1 - \left(\frac{\theta}{\theta_p} \right)^2 \right] f(|\theta| - \theta_p), \quad (7)$$

где

$$f(|\theta| - \theta_p) = \begin{cases} 1, & \text{если } |\theta| \leq \theta_p, \\ 0, & \text{если } |\theta| > \theta_p \end{cases}$$

— функция Хевисайда. Выражение (7) описывает инвертированную параболу с высотой h_p и углом отсечения θ_p (угол, при достижении которого значения I_p становятся равными нулю).

Второй вклад в спектр аннигиляции, как эмпирически показано в [122], для переходных металлов можно аппроксимировать гауссианой:

$$I_g(\theta) = h_g \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\theta_g^2}\right), \quad (8)$$

где h_g и θ_g — высота и полуширина гауссианы соответственно. Второй вклад (8) описывает аннигиляцию свободных позитронов с валентными d -электронами (в случае металлов) или с электронами ковалентных связей М – С (в случае карбидов).

С учетом отмеченного кривые угловой корреляции для нестехиометрических карбидов можно представить как сумму двух вкладов

$$I(\theta) = I_g(\theta) + I_p(\theta). \quad (9)$$

Экспериментальная функция угловой корреляции аннигиляционного излучения $N(\theta)$ с учетом функции углового разрешения спектрометра $R(\theta)$ была представлена в виде

$$N(\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} R(\theta' - \theta) I(\theta') d\theta'. \quad (10)$$

Зависимость (10) описывается параметрами h_g , θ_g , h_p и θ_p , которые были определены в [115, 116] из экспериментальных УКАИ-спектров.

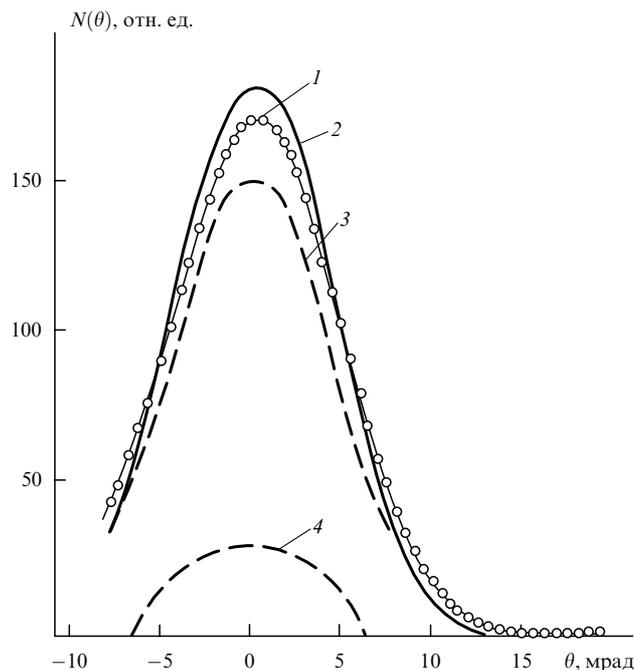


Рис. 6. Компоненты УКАИ-спектра карбида $\text{TaC}_{1,00}$: 1 — экспериментальный спектр, 2 — восстановленный истинный спектр, 3 — гауссова составляющая спектра, 4 — параболическая составляющая спектра [115]

На рис. 6 в качестве примера показаны экспериментальная $N(\theta)$ и восстановленная $I(\theta)$ функции угловой корреляции для стехиометрического карбида $\text{TaC}_{1,00}$ и разложение последней на гауссиану и усеченную параболу. Оценка качества аппроксимации с помощью критерия χ^2/ν [127] показала, что функция (10) обеспечивает хорошее количественное описание экспериментальных УКАИ-спектров карбидов. Попытка аппроксимации спектров УКАИ карбидов одной или двумя гауссианами привела к существенно большему расхождению между экспериментом и расчетом. В свою очередь, улучшение описания экспериментальных спектров тремя и более составляющими (например, параболой и двумя гауссианами и т.д.) оказалось статистически незначимым. Таким образом, статистический анализ показал, что наилучшее описание экспериментальных спектров УКАИ нестехио-

Таблица 4. Характеристики спектров УКАИ и кинетических спектров валентных электронов для карбидов переходных металлов [115, 116]

Состав	Полуширина гауссианы θ_g	Угол отсечения параболы θ_p	Высота параболы h_p	Высота гауссианы h_g	Отношение площадей S_p/S_g	Энергия Ферми E_F	Ширина ковалентной полосы ΔE_g
	мрад		отн. ед.				
TiC _{0,94}	4,6	6,6	59	130	0,35	11	19
ZrC _{0,88}	4,2	6,4	61	140	0,36	10	16
HfC _{0,90}	4,5	6,3	80	116	0,51	10	19
VC _{0,85}	4,8	6,7	45	134	0,25	11	21
NbC _{0,93}	4,5	7,1	40	145	0,23	13	18
TaC _{1,00}	4,5	7,0	30	152	0,16	12	19
TaC _{0,92}	4,6	6,9	50	133	0,30	12	19
TaC _{0,85}	4,7	7,1	58	123	0,38	13	20
упорядоченный TaC _{0,85}	4,8	7,6	64	112	0,48	15	21
неупорядоченный							
ошибка	$\pm 0,05$	$\pm 0,10$	± 5	± 8	$\pm 0,01$	± 1	± 1

метрических карбидов достигается при учете параболической и гауссовой составляющих [115, 116]. Результаты расчета параметров h_g , θ_g , h_p , θ_p и отношения S_p/S_g ($S_g = h_g\theta_g\sqrt{\pi/2}$ — площадь под гауссовой кривой, $S_p = 2h_p\theta_p/3$ — площадь под усеченной параболой) для изученных карбидов приведены в табл. 4.

На рис. 7 показаны спектры УКАИ карбида ниобия $NbC_{0,93}$ (1), ниобия Nb (2) и графита (3). Качественное соотношение спектров УКАИ для других исследованных в [116] металлов и их карбидов такое же. Кривые УКАИ карбидов расположены между кривыми соответствующего металла и графита. Из этого следует, что электронную структуру карбидов формируют не только атомы металла, но и атомы углерода, причем как те, так и другие играют существенную роль в образовании спектра карбида.

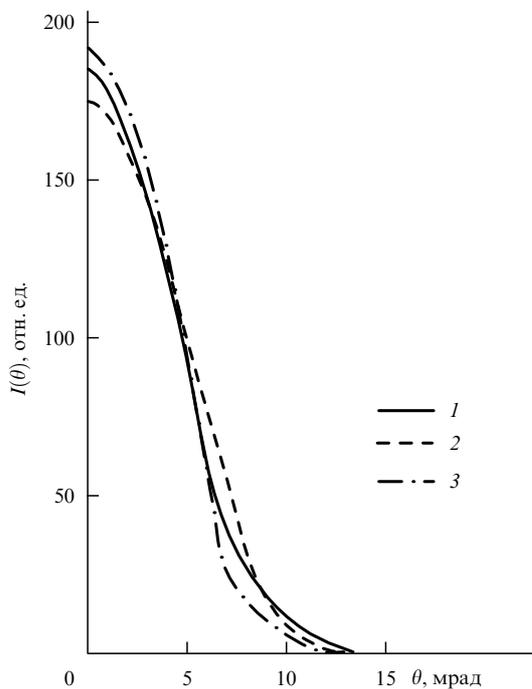


Рис. 7. Спектры УКАИ карбида $NbC_{0,93}$ (сплошная линия), металлического ниобия Nb (штриховая линия) и графита с (штрихпунктир) [116]

Для более подробного обсуждения экспериментальных данных по аннигиляции позитронов в карбидах авторы [115], используя предположение об аннигиляции позитронов из свободного состояния, перешли от угловых спектров к импульсным и энергетическим спектрам электронов.

Согласно [115] распределение импульсной плотности электронов имеет вид

$$\rho(p) = 4\pi (m_0c)^2 A^{-1} p^2 \times \left[\frac{2h_p}{p_p^2} f(|\mathbf{p}| - p_p) + \frac{h_g}{p_g^2} \exp\left(-\frac{p^2}{2p_g^2}\right) \right], \quad (11)$$

где A — нормирующий множитель, $p_g = m_0c\theta_g$ и $p_p = m_0c\theta_p$ (m_0 — масса свободного электрона, c — скорость света). От распределения (11) можно перейти к распределению электронов по кинетической энергии

$\rho(E_k)$. Для электронов проводимости зависимость плотности состояний от E_k имеет известный вид

$$\rho_p(E_k) = 2\pi (m_0c)^2 \sqrt{2m_0} A^{-1} \sqrt{E_k} \frac{2h_p}{E_p} f(E_k - E_p), \quad (12)$$

а зависимость плотности электронных состояний от кинетической энергии для электронов ковалентных связей была представлена в форме

$$\rho_g(E_k) = 2\pi (m_0c)^2 \sqrt{2m_0} A^{-1} \sqrt{E_k} \frac{h_g}{E_g} \exp\left(-\frac{E_k}{2E_g}\right), \quad (13)$$

где $E_p = m_0c^2\theta_p^2/2$, $E_g = m_0c^2\theta_g^2/2$. Заметим, что непосредственное сложение выражений (12) и (13) не имеет физического смысла, так как при этом не учитываются разные по величине потенциальные энергии различных электронных подсистем.

Из (12) ясно, что величина E_p как максимальная энергия электронов проводимости фактически является энергией Ферми E_F . Согласно [115] ширина энергетической полосы ковалентных электронов $\Delta E_g \approx 3,6E_g$. Рассчитанные с использованием найденных для карбидов параметров θ_p и θ_g величины E_F и ΔE_g приведены в табл. 4.

Сравнение найденных величин S_p/S_g и E_F свидетельствует о заметном отличии карбидов переходных металлов IV группы $M^{IV}C_y$ от карбидов переходных металлов V группы M^VC_y (табл. 4). В карбидах M^VC_y энергия Ферми в среднем на 1–2 эВ больше, чем в карбидах $M^{IV}C_y$, что качественно согласуется с результатами квантовых расчетов методом ККР [128, 129] и количественно совпадает с данными рентгеновской эмиссионной спектроскопии карбидов циркония и ниобия [130]. Увеличение энергии Ферми при переходе от карбида металла IV группы к карбиду металла V группы происходит, как следует из расчетов [128, 129], вследствие заполнения металл–металл-полосы дополнительным d -электроном. Вместе с тем для карбидов M^VC_y величина S_p/S_g в 1,5–2 раза меньше, чем для карбидов $M^{IV}C_y$, хотя, казалось бы, за счет дополнительного электрона в металл–металл-полосе она должна быть больше. Это противоречие в рамках использованной в [116] модели не объясняется.

Особый интерес представляют результаты изучения методом ЭПА карбида тантала TaC_y в неупорядоченном и упорядоченном состояниях [114, 115]. Были изучены карбиды $TaC_{0,85}$ и $TaC_{0,79}$ в упорядоченном и закаленном неупорядоченном состояниях и неупорядоченные карбиды TaC_y ($y = 1, 00; 0,96; 0,92; 0,90$).

Аппроксимация экспериментальных спектров УКАИ функцией (10) позволила рассчитать параметры h_p , θ_p , h_g , θ_g и S_p/S_g для карбидов TaC_y . Расчет показал, что параметры спектров УКАИ нестехиометрического карбида TaC_y довольно слабо зависят от содержания структурных вакансий, причем рост их концентрации не приводит к сколько-нибудь существенному сужению кривых угловой корреляции, как это наблюдается для других типов дефектов [113]. Наряду со слабой зависимостью спектров УКАИ от состава карбида TaC_y в работе [115] было обнаружено весьма заметное различие спектров упорядоченного и неупорядоченного карбида

TaC_{0,85}. Это позволяет считать, что параметры электронно-позитронной аннигиляции чувствительны к упорядочению.

Наиболее заметные изменения, обнаруженные в эксперименте по аннигиляции позитронов в карбиде TaC_y [115], относятся к параметру S_p/S_g , пропорциональному концентрации электронов проводимости в кристалле. При изменении состава карбида тантала от TaC_{1,00} до TaC_{0,79} отношение S_p/S_g увеличивается примерно в два раза. Таким образом, данные по аннигиляции позитронов свидетельствуют о росте концентрации электронов проводимости при уменьшении содержания углерода в карбиде TaC_y. Аналогично, согласно данным по S_p/S_g , для закаленного неупорядоченного карбида TaC_{0,85} концентрация электронов проводимости больше, чем для карбида TaC_{0,85} в упорядоченном состоянии. Это может быть связано с увеличением энергии Ферми и уменьшением плотности состояний ковалентных электронов при разупорядочении. Поскольку общее количество электронов в TaC_y при упорядочении не изменяется, то в этом случае более высокая концентрация электронов проводимости в неупорядоченном карбиде по сравнению с упорядоченным свидетельствует о перераспределении электронов между металлической и ковалентной составляющими химической связи при упорядочении вакансий.

Согласно [122] угол отсечения параболы характеризует импульс Ферми электронов проводимости. Анализ параметра θ_F показал, что в пределах точности эксперимента не удалось обнаружить изменения E_F с составом TaC_y. Средняя величина энергии Ферми для карбидов разного состава (исключая неупорядоченный карбид TaC_{0,85}) составляет 12–13 эВ. Разупорядочение вакансий в карбиде TaC_{0,85} в результате закалки привело к увеличению E_F примерно на 1–2 эВ. Ширина энергетической полосы ковалентных электронов ΔE_g почти не зависит от состава TaC_y и равна 19–20 эВ. Для неупорядоченного карбида TaC_{0,85} ширина $\Delta E_g \approx 21$ эВ и больше, чем для упорядоченного карбида этого же состава.

При объяснении экспериментальных результатов по УКАИ в карбидах авторы [114–116] использовали предположение о том, что позитроны аннигилируют из свободного состояния. Веским экспериментальным аргументом в пользу такого предположения служит то, что хорошая аппроксимация УКАИ-спектров карбидов достигается только при учете параболической составляющей. В металлах параболическая составляющая УКАИ-спектра соответствует аннигиляции позитронов из свободного состояния на электронах проводимости. Второй экспериментальный аргумент в пользу аннигиляции свободных позитронов — зависимость параметров аннигиляции от концентрации структурных вакансий $c_{\square} = 1 - y$ в нестехиометрическом карбиде TaC_y, т.е. отсутствие насыщения параметров аннигиляции, которое может рассматриваться как отсутствие захвата позитронов вакансиями. Однако концентрация структурных вакансий в исследованных карбидах тантала очень высока (от 10^{-2} ат.% неметаллических вакансий в наиболее близком к стехиометрии карбиде TaC_{1,00} до 21 ат.% в TaC_{0,79}) и достаточна для захвата всех позитронов. Кроме того, наблюдавшаяся в [115] зависимость параметров аннигиляции от c_{\square} очень слаба и может возникнуть при захвате позитронов вакансиями,

если изменение концентрации c_{\square} приводит к изменениям электронных свойств вакансии. Таким образом, данные по УКАИ в карбидах [115] не позволяют однозначно сказать, аннигилирует ли позитрон из свободного состояния или же позитрон захватывается вакансией и аннигилирует из связанного состояния.

