

Р. КОЛЛОНГ

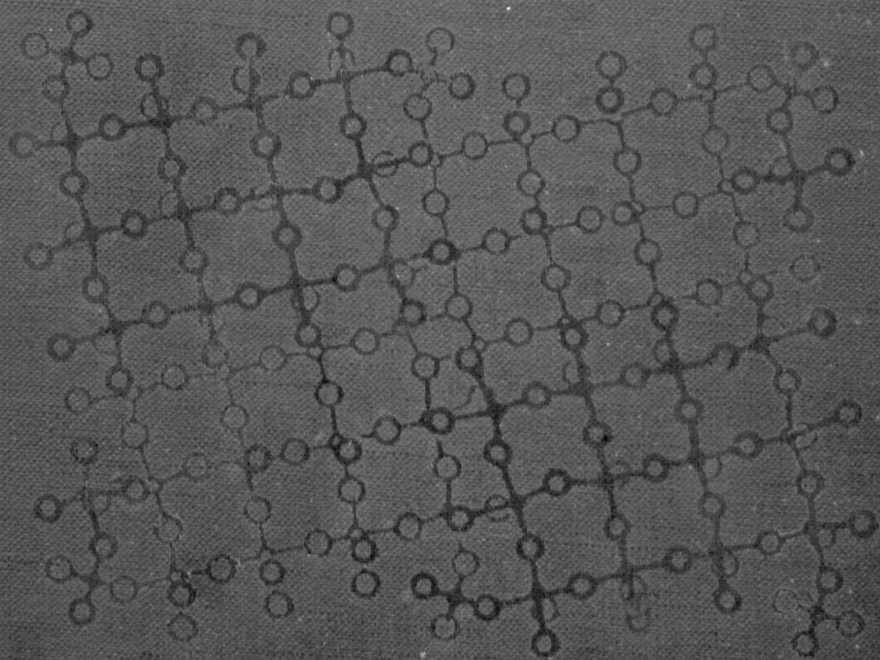
---

---

# НЕСТЕХИОМЕТРИЯ

---

---



---

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
• МИР •



---

Collection de monographies de chimie  
publiée sous la direction du professeur G. Pannetier

LA NON-STOECHIOMÉTRIE

par

R. Collongues

Professeur à l'Université Paris VI<sup>e</sup>

et à l'E.N.S.C.P.

Masson et C<sup>ie</sup>, Éditeurs

Paris 1971

---

# НЕСТЕХИОМЕТРИЯ

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

---

---

Перевод с французского  
канд. хим. наук Ф. М. Спиридонова

Под редакцией  
канд. хим. наук Б. И. Покровского

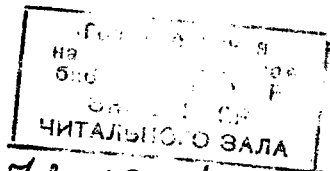
---

---

Издательство «Мир»  
Москва 1974



УДК 548.736



74-19124

Книга посвящена обсуждению проблемы существования соединений, состав которых отличается от стехиометрического. В ней приводятся многочисленные и хорошо систематизированные фактические данные о нестехиометрии многих классов неорганических соединений (окиси, карбиды, нитриды, вольфрамовые бронзы, клатратные соединения и т. д.). Рассмотрены различные механизмы возникновения нестехиометрических фаз (нестехиометрия по типу включения, вакансий, замещения, образования структур сдвига и др.). Показана роль явления нестехиометрии для процессов, происходящих при высокотемпературной термообработке неорганических материалов.

Книга будет полезна для научных сотрудников, инженеров-механиков и материаловедов, занимающихся разработкой новых материалов, физико-химические свойства которых непосредственно связаны с нестехиометрией, а также может служить руководством для студентов и аспирантов.