Исследования угловой корреляции аннигиляционного излучения в карбидах [114–116] обнаружили слабую чувствительность УКАИ-спектров к концентрации структурных вакансий в подрешетке углерода. Наблюдаемое слабое изменение параметров аннигиляции обусловлено, по-видимому, изменением электронных свойств структурной вакансии в зависимости от концентрации вакансий. Спектры УКАИ оказались чувствительны к структурному (упорядоченному или неупорядоченному) состоянию карбидов. С учетом данных [117, 118] о захвате позитронов структурными вакансиями модель (9) можно использовать только для оценки параметров УКАИ-спектров, но не для физической интерпретации результатов, а наличие параболической составляющей УКАИ-спектров требует теоретического осмысления как процесса аннигиляции связанного позитрона, так и энергетического и пространственного распределения электронной плотности в структурной вакансии.

Исследования времени жизни позитронов τ_{MC_y} в карбидах [117–119] показали, что позитроны захватываются структурными вакансиями и аннигилируют из связанного (локализованного) состояния. Измерения τ_{MC_y} были выполнены на карбидах TiC_{1,00}, ZrC_{0,98}, HfC_{1,00}, NbC_{1,00} и TaC_{0,99}, по составу близких к стехиометрии. Влияние концентрации структурных вакансий c_{\square} на τ_{MC_y} было исследовано в этих же работах на образцах нестехиометрического карбида ниобия NbC_y ($0,72 < y < 1,00$) во всей области гомогенности неупорядоченной фазы.

Анализ экспериментальных спектров показал, что они наилучшим образом описываются одной экспоненциальной компонентой. Попытка аппроксимации спектров двумя компонентами с разными значениями времени жизни позитронов привела к ухудшению сходимости. Это значит, что аннигиляция позитронов в карбидах происходит на дефектах только одного типа.

Время жизни позитронов τ в карбидах металлов IV группы составляет 160–176 пс, а в карбидах металлов V группы — 155–161 пс. При изменении состава карбида ниобия от NbC_{1,00} к NbC_{0,72}, т.е. с ростом концентрации структурных вакансий от минимальной до максимальной возможной величины, τ уменьшается от 161 до 151 пс. Время жизни позитронов в карбидах NbC_y и TaC_y заметно (примерно на 40 пс) больше, чем в ниобии и тантале. Для карбидов TiC_y, ZrC_y, HfC_y и соответствующих металлов IV группы разница во времени жизни позитронов гораздо меньше (около 10 пс).

Анализ данных [117, 118] показал, что нормированная скорость аннигиляции позитронов $\lambda^* = (\lambda - \lambda_{\infty})/\lambda_{\infty}$ ($\lambda_{\infty} = 2,004 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$, $\lambda = 1/\tau$) не коррелирует с общей плотностью электронов в металлах и их карбидах. Это означает, что не все электроны в этих веществах принимают одинаковое участие в аннигиляции позитронов. По-видимому, в основном, позитроны аннигилируют с электронами, плотность которых достаточно велика вдали от положительно заряженных ядер.

На рис. 8 изображены зависимости скорости аннигиляции позитронов λ^* от плотности валентных электронов

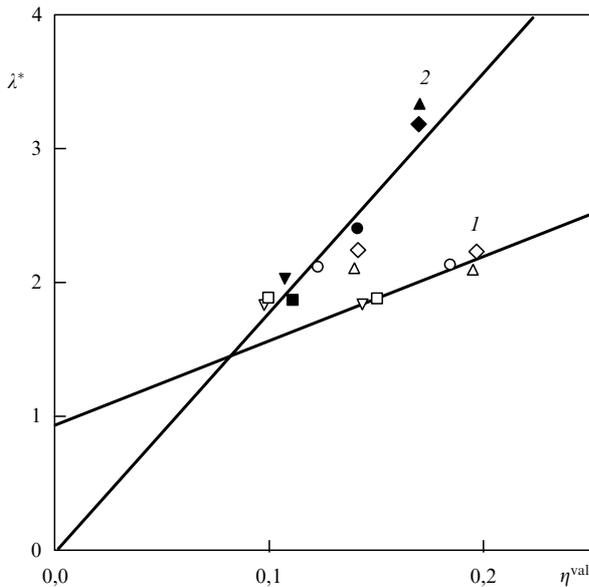


Рис. 8. Зависимость скорости аннигиляции позитронов λ^* от плотности валентных электронов η^{val} : 1 — зависимость λ^* ($\eta_{\text{tot}}^{\text{val}}$) для карбидов $\text{TiC}_{1,00}$ (○), $\text{ZrC}_{0,98}$ (▽), $\text{HfC}_{1,00}$ (□), $\text{NbC}_{1,00}$ (△) и $\text{TaC}_{0,99}$ (◇); 2 — зависимость λ^* ($\eta_{\text{M}}^{\text{val}}$) для Ti (●), Zr (▼), Hf (■), Nb (▲), Ta (◆) и их карбидов [117, 118]

$\eta^{\text{val}} = zV_{\text{B}}/V$, где z — число валентных электронов, участвующих в аннигиляции и приходящихся на одну формульную единицу вещества, занимающую объем V ; $V_{\text{B}} = 6,208 \times 10^{-31} \text{ м}^3$ — объем шара с радиусом Бора. Точки, группирующиеся вблизи прямой 1, соответствуют зависимости скорости аннигиляции позитронов λ^* в карбидах $\text{TiC}_{1,00}$, $\text{ZrC}_{0,98}$, $\text{HfC}_{1,00}$, $\text{NbC}_{1,00}$ и $\text{TaC}_{0,99}$ от полной плотности валентных электронов связи $\eta_{\text{tot}}^{\text{val}}$ в этих карбидах (полное число электронов связи z в карбиде MC_y в соответствии с [100] определяется по формуле $z = z_{\text{M}} + 2y$, z_{M} равно 4 или 5 для переходных металлов IV и V групп соответственно). Точки, группирующиеся около прямой 2, соответствуют зависимости скорости аннигиляции λ^* в переходных металлах Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и их карбидах $\text{TiC}_{1,00}$, $\text{ZrC}_{0,98}$, $\text{HfC}_{1,00}$, $\text{NbC}_{1,00}$, $\text{TaC}_{0,99}$ от плотности валентных электронов металлических атомов $\eta_{\text{M}}^{\text{val}} = z_{\text{M}}V_{\text{B}}/V$.

Экспериментальные значения λ^* в функции от $\eta_{\text{tot}}^{\text{val}}$ для исследованных в [117, 118] карбидов хорошо ложатся на прямую 1 (см. рис. 8), что указывает на аннигиляцию позитронов с валентными электронами, однако лежат ниже известной аналогичной зависимости для металлов [131]. Кроме того, прямая 1 не проходит через начало координат. Из этого следует, что в аннигиляции принимают участие не все валентные электроны.

Прямая 2, проходящая через начало координат, проведена через экспериментальные точки в предположении, что позитроны в карбидах (и, естественно, в металлах) аннигилируют лишь с валентными электронами атомов металла. Эта экспериментальная линия $\lambda^* = 17,9 \eta_{\text{M}}^{\text{val}}$ близка к известной для металлов [131].

Вывод об аннигиляции позитронов в карбидах только с валентными электронами атомов металла и об отсутствии аннигиляции с электронами атомов углерода был подтвержден в [117] линейностью зависимостей λ^* от V_{M}^{-1} (V_{M} — объем, приходящийся на один атом металла),

построенных для карбидов переходных металлов IV и V групп.

Аналогичный вывод был сделан также из данных по концентрационной зависимости времени жизни позитронов в нестехиометрическом карбиде ниобия. Время жизни позитронов в NbC_y уменьшается при увеличении концентрации структурных вакансий $c_{\square} = 1 - y$. Рост c_{\square} сопровождается уменьшением периода металлической подрешетки a_{B1} карбида ниобия, т.е. сжатием решетки и уменьшением объема $V_{\text{M}} = a_{\text{B1}}^3/4$. Зависимость $\tau(V_{\text{M}})$ в пределах ошибки эксперимента является линейной (рис. 9). Меньшему объему V_{M} соответствует меньшее время жизни τ , т.е. с ростом нестехиометрии плотность электронов, с которыми аннигилирует позитрон, монотонно увеличивается. Это возможно, если позитрон аннигилирует только с электронами металлических атомов. Если бы в аннигиляции участвовали электроны атомов углерода, то зависимость $\tau(V_{\text{M}})$ (см. рис. 9) имела бы наклон в другую сторону, так как плотность валентных электронов $\eta_{\text{tot}}^{\text{val}}$ уменьшается с ростом концентрации структурных вакансий. Таким образом, исследования [117, 118] нестехиометрических карбидов показывают, что позитроны аннигилируют лишь с валентными электронами атомов металла независимо от сорта металла и содержания углерода.

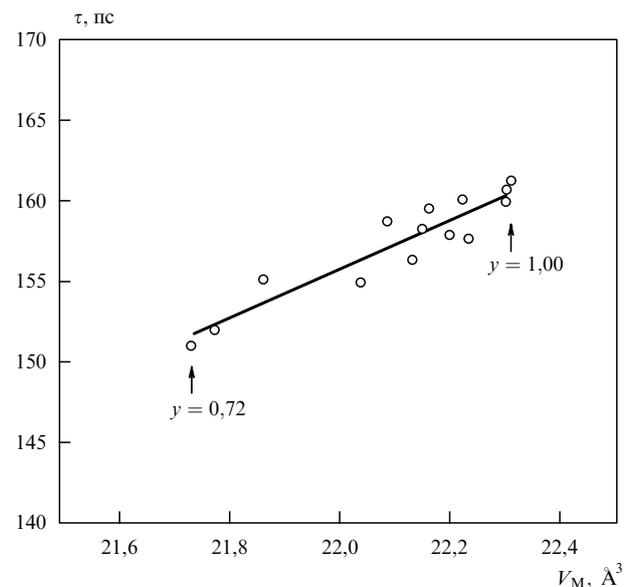


Рис. 9. Зависимость времени жизни позитронов τ в NbC_y ($0,72 < y < 1,00$) от объема V_{M} , приходящегося на один атом металла [118]

Расчет времени жизни нелокализованных позитронов $\tau_{\text{MC}_y}^{\text{f}}$ в карбидах по формуле, предложенной [131], показал, что оно меньше, чем в соответствующих металлах, и для близких к стехиометрии карбидов титана, ниобия и тантала составляет 105–115 пс, а для карбидов циркония и гафния — 125–135 пс.

Время жизни позитрона в металлической вакансии $\tau_{\text{MC}_y}^{\text{M}\square}$ должно быть значительно больше, поскольку первую координационную сферу этой вакансии образуют атомы углерода и углеродные вакансии. Время жизни позитронов в углеродной вакансии $\tau_{\text{MC}_y}^{\text{C}\square}$ должно находиться между $\tau_{\text{MC}_y}^{\text{f}}$ и $\tau_{\text{MC}_y}^{\text{M}\square}$, поскольку углеродная вакансия окружена только атомами металла.

Измеренные в [118] времена жизни позитронов в карбидах заметно больше, чем $\tau_{MC_y}^f$, и меньше, чем значения $\tau_{MC_y}^{M\Box}$, рассчитанные в [132], и соответствуют позитронам, локализованным в структурных вакансиях углеродной подрешетки. Еще одним доказательством локализации позитронов в углеродной вакансии является эксперимент по аннигиляции в карбидах, облученных высокоэнергетическими электронами при 77–84 К [119]. Энергия электронов 2,5 МэВ была достаточна для образования металлических вакансий [133–135] и при захвате ими позитронов время жизни $\tau_{MC_y}^{M\Box}$ должно было составлять 170–180 пс. В пределах точности эксперимента (± 2 пс) измеренное время жизни позитронов в карбидах $TiC_{0,99}$, $NbC_{0,98}$, $NbC_{0,84}$, $TaC_{0,99}$ до и после облучения одинаково и существенно меньше $\tau_{MC_y}^{M\Box}$. Это означает, что аннигиляция позитронов в облученных карбидах происходит по-прежнему в углеродных вакансиях. По-видимому, возникающие в карбидах радиационные дефекты рекомбинируют непосредственно при температуре облучения 80 К, вследствие чего в облученных карбидах нет металлических вакансий.

Согласно [119] время жизни позитронов τ в упорядоченном карбиде ниобия $NbC_{0,84}$ (по составу близком к идеальной упорядоченной фазе Nb_6C_5) примерно на 10 пс больше, чем в неупорядоченном карбиде этого же состава (рис. 10). При нагреве упорядоченного карбида ниобия τ остается неизменным до температуры 900 К, а затем уменьшается вследствие разупорядочения. Действительно, для карбида $NbC_{0,84}$ интервал температур 1100–1300 К соответствует двухфазной области, где сосуществуют упорядоченная и неупорядоченная фазы [8, 20–22]. Уменьшение τ при разупорядочении карбида $NbC_{0,84}$ хорошо согласуется с зависимостью $\tau(V_M)$ (см. рис. 9), так как разупорядочение карбида ниобия сопровождается уменьшением периода кристаллической решетки [10, 52, 74].

Авторы [132] самосогласованным методом ЛМТО-ПАС (LMTO-ASA) рассчитали электронную структуру нескольких карбидов со структурой $B1$ и время жизни позитронов в них. Нестехиометрический карбид моделировали кластером в виде кубической элементарной ячейки, включающей по четыре узла металлической и неметаллической подрешеток, причем вакантным

являлся узел в центре ячейки. Такой кластер позволил моделировать карбиды $MC_{0,75}$ (M_4C_3) или $M_{0,75}C$ (M_3C_4) с 25 ат.% вакансий в углеродной или металлической подрешетках соответственно. Сравнение расчета [132] с результатами измерений τ [117, 118] показывает, что экспериментальные значения τ меньше, чем рассчитанное время жизни позитронов в металлической вакансии $\tau_{MC_y}^{M\Box}$ (в M_3C_4), и больше, чем время жизни в углеродной вакансии $\tau_{MC_y}^{C\Box}$ (в M_4C_3). Используя этот факт, авторы [132] предположили, что в эксперименте измеряется время жизни позитронов, среднее между $\tau_{MC_y}^{M\Box}$ и $\tau_{MC_y}^{C\Box}$. Такое заключение ошибочно, так как усреднение τ вообще не имеет физического смысла: при аннигиляции позитронов на двух типах дефектов в экспериментальном спектре наблюдались бы две компоненты с разными значениями τ . Кроме того, даже формальное усреднение τ требует учета концентрации вакансий и разного сродства позитрона к металлической и углеродной вакансиям.

Расхождение эксперимента и расчета связаны с тем, что при моделировании высокой концентрации вакансий c_{\Box} (25 ат. %) авторы [132] пренебрегли изменением межатомных расстояний при введении вакансий. Действительно, в расчете для $MC_{0,75}$ и $M_{0,75}C$ использовали межатомные расстояния, определенные для идеального бездефектного карбида $MC_{1,00}$, причем даже эти расстояния существенно отличаются от экспериментальных; между тем время жизни заметно зависит от межатомных расстояний. По-видимому, расчет [132] дает правильное качественное соотношение времени жизни позитронов в металле τ_M^f , в углеродной и металлической вакансиях $\tau_{MC_y}^{C\Box}$ и $\tau_{MC_y}^{M\Box}$ карбида ($\tau_{MC_y}^{M\Box} > \tau_{MC_y}^{C\Box} > \tau_M^f$), но рассчитанные конкретные значения τ можно рассматривать только как оценочные.

В целом, из данных по электронно-позитронной аннигиляции следует, что в нестехиометрических карбидах позитроны захватываются вакансиями углеродной подрешетки, причем электронные свойства вакансий меняются в зависимости от их концентрации. Таким образом, метод ЭПА способен дать информацию о структурной вакансии и изменении ее свойств с составом нестехиометрических соединений.

4. Влияние упорядочения на свойства карбидов

4.1. Электрокинетические свойства

В нестехиометрических карбидах MC_y реализуется комбинированный ковалентно-металлически-ионный тип химической связи, причем ковалентная и металлическая составляющие сравнимы между собой по величине, а ионная составляющая связи относительно мала. Электропроводность и другие кинетические свойства нестехиометрических карбидов обусловлены, в основном, коллективизированными d -электронами металла, участвующими в связях $M-M$.

В нестехиометрических карбидах со структурой $B1$ ($NaCl$) все атомы металла, являющиеся ближайшими соседями, располагаются в плоскостях $(111)_{B1}$ (или в эквивалентных плоскостях $(1\bar{1}\bar{1})_{B1}$, $(\bar{1}\bar{1}1)_{B1}$ и $(1\bar{1}\bar{1})_{B1}$), создавая в них плотную гексагональную упаковку. Это позволяет полагать, что в таких соединениях электроны проводимости распределены по объему кристалла неравномерно и образуют максимумы плотности простран-

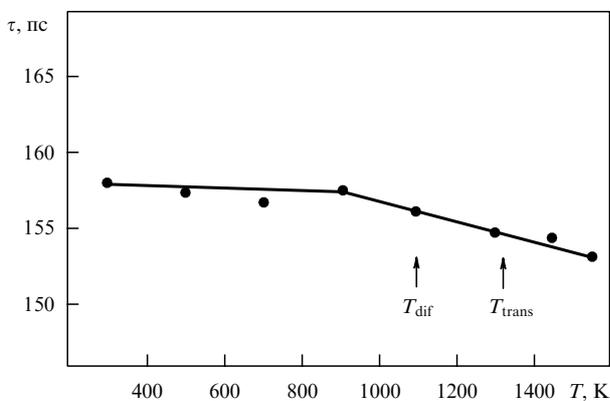


Рис. 10. Изменение времени жизни позитронов τ при нагреве и разупорядочении упорядоченного карбида $NbC_{0,84}$ (T_{dif} — температура начала диффузии атомов углерода и миграции структурных вакансий в неметаллической подрешетке, T_{trans} — температура перепада порядок-беспорядок для карбида $NbC_{0,84}$ [119])

ственного распределения вблизи плотноупакованных металлических плоскостей [10]. Поскольку в рассматриваемых соединениях в направлении $[111]_{B1}$ и в эквивалентных ему направлениях последовательно чередуются металлические и неметаллические атомные плоскости, то электроны проводимости распространяются в пределах некоторой пространственной сетки, образованной плотноупакованными металлическими плоскостями. Неметаллические плоскости, в зависимости от состава карбида MC_x , могут быть комплектными (не содержащими структурных вакансий) или дефектными (содержащими наряду с атомами углерода также вакансии). Анализ результатов исследования электросопротивления и других электрокинетических свойств, свидетельствующих о сильном рассеянии электронов на вакансиях, позволяет считать, что длина свободного пробега электронов вдоль металлических плоскостей зависит от того, к каким неметаллическим плоскостям (комплектным или дефектным) примыкают металлические атомные плоскости. Авторы [10] высказали предположение, что длина свободного пробега электронов проводимости больше, когда металлическая плоскость соседствует с комплектными неметаллическими плоскостями, и меньше в противоположном случае. Это позволяет обсуждать электрокинетические свойства нестехиометрических карбидов в модели двумерного распределения электронов проводимости.

Упорядочение в нестехиометрических соединениях внедрения приводит к такому перераспределению неметаллических атомов и структурных вакансий, при котором в решетке возникают чередующиеся определенным образом комплектные и упорядоченные дефектные неметаллические плоскости [12]. В неупорядоченных нестехиометрических соединениях все неметаллические атомные плоскости являются дефектными. С учетом отмеченного различия упорядоченных и неупорядоченных нестехиометрических соединений из модели двумерного распределения электронов следует, что при прочих равных условиях удельное электросопротивление ρ нестехиометрического соединения в упорядоченном состоянии должно быть меньше, чем в неупорядоченном. Это подтверждается имеющимися экспериментальными данными.

Меньшая величина электросопротивления упорядоченного карбида титана $TiC_{0,625}$ по сравнению с закаленным неупорядоченным карбидом того же состава была отмечена в [136] при измерении ρ в области температур 1,5–300 К (например, при 290 К для неупорядоченного карбида $TiC_{0,625}$ удельное электросопротивление равно 234×10^{-8} Ом м, а для упорядоченного карбида того же состава — 208×10^{-8} Ом м). Температурный коэффициент электросопротивления $d\rho/dT$ в интервале 100–300 К для упорядоченного карбида титана в 1,8 раза больше, чем для неупорядоченного карбида.

При исследовании температурной зависимости электросопротивления карбида $ZrC_{0,70}$ в условиях медленного нагрева и охлаждения (скорость изменения температуры не превышала 2 К мин^{-1}) в области температур 1333–1353 К был обнаружен скачок электросопротивления [19] (рис. 11). Рентгенографический анализ показал, что наблюдаемый скачок соответствует происходящему при охлаждении переходу из высокотемпературного неупорядоченного состояния в низкотемпературное упорядоченное; образующаяся упорядоченная

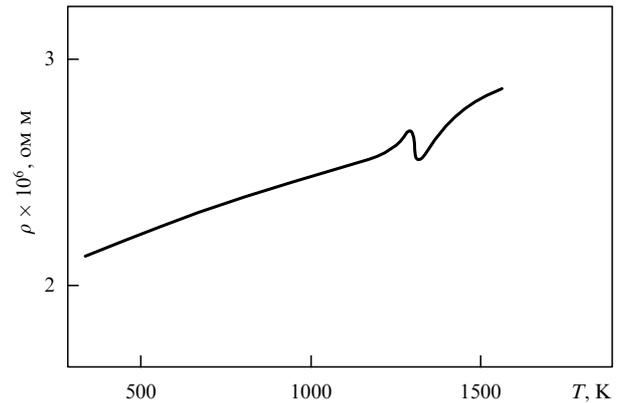


Рис. 11. Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ нестехиометрического карбида циркония $ZrC_{0,70}$ [19]

фаза имеет кубическую структуру типа Zr_4C_3 (вывод авторов [19] о типе сверхструктуры упорядоченного карбида циркония весьма сомнителен).

Понижение электросопротивления на 5–10 % при переходе беспорядок–порядок $VC_{0,833} - V_6C_5$ и соответствующее увеличение электросопротивления при разупорядочении карбида ванадия (рис. 12) было обнаружено авторами [137]. Наличие гистерезиса на зависимости $\rho(T)$ свидетельствует о том, что упорядочение в карбиде ванадия $VC_{0,833} \rightarrow V_6C_5$ является фазовым переходом первого рода. Поведение электросопротивления вблизи температуры перехода $VC_{0,875} \rightleftharpoons V_8C_7$ (рис. 13) аналогично таковому при переходе $VC_{0,833} \rightleftharpoons V_6C_5$. Как и в случае V_6C_5 , на температурной зависимости электросопротивления наблюдается гистерезис, свидетельствующий о первом роде фазового перехода $VC_{0,875} \rightleftharpoons V_8C_7$, однако ширина гистерезиса примерно в три раза больше, чем при переходе $VC_{0,833} \rightleftharpoons V_6C_5$, и составляет $\sim 25 \text{ К}$.

Исследование кинетических свойств карбида ванадия с различным содержанием структурных вакансий позволило авторам [137] сделать вывод о том, что упорядоченная фаза V_8C_7 образуется даже в том случае, если состав карбида ванадия близок к $VC_{0,833}$. Из этого следует, что упорядоченная фаза V_8C_7 в пределах своей области гомогенности имеет меньшую свободную энер-

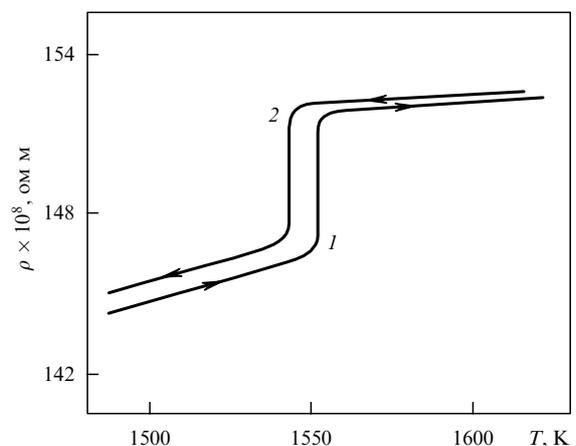


Рис. 12. Изменение удельного электросопротивления ρ упорядоченного карбида V_6C_5 при нагреве (1) и охлаждении (2) в области переходов порядок–беспорядок и беспорядок–порядок [137]

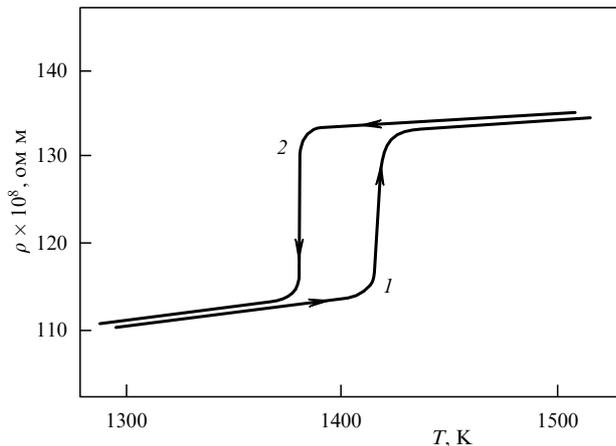


Рис. 13. Температурные зависимости удельного электросопротивления ρ упорядоченного карбида V_8C_7 при медленном нагревании (1) и охлаждении (2) [137]

гию, чем упорядоченная фаза V_6C_5 . Такое предположение подтверждается результатами измерения теплот ΔH_{trans} соответствующих фазовых переходов [138], согласно которым теплота, выделяющаяся при переходе $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$, несколько больше теплоты перехода $VC_{0,833} \rightarrow V_6C_5$ ($1,5 \pm 0,6$ и $1,4 \pm 0,7$ кДж моль $^{-1}$ соответственно).

На рис. 14 показаны политермы электросопротивления закаленного неупорядоченного карбида ниобия $NbC_{0,83}$ и частично упорядоченного карбида Nb_6C_5 , измеренные в [139]. Температурный коэффициент электросопротивления $d\rho/dT$ для частично упорядоченного карбида ниобия значительно больше, чем для неупорядоченного карбида ниобия. При температуре ниже температуры перехода порядок–беспорядок электросопротивления ρ частично упорядоченного карбида Nb_6C_5 меньше электросопротивления неупорядоченного карбида ниобия $NbC_{0,83}$. Отметим, что наблюдаемая в [139] зависимость $\rho(T)$ частично упорядоченного карбида Nb_6C_5 характерна для соединений с температурами перехода в сверхпроводящее состояние около 10 К.

В целом результаты исследования электросопротивления нестехиометрических карбидов в разных структурных состояниях указывают на высокую чувстви-

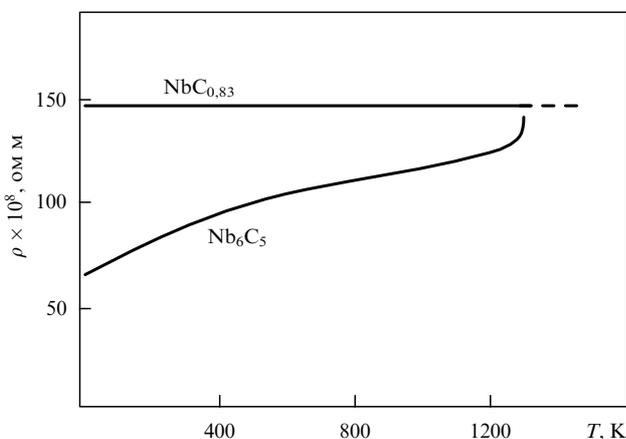


Рис. 14. Температурные зависимости электросопротивления ρ неупорядоченного карбида $NbC_{0,83}$ и упорядоченного карбида Nb_6C_5 [139]

тельность сопротивления не только к количеству, но и к взаимному расположению атомов внедрения и структурных вакансий в их кристаллической решетке.

4.2. Магнитная восприимчивость

Магнитная восприимчивость — одно из немногих свойств твердых веществ, которое определяется только электронной подсистемой и не зависит непосредственно от энергетического спектра фононов.

Магнитная восприимчивость различных нестехиометрических карбидов исследовалась многократно, однако результаты разных авторов часто не согласуются. Объяснение результатов по восприимчивости обычно дается без учета возможного упорядочения атомов углерода и вакансий.

Впервые влияние упорядочения на магнитную восприимчивость нестехиометрического соединения было установлено авторами [38, 97, 98, 140] при исследовании карбида ниобия NbC_y . Измерения восприимчивости χ проводили в интервале температур 300–1300 К, используя образцы карбида ниобия как в упорядоченном, так и в неупорядоченном состояниях. Структурное состояние образцов контролировалось нейтронографическим методом. При каждой температуре измерения образец выдерживали до установления постоянного значения χ , не меняющегося со временем.

Типичная температурная зависимость $\chi(T)$ карбида ниобия NbC_y в упорядоченном и неупорядоченном состояниях показана на рис. 15. При измерении восприимчивости карбида $NbC_{0,83}$, закаленного от температуры, заметно превышающей температуру равновесного перехода беспорядок–порядок T_{trans} и не имеющего сверхструктурных рефлексов на нейтронограмме, наблюдается необратимое скачкообразное понижение χ при температуре T_{trans}^{noneq} вследствие перехода из неравновесного неупорядоченного состояния в равновесное

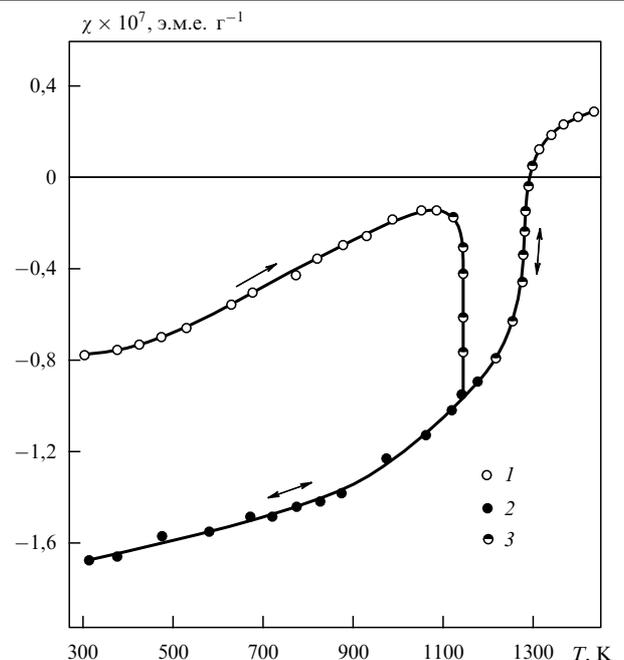


Рис. 15. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость χ карбида ниобия $NbC_{0,83}$: 1 — неупорядоченное состояние, 2 — упорядоченное состояние, 3 — область переходов беспорядок–порядок и порядок–беспорядок [140]

упорядоченное (см. рис. 15). Далее, с увеличением температуры от $T_{\text{trans}}^{\text{noneq}}$ до T_{trans} восприимчивость карбида ниобия повышается, а при достижении T_{trans} резко увеличивается в результате равновесного перехода порядок–беспорядок. Переход порядок–беспорядок является обратным и при понижении температуры восприимчивость снижается вследствие перехода из упорядоченного состояния в неупорядоченное. При дальнейшем циклическом охлаждении (отжиге) и нагреве наблюдается только равновесный обратимый переход порядок–беспорядок. Температурные зависимости восприимчивости образцов карбида ниобия других составов в состояниях с разной степенью упорядочения имеют такой же вид, как для $\text{NbC}_{0,83}$. На нейтронограммах, снятых с образцов NbC_y ($0,81 \leq y \leq 0,88$) после измерения температурной зависимости восприимчивости, появляются сверхструктурные рефлексы, свидетельствующие о происходящем во время измерения упорядочении с образованием сверхструктуры типа M_6C_5 .

Измерения магнитной восприимчивости показали, что минимумы $\chi(y)$ для образцов NbC_y в неупорядоченном и упорядоченном состояниях наблюдаются для составов $\text{NbC}_{0,83}$ и $\text{NbC}_{0,81}$ соответственно (рис. 16).

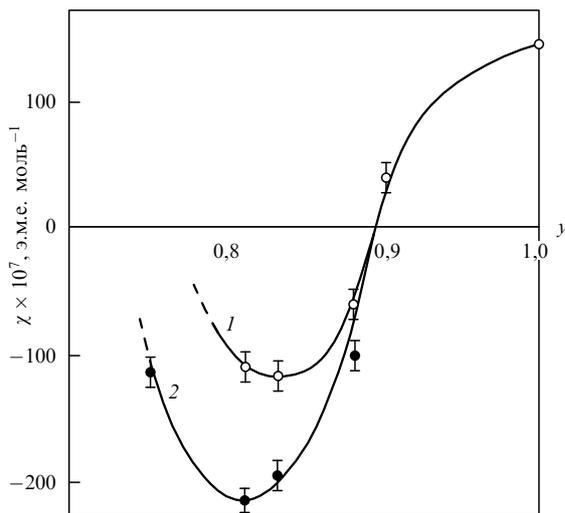


Рис. 16. Магнитная восприимчивость χ карбида NbC_y при 300 К в закаленном неупорядоченном (1) и упорядоченном (2) состояниях [97]

Аналогичное исследование влияния атомного упорядочения на магнитную восприимчивость карбида тантала TaC_y было выполнено в работах [44–46]. При измерении χ закаленного карбида тантала в интервале составов $\text{TaC}_{0,82}$ – $\text{TaC}_{0,85}$ в условиях медленного нагрева наблюдалось ранее не отмеченное необратимое понижение восприимчивости (рис. 17) при температуре неравновесного перехода $T_{\text{trans}}^{\text{noneq}} \approx 960$ – 1000 К. Температура скачкообразного понижения χ является, по-видимому, температурой начала диффузии атомов углерода в TaC_y и соответствует переходу из закаленного неравновесного неупорядоченного состояния в равновесное упорядоченное. Это подтверждается нейтронографическими данными, согласно которым отжиг, происходящий при измерении восприимчивости до $T < 1100$ К, действительно приводит к появлению на нейтронограммах $\text{TaC}_{0,82}$, $\text{TaC}_{0,83}$ и $\text{TaC}_{0,85}$ набора

сверхструктурных рефлексов, соответствующих упорядоченной фазе типа M_6C_5 .

При дальнейшем повышении температуры наблюдались сначала плавное, а затем скачкообразное возрастание величины χ при температуре T_{trans} , равной 1090, 1130 и 1150 К для $\text{TaC}_{0,82}$, $\text{TaC}_{0,83}$ и $\text{TaC}_{0,85}$ соответственно. Измерение магнитной восприимчивости этих же образцов при понижении температуры обнаружило наличие температурного гистерезиса восприимчивости в интервале 1070–1090, 1100–1130 и 1120–1150 К для $\text{TaC}_{0,82}$, $\text{TaC}_{0,83}$ и $\text{TaC}_{0,85}$. Обратимый скачок восприимчивости, соответствующий области температурного гистерезиса на зависимостях $\chi(T)$, связан с равновесным структурным фазовым переходом порядок–беспорядок. Наличие гистерезиса, т.е. двухфазной области, свидетельствует о том, что переход порядок–беспорядок является фазовым переходом первого рода. При последующем понижении температуры восприимчивость этих образцов карбида тантала снижалась, причем во всей области температур $T < T_{\text{trans}}^{\text{noneq}}$ величина χ отожженного в процессе измерения карбида TaC_y ($0,82 \leq y \leq 0,85$) была меньше, чем для закаленного неупорядоченного образца того же состава (см. рис. 17). На зависимостях $\chi(T)$ карбида TaC_y ($y < 0,80$ и $y \geq 0,90$) никаких особенностей не наблюдалось (см. рис. 17), поскольку эти составы карбида тантала лежат за пределами области $\text{TaC}_{0,79}$ – $\text{TaC}_{0,89}$, в которой согласно нейтронографическим данным образуется упорядоченная фаза.

Измерения показали, что упорядочение сопровождается понижением восприимчивости карбида тантала, причем наибольшее различие восприимчивостей TaC_y в неупорядоченном и упорядоченном состояниях $\Delta\chi = \chi(y, 0) - \chi(y, \eta)$ наблюдается для карбида $\text{TaC}_{0,83}$. Ранее подобное понижение χ наблюдалось при упорядочении в карбиде ниобия [38, 97, 98]. Заметим, что влияние упорядочения на χ карбида ниобия заметно больше, чем для карбида тантала с тем же содержанием углерода: например, при 300 К для $\text{NbC}_{0,83}$ и $\text{TaC}_{0,83}$ величина $\Delta\chi$

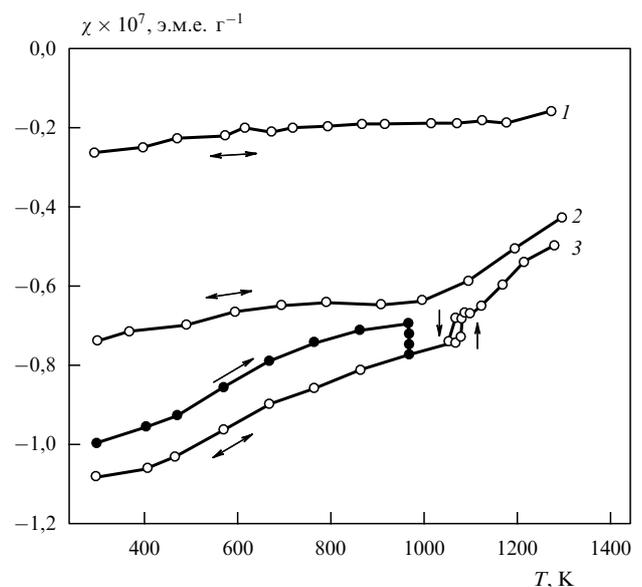


Рис. 17. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость χ карбида тантала TaC_y : 1 — $\text{TaC}_{0,90}$, 2 — $\text{TaC}_{0,76}$, 3 — $\text{TaC}_{0,82}$ (стрелками показано направление изменения температуры; черные кружки — закаленное неравновесное состояние) [44]

равна $7,6 \times 10^{-6}$ и $3,9 \times 10^{-6}$ э.м.е. моль⁻¹ соответственно.

С чем может быть связано понижение магнитной восприимчивости карбидов ниобия и тантала при упорядочении?

Понижение восприимчивости при упорядочении возможно, если эффективная масса коллективизированного электрона m^* в упорядоченном карбиде меньше, чем в неупорядоченном, т.е. при $m_{\text{ord}}^* < m_{\text{disord}}^*$. Если изменение эффективной массы электронов проводимости при упорядочении мало, то понижение χ может быть связано с изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. Однако согласно [141] для карбида ниобия величина $N(E_F)$ при упорядочении практически не меняется. Если это выполняется и для карбида тантала, то последнюю причину понижения магнитной восприимчивости при переходе беспорядок–порядок можно исключить.

Снижение восприимчивости вследствие упорядочения может быть связано с изменением вклада орбитального парамагнетизма, который заметно зависит от симметрии ближайшего окружения металлического атома. В неупорядоченном нестехиометрическом карбиде ближайшее окружение атомов металла может иметь разную симметрию, тогда как в упорядоченном карбиде типа M_6C_5 ближайшее окружение всех атомов металла идентично. Поскольку в среднем симметрия ближайшего окружения атомов металла в упорядоченном карбиде выше, чем в неупорядоченном, то величина орбитального парамагнетизма для упорядоченного карбида меньше, чем для неупорядоченного. Следствием этого является наблюдаемое снижение восприимчивости при переходе беспорядок–порядок.

Зависимость восприимчивости от симметрии ближайшего окружения атомов металла фактически означает, что изменение χ при упорядочении связано с формированием ближнего порядка. Подтверждением представления о влиянии ближнего порядка на величину магнитной восприимчивости нестехиометрических карбидов может служить расчет [38, 46, 97]. Используя экспериментальные данные по $\chi(T)$, авторы [38, 46, 97] рассчитали параметры ближнего порядка $\alpha_1(y)$ и $\alpha_2(y)$ в первой и второй координационных сферах неметаллической подрешетки упорядоченных карбидов NbC_y и TaC_y . В области упорядочения $0,81 \leq y \leq 0,88$ параметры ближнего порядка для упорядоченного карбида ниобия лежат в интервале $-0,06 > \alpha_1(y) > -0,15$ и $-0,04 > \alpha_2(y) > -0,14$, а для упорядоченного карбида тантала $-0,06 > \alpha_1(y) > -0,08$ и $-0,04 > \alpha_2(y) > -0,09$. Значения α_1 и α_2 для упорядоченных карбидов отрицательны, но не достигают предельных значений ($\alpha_1 = \alpha_2 = -0,20$), характерных для идеальной сверхструктуры M_6C_5 . Отличие рассчитанных параметров α_1 и α_2 от предельных значений указывает на то, что в изученных образцах карбидов полное упорядочение не было достигнуто.

Таким образом, расчеты подтверждают, что понижение восприимчивости карбидов при упорядочении обусловлено изменением симметрии ближайшего окружения атомов металла, в результате чего уменьшается парамагнитный орбитальный вклад в восприимчивость этих карбидов.

Понижение магнитной восприимчивости неупорядоченных карбидов ниобия и тантала при изменении их

состава от $MC_{1,00}$ до $MC_{0,83}$ указывает на уменьшение плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$.

Попытка исследования восприимчивости упорядоченного карбида титана TiC_y предпринята авторами [142], однако измерения $\chi(T)$ были выполнены на образцах карбидов, лежащих вне области гомогенности предполагаемой упорядоченной фазы. Кроме того, отсутствовали измерения магнитной восприимчивости неупорядоченного карбида титана, что не позволяет понять из результатов [142], влияет ли возможное упорядочение на магнитную восприимчивость этого соединения.

4.3. Сверхпроводимость

Практически все нестехиометрические соединения внедрения со структурой $B1$ являются сверхпроводниками с температурами перехода в сверхпроводящее состояние T_c до 17 К. Сверхпроводящие свойства соединений со структурой $B1$ очень чувствительны к их составу: в неупорядоченном состоянии наибольшей T_c обладают соединения стехиометрического состава $MX_{1,0}$, не содержащие вакансий; с ростом концентрации структурных вакансий T_c быстро падает. Если влияние нестехиометрии на сверхпроводящие свойства обсуждаемых соединений изучено достаточно подробно и многократно обобщено (см., например, [143, 144]), то исследования взаимосвязи сверхпроводимости и упорядочения нестехиометрических соединений практически отсутствуют. Лишь в последнее время появилось несколько работ по изучению T_c упорядоченных карбидов ниобия и тантала.

Нестехиометрический карбид ниобия NbC_y со структурой $B1$ обладает широкой областью гомогенности от $NbC_{1,00}$ до $NbC_{0,70}$. Близкий к стехиометрии карбид NbC_y ($1,00 > y > 0,98$) имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \sim 11$ К [145, 146]. Уже в первых исследованиях сверхпроводящих свойств карбида ниобия было показано, что T_c быстро понижается при увеличении концентрации структурных вакансий [145, 147, 148]. Однако в этих работах измерения проводились без анализа расположения атомов углерода в неметаллической подрешетке. Изменение структуры карбида ниобия при упорядочении атомов углерода и вакансий должно приводить к перестройке его электронного и фононного спектров и к изменению сверхпроводящих свойств.

Попытка определить влияние атомов упорядочения на T_c была предпринята авторами [139], которые резистивным методом измерили электросопротивление и температуру перехода в сверхпроводящее состояние неупорядоченного карбида $NbC_{0,83}$ и частично упорядоченного карбида Nb_6C_5 ($NbC_{0,83}$). Согласно их данным неупорядоченный карбид $NbC_{0,83}$ имеет $T_c = 1,7$ К, а для частично упорядоченного карбида Nb_6C_5 ($NbC_{0,83}$) того же состава $T_c = 1,1$ К. Поскольку авторы [139] не смогли получить полностью упорядоченный кристалл Nb_6C_5 , то сделанный ими вывод о том, что меньшая величина T_c упорядоченного карбида ниобия обусловлена понижением точечной группы симметрии кристалла при фазовом переходе беспорядок–порядок, не является вполне обоснованным.

В отличие от [139] авторы [141] обнаружили, что упорядоченный карбид ниобия Nb_6C_5 ($NbC_{0,83}$) имеет более высокую T_c , чем неупорядоченный карбид ниобия

того же состава. Согласно [141] более высокая T_c обусловлена наличием трансляционной симметрии в неметаллической подрешетке упорядоченного карбида; в неупорядоченном карбиде ниобия с меньшей величиной T_c такая симметрия отсутствует.

Детальное исследование влияния упорядочения на T_c карбида ниобия и анализ возможных причин ее изменения были выполнены в работах [95, 149].

На температурных зависимостях низкотемпературной теплоемкости c_p близкого к стехиометрии карбида $NbC_{0,97}$ и упорядоченного карбида $NbC_{0,83}$ были обнаружены [141] скачки (рис. 18), связанные с переходом карбидов из нормального в сверхпроводящее состояние (значения температур перехода T_c , полученные калориметрическим и индуктивным методами, приведены в табл. 5). Оценка ширины энергетической щели $\Delta(0)$ с помощью соотношения $\Delta(0) = 1,76 k_B T_c$ дала величины 1,2 мэВ для близкого к стехиометрии карбида $NbC_{0,97}$ и 1,1 мэВ для упорядоченного карбида $NbC_{0,83}$. Эти данные хорошо согласуются с результатами туннельного эксперимента, согласно которому для $NbC_{0,96}$ ширина щели составляет $\Delta(0) = 1,6 \pm 0,1$ мэВ [150].

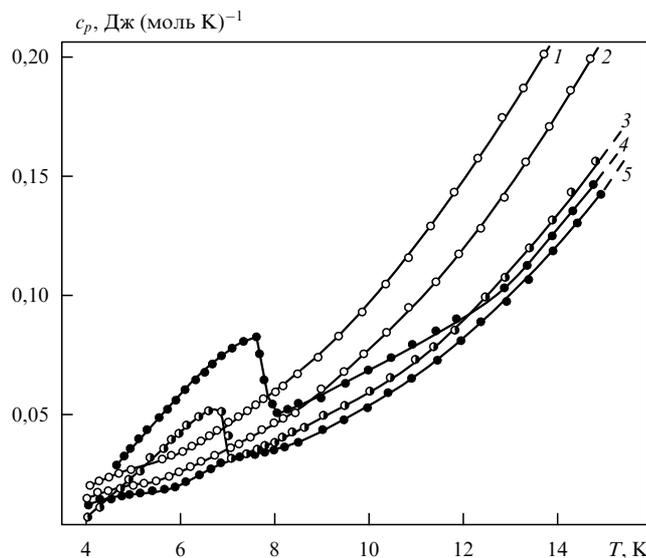


Рис. 18. Теплоемкость нестехиометрического карбида NbC_y при $T < 20$ К: 1 — частично упорядоченный карбид $NbC_{0,845}$, 2 — неупорядоченный карбид $NbC_{0,845}$, 3 — упорядоченный карбид $NbC_{0,83}$, 4 — близкий к стехиометрии неупорядоченный карбид $NbC_{0,97}$, 5 — неупорядоченный карбид $NbC_{0,83}$ [141]

Для остальных образцов карбида ниобия, исследованных в [95, 141, 149] (неупорядоченные карбиды $NbC_{0,845}$ и $NbC_{0,83}$, а также частично упорядоченный карбид $NbC_{0,845}$), переход в сверхпроводящее состояние

при понижении температуры вплоть до 4 К не был обнаружен.

Особо следует отметить, что T_c упорядоченного карбида $NbC_{0,83}$ оказалась почти в четыре раза больше, чем T_c неупорядоченного карбида того же состава (8,3 и 2,1 К соответственно). Заметим также, что наибольшее изменение T_c вследствие упорядочения карбида ниобия, равное 6,2 К, сравнимо с изменением T_c во всей области гомогенности неупорядоченного карбида NbC_y (от $T_c < 1$ К для $NbC_{0,70}$ до $T_c = 11,1$ К для $NbC_{1,00}$) и превышает изменение T_c неупорядоченного карбида в области составов $NbC_{0,81} - NbC_{0,88}$, где образуется упорядоченная фаза Nb_6C_5 (для $NbC_{0,81}$ и $NbC_{0,88}$ T_c равна 1,5 и 4,4 К соответственно, т.е. $\Delta T_c \approx 2,9$ К).

При анализе сверхпроводящих свойств карбидов со структурой $B1$ обычно используют приближение сильной связи, учитывающее взаимодействие электронов с фононами. Фактически такой учет сводится к перенормировке плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ с помощью константы электрон-фононного взаимодействия λ .

Аппроксимация экспериментальных данных по теплоемкости нестехиометрического карбида ниобия при $T_c < T < 20$ К зависимостью

$$c(y, T) = (1 + y)(\gamma T + \beta T^3) \quad (14)$$

позволила определить коэффициент электронной теплоемкости $\gamma = (\pi^2 k_B^2 N_A / 3)(1 + \lambda)N(E_F)$ и температуру Дебая $\theta_D = (6\pi^4 k_B N_A / 5\beta)^{1/3}$ для всех исследованных образцов NbC_y [95, 149] (табл. 5).

Заметное различие магнитной восприимчивости χ [97, 98, 140] и температуры перехода в сверхпроводящее состояние неупорядоченного и упорядоченного карбида ниобия [95, 141, 149] свидетельствует об изменениях его электронного и фононного спектров вследствие упорядочения. Полученные экспериментальные результаты позволяют определить некоторые характеристики электронной структуры карбида ниобия и установить, как они изменяются при упорядочении.

При обсуждении фононного механизма сверхпроводимости в карбиде ниобия удобно использовать полуэмпирическую формулу Макмиллана [151]

$$T_c = \frac{\theta}{1,45} \exp \left[-\frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)} \right]. \quad (15)$$

Числовые значения коэффициентов в формуле (15) были получены Макмилланом с помощью анализа формы фононного спектра ниобия. Псевдопотенциал μ^* , характеризующий кулоновское отталкивание электронов, можно определить с помощью изотопического эффекта в сверхпроводниках путем измерения T_c и изотопического сдвига δT_c . Для переходных металлов значение μ^*

Таблица 5. Некоторые характеристики электронного строения нестехиометрического карбида ниобия NbC_y в неупорядоченном (1) и упорядоченном (2) состояниях [95, 149]

Состав	Состояние	γ , мДж г-атом ⁻¹ К ⁻²	θ_D , К	T_c , К	λ	$N(E_F)$, эВ ⁻¹ атом ⁻¹
$NbC_{0,83}$	1	$1,39 \pm 0,01$	399 ± 12	2,1	$0,48 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,03$
$NbC_{0,83}$	2	$1,54 \pm 0,01$	391 ± 12	8,3	$0,69 \pm 0,04$	$0,39 \pm 0,03$
$NbC_{0,845}$	1	$1,27 \pm 0,01$	325 ± 10	2,4	$0,52 \pm 0,03$	$0,36 \pm 0,03$
$NbC_{0,845}$	2	$1,88 \pm 0,02$	311 ± 10	< 4,0		
$NbC_{0,97}$	1	$2,55 \pm 0,02$	465 ± 14	8,9	$0,67 \pm 0,04$	$0,65 \pm 0,05$

невелико и составляет 0,10–0,15. Использование формулы (15), справедливой для сверхпроводников с сильной связью, и наличие данных по T_c и θ_D (табл. 5) позволило рассчитать константу электрон-фононного взаимодействия λ . При расчете [95] было принято, что для NbC_y кулоновский псевдопотенциал $\mu^* = 0,13$ [139, 148].

Плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ была вычислена с использованием найденных значений γ и λ по формуле

$$N(E_F) = \frac{3\gamma}{\pi^2 k_B^2 N_A (1 + \lambda)}. \quad (16)$$

Результаты расчета λ и $N(E_F)$ также приведены в табл. 5.

Из представленных в табл. 5 данных видно, что в неупорядоченном карбиде ниобия уменьшение содержания углерода (рост концентрации структурных вакансий) сопровождается понижением плотности электронных состояний $N(E_F)$. Аналогичные результаты были получены авторами [147, 148]. Такой характер изменения $N(E_F)$ в зависимости от состава карбида NbC_y хорошо согласуется с данными по магнитной восприимчивости (см. раздел 4.2), согласно которым при изменении состава неупорядоченного карбида от $NbC_{1,00}$ до $NbC_{0,83}$ плотность электронных состояний на уровне Ферми понижается. В свою очередь, измерения коэффициента Холла показывают, что в карбиде ниобия при уменьшении содержания углерода наблюдается увеличение концентрации электронов проводимости [152].

В карбидах переходных металлов V группы зона проводимости заполнена менее чем наполовину. Одновременное уменьшение плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ и увеличение количества электронов проводимости при образовании вакансий возможно в том случае, если ниже энергии Ферми в зоне проводимости возникает локальный пик плотности состояний. Действительно, кластерный расчет электронной структуры нестехиометрического карбида ниобия методом SCF- X_α [93] показал, что образование углеродной вакансии приводит к появлению узкого пика в спектре заполненных состояний. Этот пик расположен на 2 эВ ниже E_F . Согласно [153] в энергетическом спектре NbC_y при достаточно большой концентрации углеродных вакансий возникает вакансионная полоса, расположенная ниже E_F и заполненная, в основном, $Nb4d$ -электронами. Таким образом, уменьшение содержания углерода в карбиде ниобия приводит к уменьшению плотности электронных состояний $N(E_F)$ и изменению тонкой структуры энергетического спектра ниже энергии Ферми.

Согласно [95, 149] (табл. 5), определяющее влияние на T_c при упорядочении оказывает изменение электрон-фононного взаимодействия. Заметное (в полтора раза) изменение константы электрон-фононного взаимодействия λ при упорядочении связано, по-видимому, с отсутствием трансляционной симметрии в неупорядоченном карбиде ниобия и ее наличием в упорядоченном карбиде. В этом случае малую величину T_c для частично упорядоченного карбида $NbC_{0,845}$ можно объяснить отличием состава данного карбида от стехиометрического состава упорядоченной фазы Nb_6C_5 и, следовательно, отсутствием полного порядка в расположении атомов и вакансий.

Для близкого к стехиометрии карбида $NbC_{0,97}$ величина T_c несколько больше, чем для упорядоченного карбида $NbC_{0,83}$; это связано, по-видимому, с большей зонной плотностью электронных состояний $N(E_F)$ в карбиде $NbC_{0,97}$. Электрон-фононное взаимодействие в упорядоченном карбиде $NbC_{0,83}$ и в карбиде $NbC_{0,97}$ практически одинаково (табл. 5).

Для сверхпроводников со структурами B1 и A15 взаимодействие электронов осуществляется за счет обмена фононами. Предполагая фононный механизм сверхпроводимости и используя приближение сильной связи, авторы [95, 149] определили λ и $N(E_F)$. Однако эти величины были рассчитаны с использованием свойств кристалла, усредненных по объему. В случае неупорядоченного нестехиометрического карбида с изотропной кристаллической структурой такой расчет вполне правомерен. Если же речь идет об упорядоченном нестехиометрическом карбиде, то оцененная таким способом величина $N(E_F)$ характеризует усредненную по всему объему анизотропного кристалла плотность электронных состояний, тогда как действительное распределение плотности состояний $N(E_F)$, обусловленное особенностями распределения атомов в решетке упорядоченного соединения, может быть неоднородным в объеме кристалла и иметь максимумы и минимумы пространственного распределения.

Упорядоченный карбид ниобия Nb_6C_5 ($NbC_{0,83}$) имеет своеобразную слоистую кристаллическую структуру [10, 38–42]. В связи с этим в работах [95, 149, 154] для объяснения сверхпроводящих свойств упорядоченного и неупорядоченного карбида ниобия была предложена квазидвумерная модель сверхпроводимости. Суть ее состоит в следующем.

Рассмотрим более подробно кристаллическую структуру стехиометрического карбида ниобия $NbC_{1,00}$. В направлении $[111]_{B1}$ ее можно представить как последовательно чередующиеся плотноупакованные плоскости $(111)_{B1}$, состоящие либо из металлических, либо из неметаллических атомов (рис. 19а).

При отклонении от стехиометрии в неупорядоченном карбиде ниобия часть узлов неметаллической подрешетки оказывается вакантной, вследствие чего происходит локальное искажение кристаллической структуры и вместо комплектных неметаллических плоскостей, образованных только атомами углерода, появляются дефектные неметаллические плоскости, в которых имеются как

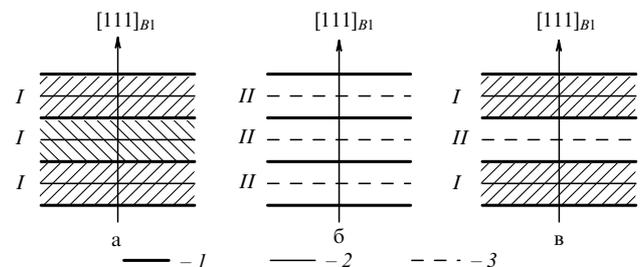


Рис. 19. Взаимное расположение атомных плоскостей $(111)_{B1}$ в стехиометрическом карбиде $NbC_{1,00}$ (а), нестехиометрическом неупорядоченном карбиде NbC_y (б) и в полностью упорядоченном карбиде Nb_6C_5 ($NbC_{0,83}$) (в): I — плоскость, образованная атомами ниобия; 2, 3 — комплектная и дефектная неметаллические атомные плоскости; I, II — квазидвумерные комплектный и дефектный слой [95, 149]

атомы углерода, так и вакансии (рис. 19б). В неупорядоченном карбиде ниобия NbC_y вакансии расположены статистически, поэтому направления локальных смещений атомов случайны и практически все атомные плоскости являются искаженными.

Фазовый переход беспорядок–порядок, происходящий в карбиде ниобия, приводит к принципиально другому взаимному расположению атомов углерода и вакансий. Образование моноклинной (пр. гр. $C2/m$) упорядоченной фазы Nb_6C_5 связано с тремя звездами волновых векторов $\{k_9\}$, $\{k_4\}$ и $\{k_3\}$ (табл. 2) и описывается тремя параметрами дальнего порядка η_9 , η_4 и η_3 [63, 64]. Если рассматривать только неметаллическую подрешетку, то особенностью структуры полностью упорядоченного карбида ниобия является последовательное чередование в направлении $[111]_B$ комплектных и дефектных упорядоченных неметаллических плоскостей (рис. 19в); за сохранение порядка чередования плоскостей и за перераспределение между ними атомов углерода и вакансий отвечает параметр η_9 . Параметры η_4 и η_3 отвечают только за взаимное расположение атомов и вакансий в неметаллических плоскостях и не влияют на относительное содержание атомов углерода и вакансий в них [63].

В квазидвумерной модели [95] предполагается, что сверхпроводимость в карбиде ниобия осуществляется благодаря наличию слоев I (см. рис. 19), состоящих из двух соседних металлических плоскостей и расположенной между ними комплектной неметаллической плоскости. Предполагается также, что появление вакансий в неметаллических плоскостях приводит к ухудшению сверхпроводящих свойств квазидвумерных слоев. Рассмотрим, как в этой модели должна изменяться T_c карбида ниобия.

В неупорядоченном состоянии наибольшей плотностью электронных состояний $N(E_F)$ обладает стехиометрический карбид $NbC_{1,00}$, в котором имеются только квазидвумерные слои типа I (рис. 19а); рост концентрации вакансий в неупорядоченном карбиде сопровождается монотонным уменьшением $N(E_F)$ (табл. 5) и появлением дефектных квазидвумерных слоев типа II (рис. 19б). Отсюда ясно, что в комплектных квазидвумерных слоях типа I плотность электронных состояний значительно больше, чем величина $N(E_F)$ в дефектных квазидвумерных слоях типа II . По этой причине при отклонении концентрации атомов углерода от стехиометрической T_c должна быстро понижаться, что соответствует результатам [95, 141, 145, 147–149].

Как видно из рис. 19в, в упорядоченном карбиде ниобия имеются комплектные сверхпроводящие слои типа I , аналогичные таковым в бездефектном стехиометрическом карбиде. Заметим, что для образования комплектных неметаллических плоскостей в карбидах ниобия с составами NbC_y ($5/6 \leq y \leq 1$) требуется максимальная степень дальнего порядка η_9 , а в карбиде ниобия NbC_y при $y < 5/6$ образование комплектных неметаллических плоскостей маловероятно даже при максимальной степени дальнего порядка из-за большой концентрации вакансий. Появление в нестехиометрическом карбиде ниобия сверхпроводящих слоев I с наибольшей возможной плотностью электронных состояний $N(E_F)$ должно приводить к возрастанию T_c до значений, близких к T_c стехиометрического карбида $NbC_{1,0}$, что и наблюдалось в [95, 149].

Таким образом, в нестехиометрическом карбиде ниобия при упорядочении возникает квазидвумерная слоистая структура. Для упорядоченного квазидвумерного карбида Nb_6C_5 ($NbC_{0,83}$) $T_c = 8,3$ К, т.е. почти в четыре раза выше, чем $T_c = 2,1$ К неупорядоченного карбида $NbC_{0,83}$. Можно полагать, что увеличение T_c в результате образования квазидвумерной структуры карбида ниобия связано с наличием периодических локальных максимумов плотности электронных состояний $N(E_F)$, соответствующих комплектным хорошо сверхпроводящим квазидвумерным слоям типа I [95].

Из модели двумерного распределения электронов проводимости следует, что температуры перехода в сверхпроводящее состояние для карбида ниобия с малым содержанием структурных вакансий $NbC_{0,97}$ и упорядоченного карбида $NbC_{0,83}$ должны быть близки по величине. В эксперименте [95, 141] T_c упорядоченного карбида ниобия несколько ниже. Это возможно по двум причинам. Во-первых, в упорядоченном карбиде $NbC_{0,83}$ степень дальнего порядка несколько меньше максимальной. В этом случае часть комплектных неметаллических плоскостей становится дефектной и количество комплектных сверхпроводящих слоев уменьшается. Во-вторых, даже при максимальной степени дальнего порядка в карбиде $NbC_{0,83}$ все сверхпроводящие слои типа I расположены по соседству с дефектными неметаллическими плоскостями (рис. 19в). Аналогичное соображение высказывалось в работах [155, 156], в которых экспериментально и теоретически исследовали плоскость двойникования в бикристаллах ниобия — уникальный пример физической двумерной системы. В [155, 156] показано, что окружение плоскости двойникования металлом, находящимся в нормальном состоянии, приводит к существенному ухудшению сверхпроводимости двумерного слоя.

Повышение T_c нестехиометрического карбида ниобия в результате отжига монокристалла $NbC_{0,87}$ обнаружено в работе [157]. Закаленный от 1600 К неупорядоченный карбид $NbC_{0,87}$ имел $T_c \approx 4$ К, а после отжига при $T = 1200$ – 1400 К вследствие упорядочения T_c достигла 8,6 К. Результаты [157] полностью объясняются предложенной в [95, 149] моделью квазидвумерной сверхпроводимости.

Влияние упорядочения на T_c карбида тантала было исследовано в работе [49]. Измерения обнаружили, что T_c неупорядоченного карбида TaC_y быстро понижается от 10,2 К для $TaC_{1,00}$ до 1,5 К для $TaC_{0,83}$ при уменьшении содержания углерода. Результаты [49] по T_c неупорядоченного карбида TaC_y хорошо согласуются с данными [145, 147]. Величина T_c упорядоченных карбидов $TaC_{0,87}$ и $TaC_{0,83}$ оказалась незначительно (на 0,3 и 0,6 К соответственно) больше T_c неупорядоченных карбидов того же состава. Наблюдаемый эффект упорядочения невелик. С учетом этого можно говорить только о наметившейся тенденции к росту T_c нестехиометрического карбида тантала в результате его упорядочения. Это отличает карбид тантала от карбида ниобия, для которого T_c вследствие упорядочения возрастала в несколько раз. Причиной неодинакового влияния упорядочения на T_c карбидов ниобия и тантала является, по-видимому, различие образующихся в них сверхструктур.

Действительно, при упорядочении карбида ниобия образуется соразмерная сверхструктура типа M_6X_5 , в

которой в направлении $[111]_{B1}$ последовательно чередуются квазидвумерные слои типа *I* и *II* (см. рис. 19). Наличие комплекстных квазидвумерных слоев *I* в упорядоченном карбиде обеспечивало более высокую T_c по сравнению с неупорядоченным карбидом ниобия, где такие слои отсутствуют.

Что касается карбида тантала TaC_y , то в нем образуется несоразмерная сверхструктура [47–49], в которой даже при максимальной степени дальнего порядка сверхпроводящие квазидвумерные слои типа *I* встречаются в 8–9 раз реже, чем в соразмерной сверхструктуре M_6X_5 . Однако в изученном карбиде тантала максимальная степень порядка, как показали исследования периода базисной решетки [74] и теплоемкости [65, 66] этого соединения, не была достигнута и относительная доля комплекстных квазидвумерных слоев, обеспечивающих сверхпроводимость, в упорядоченном карбиде тантала была гораздо меньше, чем в идеальной соразмерной сверхструктуре M_6X_5 . Вследствие этого различие температур перехода в сверхпроводящее состояние упорядоченного карбида тантала $TaC_{0,83}$ с несоразмерной сверхструктурой и неупорядоченного карбида того же состава оказалось небольшим.

Если в области гомогенности упорядоченной фазы карбида тантала $TaC_{0,79}$ – $TaC_{0,89}$ удастся получить соразмерную сверхструктуру типа M_6X_5 со степенью порядка, близкой к максимальной, то можно ожидать, что в этом случае влияние упорядочения на T_c карбида тантала будет достаточно велико и сравнимо с изменением T_c , наблюдаемым при упорядочении карбида ниобия.

4.4. Теплоемкость

К настоящему времени в той или иной мере изучено влияние упорядочения на теплоемкость карбидов титана, ниобия и тантала.

Обсудим сначала данные по влиянию упорядочения на теплоемкость при температуре ниже 30 К.

Низкотемпературная теплоемкость неупорядоченного и упорядоченного карбида ниобия NbC_y была изучена авторами [141, 149]. Температурные зависимости теплоемкости карбидов NbC_y в разных структурных состояниях при $T < 20$ К показаны на рис. 18. В исследованном интервале температур упорядоченные карбиды $NbC_{0,83}$ и $NbC_{0,845}$ имеют более высокую теплоемкость, чем неупорядоченные карбиды того же состава.

Влияние упорядочения на теплоемкость карбида титана $TiC_{0,625}$ при $T < 5$ К было изучено в работе [136]. Измерения показали, что теплоемкость упорядоченного ромбоэдрического карбида примерно на 3 % меньше теплоемкости неупорядоченного карбида $TiC_{0,625}$. Разность теплоемкостей $\Delta c(T) = c(y, \eta, T) - c(y, 0, T)$ была описана зависимостью $\Delta c(T) = \Delta\gamma T + \Delta\beta T^3$, где $\Delta\gamma = -(0,18 \pm 0,03) \times 10^{-3}$ Дж моль⁻¹ К⁻² и $\Delta\beta = -(0,6 \pm 1,7) \times 10^{-6}$ Дж моль⁻¹.

Наиболее полно изучено влияние структурного состояния на теплоемкость карбидов ниобия и тантала в области температур 70–300 К [65, 66, 158, 159].

Полимеры теплоемкости карбидов MC_y при $70 < T < 300$ К были описаны с помощью суперпозиционной модели [160], учитывающей вклад в теплоемкость акустических и оптических колебаний:

$$c_p(y, T) = \frac{1+y}{2} \left[c_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) + c_E \left(\frac{\theta_E}{T} \right) \right], \quad (17)$$

где c_D , c_E — функции теплоемкости Дебая и Эйнштейна; θ_D , θ_E — характеристические температуры Дебая и Эйнштейна. Значения температур θ_D и θ_E для всех изученных в [65, 158, 159] карбидов ниобия и тантала приведены в табл. 6.

На рис. 20 и 21 показаны зависимости теплоемкости от состава карбидов ниобия и тантала в неупорядоченном и упорядоченном состояниях. Как видно из рисунков, теплоемкость упорядоченных карбидов больше, чем теплоемкость тех же карбидов в неупорядоченном

Таблица 6. Температуры Дебая и Эйнштейна θ_D и θ_E и теплоемкость c_p карбидов ниобия и тантала NbC_y и TaC_y в неупорядоченном (1) и упорядоченном (2) состояниях при температуре 300 К [66, 159]

Состав	Состояние	θ_D , К	θ_E , К	$c_p(300)$, Дж (моль К) ⁻¹	$\Delta c_p(y, \eta, 300)$, Дж (моль К) ⁻¹		
					эксперимент	расчет	
						$\eta(300) = \eta_{trans}$	$\eta(300) = \eta_{max}$
$NbC_{0,75}$	1	347	844	32,15			
$NbC_{0,81}$	1	375	825	33,35	0,50	0,55	1,31
$NbC_{0,81}$	2	365	801	33,85			
$NbC_{0,83}$	1	358	823	33,89			
$NbC_{0,83}$	2	359	789	34,49	0,60	0,56	1,39
$NbC_{0,88}$	1	355	825	34,81			
$NbC_{0,88}$	2	352	825	34,84	0,03	0,40	0,72
$NbC_{0,93}$	1	375	813	35,78			
$NbC_{0,97}$	1	366	820	36,48			
$NbC_{0,98}$	1	377	827	36,81			
$TaC_{0,81}$	1	256	848	33,84	0,14	0,38	0,90
$TaC_{0,81}$	2	252	840	33,98			
$TaC_{0,84}$	1	258	818	34,91	0,60	0,38	0,88
$TaC_{0,84}$	2	243	788	35,51			
$TaC_{0,88}$	1	261	809	35,81	0,11	0,28	0,50
$TaC_{0,88}$	2	259	803	35,92			
$TaC_{0,93}$	1	256	824	36,52			
$TaC_{0,96}$	1	252	848	36,66			
$TaC_{1,00}$	1	263	875	36,85			

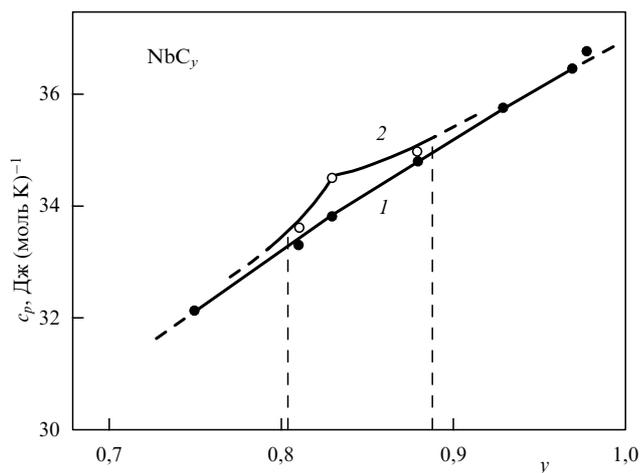


Рис. 20. Теплоемкость карбида ниобия NbC_y в неупорядоченном (1) и равновесном упорядоченном (2) состояниях при 300 К (точки — экспериментальные значения теплоемкости, сплошная линия — расчет в приближении $\eta = \eta_{trans}$); пунктиром показаны границы области гомогенности упорядоченной фазы Nb_6C_5 [158, 159]

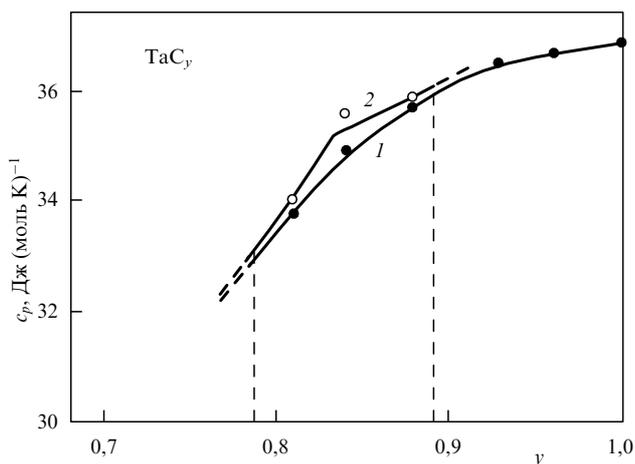


Рис. 21. Теплоемкость карбида тантала TaC_y в неупорядоченном (1) и равновесном упорядоченном (2) состояниях при 300 К (точки — экспериментальные значения теплоемкости, сплошная линия — расчет в приближении $\eta = \eta_{trans}$); пунктиром показаны границы области гомогенности упорядоченной фазы Ta_6C_5 [65, 66]

состоянии. Наибольшая разность теплоемкостей $\Delta c_p(300) = c_p^{ord}(300) - c_p^{disord}(300)$ достигается для карбидов $NbC_{0,83}$ и $TaC_{0,83}$, которые соответствуют стехиометрическому составу упорядоченной фазы типа M_6C_5 .

Объяснение влияния упорядочения на теплоемкость нестехиометрических соединений внедрения MX_y со структурой $B1$ ($NaCl$) предложили авторы [66], использовавшие некоторые положения метода функционала параметров порядка (МФПП) [8, 10, 56]. Физической основой МФПП является приближение среднего поля, а по своему формализму он относится к группе кластерных методов. В [66] для описания упорядочения использовали базисную кластерную фигуру в виде октаэдра из шести узлов неметаллической ГЦК-подрешетки, образующих ближайшее окружение атома металла, расположенного в центре октаэдра.

Согласно [66] в МФПП теплоемкость нестехиометрического карбида MC_y в неупорядоченном ($\eta = 0$) и

упорядоченном ($\eta \neq 0$) состояниях можно представить как функцию состава y , параметра дальнего порядка η и температуры T в следующем виде:

$$c_p(y, 0, T) = \frac{\partial H_0^*(T)}{\partial T} + y \frac{\partial H_1^*(T)}{\partial T} + y^2 \frac{\partial H_2^*(T)}{\partial T}, \quad (18)$$

$$c_p(y, \eta, T) = \frac{\partial H_0^*(T)}{\partial T} + y \frac{\partial H_1^*(T)}{\partial T} + P_0^{(2)} \frac{\partial H_2^*(T)}{\partial T} + H_2^*(T) \frac{\partial P_0^{(2)}}{\partial T}, \quad (19)$$

где $P_0^{(2)}$ — вероятность образования комплектной пары $C-C$ в упорядочивающейся неметаллической подрешетке карбида MC_y , рассчитываемая в границах базисного кластера; H_0^* , H_1^* , H_2^* — коэффициенты разложения энтальпии неупорядоченного карбида MC_y в степенной ряд по y ; из анализа экспериментальных термодинамических данных следует, что для неупорядоченных карбидов это разложение ограничено членами второго порядка по y [8, 10, 143]

$$(H_T - H_{298})_{MC_y}^{disord} = H_0^*(T) + yH_1^*(T) + y^2H_2^*(T). \quad (20)$$

В карбидах ниобия и тантала при упорядочении образуется сверхструктура типа M_6C_5 [52], для которой в условиях равновесия вероятность $P_0^{(2)} = y^2 - \eta^2/36$ [8, 10]. С учетом этого и уравнений (18) и (19) разность теплоемкостей $\Delta c_p(y, \eta, T) = c_p(y, \eta, T) - c_p(y, 0, T)$ нестехиометрического карбида MC_y в упорядоченном и неупорядоченном состояниях равна

$$\Delta c_p(y, \eta, T) = -\frac{\eta^2}{36} \frac{\partial H_2^*(T)}{\partial T} - \frac{\eta}{18} \frac{H_2^*(T)}{\partial T} \frac{\partial \eta}{\partial T}. \quad (21)$$

Обсудим уравнение (21) более подробно. Согласно [8, 10, 56] необходимым условием возможного упорядочения в твердых растворах замещения и в нестехиометрических соединениях, где раствор замещения образуют атомы внедрения и вакансии, является наличие нелинейной зависимости энтальпии образования и свободной энергии от состава неупорядоченного соединения. Если энтальпия образования неупорядоченного соединения MX_y является квадратичной функцией от y , то в МФПП его свободная энергия описывается зависимостью

$$F(y, 0, T) = F_0(T) + yF_1(T) + y^2F_2(T) - TS_c(y, 0), \quad (22)$$

где $F_0(T)$, $F_1(T)$, $F_2(T)$ — энергетические параметры; $S_c(y, 0)$ — конфигурационная энтропия неупорядоченного соединения. При такой зависимости свободной энергии неупорядоченного соединения от y и T необходимым условием упорядочения является $F_2(T) > 0$ [56]; в частности, упорядочение возможно, если параметр F_2 является не зависящей от температуры постоянной положительной величиной, т.е. $F_2 = \text{const} > 0$. Подобный случай реализуется, когда в уравнении (20) коэффициент $H_2^*(T) \equiv 0$ и, следовательно, $\partial H_2^*(T)/\partial T \equiv 0$, т.е. если энтальпия и теплоемкость неупорядоченного соединения MX_y являются линейными функциями его состава y . Таким образом, теплоемкости нестехиометрического соединения в упорядоченном и неупорядоченном состояниях могут совпадать ($\Delta c_p \equiv 0$), когда $F_2 = \text{const} > 0$.

В самом общем случае коэффициент $H_2^*(T) \neq 0$ и $\partial H_2^*(T)/\partial T \neq 0$. При температуре ниже T_{trans} производ-

ная $\partial\eta/\partial T$ отрицательна, поскольку при понижении температуры степень порядка увеличивается. С учетом этого из уравнения (21) следует, что знак Δc_p определяется величинами $H_2^*(T)$ и $\partial H_2^*(T)/\partial T$. Производная $\partial H_2^*(T)/\partial T$ является коэффициентом при квадратичном члене разложения теплоемкости неупорядоченного соединения MX_y в ряд (18).

Пусть $c_p(y, 0, T)$ — выпуклая функция от y ; тогда $\partial H_2^*(T)/\partial T < 0$ и $H_2^*(T) < 0$, в результате чего в уравнении (21) первое слагаемое положительно, а второе отрицательно. С ростом температуры первое слагаемое убывает, а второе возрастает по абсолютной величине, поэтому разность Δc_p также зависит от температуры. При 300 К $\partial\eta/\partial T$ близка к нулю, разность $\Delta c_p > 0$ и теплоемкость нестехиометрического соединения в упорядоченном состоянии больше, чем в неупорядоченном. При увеличении температуры величина Δc_p будет уменьшаться и может стать отрицательной.

Если $c_p(y, 0, T)$ — вогнутая функция от y , то $\partial H_2^*(T)/\partial T > 0$ и $H_2^*(T) > 0$; в этом случае аналогичные рассуждения показывают, что при $T = 300$ К разность $\Delta c_p < 0$, но с ростом температуры увеличивается и при приближении к T_{trans} может стать положительной.

Для неупорядоченных карбидов NbC_y и TaC_y зависимости $c_p(y)$ являются выпуклыми функциями от y (см. рис. 20, 21), поэтому согласно [66] при $T = 300$ К теплоемкость упорядоченных карбидов должна быть больше, чем теплоемкость закаленных неупорядоченных карбидов того же состава, т.е. $\Delta c_p(300) > 0$. Экспериментальные результаты [65, 159], показанные в табл. 6, подтверждают этот вывод.

Сопоставление экспериментальных и теоретически рассчитанных величин $\Delta c_p(300)$ позволило авторам [8, 52, 66] оценить степень дальнего порядка в исследованных упорядоченных карбидах ниобия и тантала. Расчет величины $\Delta c_p(300)$ проводился в двух вариантах.

В первом варианте предполагали, что при температуре 300 К в исследованных образцах карбидов достигнута максимальная возможная степень дальнего порядка, т.е. $\eta(300) = \eta_{\text{max}}$; в этом случае производная $\partial\eta/\partial T = 0$, поскольку параметр порядка $\eta(300)$ является постоянной величиной. В пределах области гомогенности упорядоченной фазы типа M_6C_5 , образующейся в карбидах NbC_y и TaC_y , значение $\eta_{\text{max}}(y)$ определяется по формуле (6).

Во втором варианте расчета $\Delta c_p(300)$ предполагали, что в упорядоченных образцах карбидов вследствие малой диффузионной подвижности атомов при 300 К параметр дальнего порядка остался по величине таким же, как при температуре перехода беспорядок–порядок, т.е. $\eta(300) = \eta_{\text{trans}}$ (значения η_{trans} взяты из [8]). Ясно, что и в этом приближении $\partial\eta/\partial T = 0$.

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных значений $\Delta c_p(300)$ (табл. 6) показывают, что наиболее близки к эксперименту значения $\Delta c_p(300)$, полученные в приближении $\eta(300) = \eta_{\text{trans}}$.

5. Заключение

Исследования последних лет существенно расширили представления об атомно-вакансионном упорядочении в нестехиометрических карбидах. Если в предшествующие годы основное внимание было сосредоточено на структурно-кристаллографических аспектах упорядоче-

ния этих соединений [11, 12, 18, 81, 143, 161], то в настоящее время наиболее актуально изучение эффектов упорядочения на свойствах карбидов. Результаты многих работ показывают, что эффекты упорядочения по абсолютной величине сравнимы с изменением свойств в области гомогенности неупорядоченного карбида. Это создает возможности для модификации и направленного тонкого регулирования свойств нестехиометрических карбидов без изменения их состава путем формирования ближнего и дальнего порядков. Необходимо дальнейшее изучение свойств и структуры сильно нестехиометрических соединений в состояниях с разной (от $\eta = 0$ до $\eta = \eta_{\text{max}}$) степенью порядка — не только карбидов, но также и кубических (со структурой B1) нитридов и оксидов переходных металлов. Накопление и осмысление таких экспериментальных данных будет способствовать развитию теории структурных фазовых переходов беспорядок–порядок в соединениях с высокой нестехиометрией.

Автор благодарит А.И. Гусева за всестороннюю поддержку и помощь в подготовке обзорной статьи и Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ) за финансовую помощь (проект № 95-02-03549-а).

Список литературы

- Hagg G *Ztschr. Phys. Chem.* **12** (1) 33 (1931)
- Соединения переменного состава* / Под ред. Б.Ф. Ормонта (Л.: Химия, 1969)
- Гольдшмидт Х Дж *Сплавы внедрения* (М.: Мир, 1971)
- Андреевский Р А, Уманский Я С *Фазы внедрения* (М.: Наука, 1977)
- Швейкин Г П, Алямовский С И, Зайнулин Ю Г, Гусев А И *Соединения переменного состава и их твердые растворы* (Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1984)
- Гусев А И и др. *Успехи химии* **55** (12) 2067 (1986)
- Гусев А И, Ремпель А А *Термодинамика структурных вакансий в нестехиометрических фазах внедрения* (Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1987)
- Гусев А И *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений* (М.: Наука, 1991)
- Rempel A A, Gusev A I, in *Advanced Solid State Chemistry* (Materials Science monographs. Vol. 60) / Eds M Frumar, V Cerný, L Tichý (Amsterdam: Elsevier, 1989) p. 14
- Гусев А И, Ремпель А А *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях* (М.: Наука, 1988)
- Gusev A I *Phys. Stat. Sol.* (b) **163** (1) 17 (1991)
- Gusev A I, Rempel A A *Phys. Stat. Sol.* (a) **135** (1) 15 (1993)
- Goretzki H *Phys. Stat. Sol.* **20** (2) K141 (1967)
- Каримов И и др. *Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук* № 4 81 (1979)
- Хаенко Б В, Куколь В В *Кристаллография* **34** (6) 1513 (1989)
- De Novion C H *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* / Ed. R Freer (Netherlands: Cluwer Academic Publishers, 1990) p. 329
- Гусев А И, Ремпель А А *Докл. РАН* **332** (6) 717 (1993)
- Хаенко Б В *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **15** (11) 1952 (1979)
- Obata N, Nakasawa N *J. Nucl. Mater.* **60** (1) 39 (1976)
- Гусев А И *ДАН СССР* **313** (4) 887 (1990)
- Гусев А И *ФТТ* **32** (9) 2752 (1990)
- Гусев А И, Ремпель А А *Журн. физ. химии* **65** (3) 625 (1991)
- Gusev A I, Rempel A A *J. Phys. Chem. Solids.* **55** (3) 299 (1994)
- Gusev A I, Rempel A A *Proc. Intern. Conf. on Advances in Hard Materials Production* (Bonn, 1992) p. 39
- Гусев А И *ДАН СССР* **322** (2) 918 (1992)
- Хаенко И В *Порошковая металлургия* № 1 71 (1978)
- Venables J D, Kahn D, Lye R G *Philos. Mag.* **18** (151) 177 (1968)

28. Billingham J, Bell P S, Lewis M H *Acta Crystallogr. A* **28** (6) 602 (1972)
29. Billingham J, Bell P S, Lewis M H *Philos. Mag.* **25** (3) 661 (1972)
30. Хаенко Б В, Фак В Г *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **14** (7) 1294 (1978)
31. De Novion C H, Lorenzelli N, Costa P *Compt. rend. Acad. Sci. B* **263** (13) 775 (1966)
32. Алямовский С И и др. *Журн. неорган. химии* **13** (3) 895 (1968)
33. Арбузов М П и др. *Укр. физ. журн.* **22** (2) 291 (1977)
34. Rudy E, Brukl C E *J. Amer. Ceram. Soc.* **50** (5) 265 (1967)
35. Lewis M H, Billingham J, Bell P S *Proc. of 5th Intern. Mater. Symp. (Berkley, California, 1972)* p. 1084
36. Landesman J P et al. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** (4) 809 (1985)
37. Christensen A N *Acta Chem. Scand. A* **39** (10) 803 (1985)
38. Ремпель А А, Гусев А И *Упорядочение в нестехиометрическом монокарбиде ниобия* (Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1983)
39. Ремпель А А и др. *ДАН СССР* **275** (4) 883 (1984)
40. Гусев А И, Ремпель А А *ФТТ* **26** (12) 3622 (1984)
41. Ремпель А А, Гусев А И *Кристаллография* **30** (6) 1112 (1985)
42. Gusev A I, Rempel A A *Phys. Stat. Sol. (a)* **93** (1) 71 (1986)
43. Bowman A L et al. *Acta Crystallogr* **19** (1) 6 (1965)
44. Липатников В Н и др. *ДАН СССР* **297** (4) 849 (1987)
45. Липатников В Н, Ремпель А А, Гусев А И *Журн. неорган. химии* **33** (7) 1860 (1988)
46. Gusev A I, Rempel A A, Lipatnikov V N *Phys. Stat. Sol. (a)* **106** (2) 459 (1988)
47. Ремпель А А, Липатников В Н, Гусев А И *ДАН СССР* **310** (4) 878 (1990)
48. Lipatnikov V N, Rempel A A, Gusev A I *Collected Abstr. of Intern. Conf. "Advanced Methods in X-ray and Neutron Structure Analysis of Materials"* (Praha, Czechoslovakia, 1990) p. 95
49. Гусев А И, Ремпель А А, Липатников В Н *ФТТ* **33** (8) 2298 (1991)
50. Ремеев А Ш, Каримов И А *Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук* № 2 87 (1986)
51. Kesri R, Humar-Thibault S *Acta Met.* **36** (1) 149 (1988)
52. Ремпель А А *Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения* (Екатеринбург: Наука, 1992)
53. Хаенко Б В, Сивак О П *ДАН УССР. Сер. А* № 1 91 (1989)
54. Venables J D, Meyerhoff M H *Solid State Chem.: Proc. of 5th Mater. Res. Symp.* (NBS Special Publ. 364) (Berkley, 1972) p. 583
55. Липатников В Н, Ремпель А А, Гусев А И *Журн. физ. химии* **62** (3) 589 (1988)
56. Gusev A I *Philos. Mag.* **60** (3) 307 (1989)
57. De Novion C H, Landesman J P *Pure and Appl. Chem.* **57** (10) 1391 (1985)
58. Ковалев О В *Неприводимые представления пространственных групп* (Киев: АН УССР, 1961)
59. Ковалев О В *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп* (М.: Наука, 1986)
60. Ландау Л Д *ЖЭТФ* **7** (1) 18 (1937)
61. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* (М.: Наука, 1976)
62. Хачатурян А Г *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М.: Наука, 1974)
63. Gusev A I, Rempel A A *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** (31) 5011 (1987)
64. Ремпель А А, Липатников В Н, Гусев А И *Кристаллография* **32** (4) 1032 (1987)
65. Липатников В Н, Ремпель А А, Гусев А И *ФТТ* **31** (10) 285 (1989)
66. Гусев А.И., Ремпель А А, Липатников В Н *Журн. физ. химии* **64** (9) 2343 (1990)
67. Athanassiadis T, Lorenzelli N, de Novion C H *Ann. Chim. Fr.* **12** (2) 129 (1987)
68. Williams W S *High Temp.-High Pressure* **4** (6) 627 (1972)
69. Rempel A A, Gusev A I *Phys. Stat. Sol. (b)* **130** (2) 413 (1985)
70. Ремпель А А, Гусев А И *ФММ* **60** (5) 847 (1985)
71. Ремпель А А, Гусев А И *ФТТ* **32** (1) 16 (1990)
72. Rempel A A, Gusev A I *Phys. Stat. Sol. (b)* **160** (2) 389 (1990)
73. Липатников В Н, Ремпель А А, Гусев А И *Химия твердого тела* (Свердловск: Уральский научный центр АН СССР, 1989) с. 18
74. Липатников В Н, Ремпель А А, Гусев А И *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **26** (12) 2522 (1990)
75. Storms E K, Krikorian N H *J. Phys. Chem.* **63** (10) 1747 (1959)
76. Kempter C P, Storms E K, Fries R T *J. Chem. Phys.* **33** (6) 1873 (1960)
77. Santoro G *Trans. Met. Soc. AIME.* **227** (6) 1361 (1963)
78. Gusev A I *Phys. Stat. Sol. (a)* **111** (2) 443 (1989)
79. Ремпель А А, Гусев А И *ФТТ* **27** (12) 3678 (1985)
80. Gusev A I, Rempel A A *Phys. Stat. Sol. (b)* **154** (2) 453 (1989)
81. De Novion C H, Maurice V *J. Phys. Collog.* **38** (7) C 211 (1977)
82. Moisy-Maurice V et al *Solid State Commun.* **39** (5) 661 (1981)
83. Metzger T H, Peisl J, Kaufmann R *J. Phys. F: Metal Phys.* **13** (6) 1103 (1983)
84. Schwarz K *CRC Critical Reviews in Solid State and Mater. Sci.* **13** (3) 211 (1987)
85. Gruzalski G R, Zehner D M *Phys. Rev. B* **34** (6) 3841 (1986)
86. Schadler G H et al. *Phys. Rev. B* **38** (14) 9538 (1988)
87. Черкашенко В М, Ремпель А А, Гусев А И *ФТТ* **27** (5) 1387 (1985)
88. Черкашенко В М и др. *Журн. неорган. химии* **36** (2) 474 (1991)
89. Ремпель А А, Гусев А И *ФТТ* **25** (10) 3169 (1983)
90. Rempel A A, Gusev A I, Belyaev M Yu *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** (34) 5655 (1987)
91. Курмаев Э З и др. *Журн. структ. химии* **22** (2) 172 (1981)
92. Schwarz K, Rosch N *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9** (16) L433 (1976)
93. Reis G, Winter H *J. Phys. F: Metal Phys.* **10** (1) 1 (1980)
94. Hochst H et al. *Ztschr. Phys.* **37** (1) 27 (1980)
95. Gusev A I, Rempel A A *Phys. Stat. Sol. (b)* **151** (1) 211 (1989)
96. Меньшиков А З, Курмаев Э З *ФММ* **41** (4) 748 (1976)
97. Gusev A I, Rempel A A *Phys. Stat. Sol. (a)* **84** (2) 527 (1984)
98. Ремпель А А и др. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **21** (4) 596 (1985)
99. Блохин М А, Швейцер И Г *Рентгеноспектральный справочник* (М.: Наука, 1982)
100. Ремпель А А, Синельниченко А К *Металлофизика* **13** (3) 61 (1991)
101. Ramqvist L et al *J. Phys. and Chem. Solids.* **31** (12) 2669 (1970)
102. Ihara H, Hirabayashi M, Nakagawa H *Phys. Rev. B* **14** (4) 1707 (1976)
103. Ihara H, in *Res. of the electrotechn. Lab.* № 775 (Tokyo: Electro-technical Laboratory, 1977)
104. Жуков В П и др. *Журн. неорган. химии* **25** (2) 318 (1980)
105. Landesman J P et al. *J. de Physique* **46** (6) 1001 (1985)
106. Blaha P et al. *J. Solid State Chem.* **70** (2) 199 (1987)
107. Нефедов В И *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений* (М.: Химия, 1984)
108. Maier K et al *Phys. Rev. Lett.* **39** (8) 484 (1977)
109. Maier K et al. *Philos. Mag.* **40** (5) 701 (1979)
110. Gupta R P, Siegel R W *J. Phys. F: Metal Phys.* **10** (1) L7 (1980)
111. Schaefer H-E, Forster M *Mater. Sci. Engineering* **A109** (2) 161 (1989)
112. Würschum R et al. *J. Phys. C: Condens. Matter.* **1** (1) SA33
113. Михаленков В С *Металлофизика* **5** (6) 44 (1983)
114. Ремпель А А и др. *ДАН СССР* **300** (1) 92 (1988)
115. Ремпель А А, Дружков А П, Гусев А И *ФММ* **68** (2) 271 (1989)
116. Ремпель А А, Дружков А П, Гусев А И *ФТТ* **32** (5) 1333 (1990)
117. Ремпель А А, Фостер М, Шэфер Г-Э *ДАН СССР* **326** (1) (1992)
118. Rempel A A, Forster M, Schaefer H-E *J. Phys.: Condens. Matter.* **5** (2) 261 (1993)
119. Rempel A A et al., in *Materials Research Soc. Symp. Proc. V.* 327 (Pittsburgh, 1993) p. 299
120. Мирон Н Ф, Маев С Н *ФММ* **66** (6) 1159 (1988)
121. Новиков Ю А, Заков А В, Шантарович В П *ФТТ* **36** (6) 1710 (1994)
122. Dlubek G, Rechner W, Brummer O *Exper. Tekn. Phys.* **25** (4) 289 (1977)
123. *Позитронсодержащие системы и позитронная диагностика* (Под ред. Арифова У А) (Ташкент: Фан, 1978)
124. Schaefer H E *Phys. Stat. Sol. (a)* **102** (1) 47 (1987)
125. Дехтяр И Я, Немошкаленко В В *Электронная структура и электронные свойства переходных металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка, 1971)
126. Гольданский В И *Физическая химия позитрона и позитрония* (М.: Наука, 1968)
127. Худсон Д *Статистика для физиков* (М.: Мир, 1970)

128. Marksteiner P et al. *Phys. Rev. B* **33** (2) 812 (1986)
129. Marksteiner P et al. *Phys. Rev. B* **33** (10) 6709 (1986)
130. Трефилов В И и др. *Металлофизика* **10** (4) 18 (1988)
131. Seeger A, Banhart F *Phys. Stat. Sol. (a)* **102** (1) 171 (1987)
132. Puska M J et al. *Phys. Rev. B* **49** (16) 10947 (1994)
133. Gosset D et al. *Radiation Effects and Defects in Solids* **118** (2) 207 (1991)
134. Alison C Y, Stoller R E, Kenik E A *J. Appl. Phys.* **63** (5) 1740 (1988)
135. Das G, Chatterjee D K, Lipsitt H J. *Mater. Sci.* **16** (12) 3283 (1981)
136. Lorenzelli N et al. *Solid State Commun.* **59** (11) 765 (1986)
137. Shacklette L W, Williams W S *Phys. Rev. B Solid State* **7** (12) 5041 (1973)
138. Emmons G N, Williams W S *J. Mater. Science* **18** (9) 2589 (1983)
139. Dy L C, Williams W S *J. Appl. Phys.* **53** (12) 8915 (1982)
140. Гусев А И, Ремпель А А *ФТТ* **27** (5) 1528 (1985)
141. Ремпель А А и др. *ФТТ* **28** (1) 279 (1986)
142. Дубровская Л Б, Назарова С З, Качковская Э Т *Изв. АН СССР Неорг. материалы* **20** (5) 783 (1985)
143. Тот Л *Карбиды и нитриды переходных металлов* (М.: Мир, 1974)
144. Вонсовский С В, Изюмов Ю А, Курмаев Э З *Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений* (М.: Наука, 1977)
145. Giorgi A L et al. *Phys. Rev.* **125** (3) 837 (1962)
146. Willens R H, Buehler E, Matthias B T *Phys. Rev.* **159** (2) 327 (1967)
147. Toth L E, Ishikawa M, Chang Y A *Acta Met.* **16** (9) 1183 (1963)
148. Дубровская Л Б, Рабинькин А Г, Гельд П В *ЖЭТФ* **62** (1) 300 (1972)
149. Ремпель А А и др. *Журн. физ. химии* **61** (7) 1761 (1987)
150. Shacklette L W, Radosevich L G, Williams W S *Phys. Rev. B. Solid State* **4** (1) 84 (1971)
151. McMillan W L *Phys. Rev.* **167** (2) 331 (1968)
152. Vorukhovich A S et al. *Phys. Stat. Sol. (b)* **45** (1) 179 (1971)
153. Morinaga M et al. *Philos. Mag. B* **47** (1) 107 (1983)
154. Ремпель А А, Гусев А И, в *Тез. конф. "Металлофизика сверхпроводников"* (Киев: Ин-т металлофизики АН УССР, 1986) Ч. 1, с. 76
155. Хлюстикова И Н, Москвин С И *ЖЭТФ* **89** (5) 1846 (1985)
156. Буздин А И, Хвориков Н А *ЖЭТФ* **89** (5) 1857 (1985)
157. Каримов Ю С, Уткина Т Г *Письма в ЖЭТФ* **51** (9) 468 (1990)
158. Ремпель А А, Гусев А И *Журн. физ. химии* **62** (11) 2897 (1988)
159. Rempel A A, Gusev A I *Phys. Stat. Sol. (a)* **113** (1) 353 (1989)
160. Лейбфрид Г *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов* (М.: Физматгиз, 1963)
161. De Novion C H, Landesman J P *Pure and Appl. Chem.* **57** (10) 1391 (1985)

THE EFFECTS OF ATOMIC AND VACANCY ORDERING IN NONSTOICHIOMETRIC CARBIDES

A.A. Rempel

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Division,
Russian Academy of Sciences, Pervomaiskaya 91,
Ekaterinburg, 620219, Russia
Fax (7-3432) 44-44 95
E-mail: rempel@gusev.e-burg.su.*

An analysis of the electronic structure of highly nonstoichiometric transition-metal carbides in both ordered and disordered states is given, which explains the influence of atomic and vacancy order on the physical properties of the carbides. It is shown that the dependence of carbide properties on the arrangement of carbon atoms on the nonmetal sublattice is related to both the crystal symmetry space group and the symmetry of the nearest-neighbour environment of the carbide atoms. By considering order-disorder phase transition data, experimental information on atomic and vacancy order in carbides is obtained in order to explain the nature of superstructures at high vacancy concentrations.

PACS numbers: 61.50K, 61.70B, 64.80, 70.00

Bibliography — 161 references

Received 20 March 1995, revised 5 July