*Редакция литературы по новой технике*

К  $\frac{0315-170}{041(01)-74}$

© Перевод на русский язык, «Мир», 1974

Р. Коллонг

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ

Редактор В. Н. Шеманина. Художник А. М. Ясинский. Художественный редактор Ю. С. Урманчев. Технический редактор Г. Б. Алюлина. Корректор И. С. Соколова

Сдано в набор 9/X 1973 г. Подписано к печати 16/IV 1974 г. Бум. тип. № 2 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub> = 4,50 бум. л. Усл. печ. л. 15,12. Уч.-изд. л. 13,04. Изд. № 20/7182. Цена 1 р. 53 к. Зак. 2347.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР», Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Предлагаемая советскому читателю монография профессора Парижского университета Р. Коллонга во многом представляет обобщение оригинальных исследований автора и отражает его взгляд на проблему нестехиометрии. Еще в своих ранних работах Коллонг систематически подчеркивал возможность образования соединений со значительными отклонениями от стехиометрии, имеющими дефектную структуру. Хорошим примером может служить данная им и его учениками интерпретация строения флюоритоподобных фаз.

Результаты, полученные Коллонгом для ортоферрита лития и смешанных окисей в системах окись лантана — двуокись циркония, легли в основу целого научного направления, которое давно с успехом развивается в ряде стран, в том числе в Советском Союзе.

Как всякий труд, книга Коллонга имеет свои сильные и слабые стороны, часть положений книги спорна, а отдельные ее места просто являются поводом для острой дискуссии.

Прежде всего автор с особым вниманием останавливается на наиболее значительных моментах истории эволюции представлений о составе химических соединений. В книге отражен огромный труд, вложенный целым поколением химиков в изучение нестехиометрии. В результате этого было сформировано представление о соединениях переменного состава не как об исключительных и экстраординарных случаях, а как о типичном и совершенно естественном явлении для всей совокупности химических объектов в твердом состоянии.

Коллонг представляет нестехиометрию химических соединений как общее правило, как одно из проявлений общих законов природы. И все же фазы переменного состава

во многом еще остаются загадкой; в принципе мы стоим только на пороге таинственного микромира реальных кристаллов. Результаты тончайших физических экспериментов поразительны, они приводят нас к переосмысливанию целого ряда представлений вплоть до таких фундаментальных понятий, как фаза. На протяжении всей книги мы постоянно встречаемся с явными или завуалированными вопросами автора, которые заставляют нас задуматься, искать новые пути решения проблем химии кристаллов, и в этом одна из привлекательных сторон книги.

Материаловедов, несомненно, должна заинтересовать последняя глава, написанная профессором П. Рейжнаном, о спекании ионных кристаллов. Эта глава интересна тем, что практические рекомендации, основанные на теоретических представлениях о строении нестехиометрических фаз, даны в ней в такой форме, что выводы теории могут быть легко распространены на самые различные объекты.

Конечно, не все главы написаны одинаково глубоко. Слишком кратко изложены основы термодинамики дефектного состояния кристаллов. Однако этот пробел может быть заполнен соответствующими разделами из сборника «Соединения переменного состава», 1969 г. (ред. Б. Ф. Ормонт) и монографии Н. Н. Сироты «Физико-химическая природа фаз переменного состава», 1970 г.

С некоторыми положениями автора не всегда можно согласиться. Например, Коллонг рассматривает возможность непрерывного перехода между фазами со структурой флюорита и пирохлора. В настоящее время уже доказано, что это не так — между обеими фазами существует двухфазная область, и переход одной фазы в другую соответствует фазовому переходу первого рода. Но число таких мест незначительно, и не имело смысла вмешиваться в изложенную автором систему взглядов.

В книге собран большой и хорошо систематизированный фактический материал, охватывающий самые различные классы химических соединений. Это позволяет рекомендовать ее для использования студентами, аспирантами и научными работниками при изучении общих и специальных курсов неорганической и физической химии.

*Б. Покровский*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Сформулированный в 1801 г. Прустом закон («Пропорции, в которых два элемента соединяются при образовании определенного химического вида, не способны к непрерывным изменениям») более ста лет был незыблемой основой для химиков. Основанный на спорных и неудовлетворительных экспериментальных результатах, этот закон вызвал серьезную критику со стороны Бертолле.

Для истории химии очень привлекательно датировать начало представлений о нестехиометрии химических соединений со времен исторического спора между Бертолле и Прустом.

Триумф идей Пруста о строго стехиометрическом составе химических соединений был обеспечен бурным развитием органической химии в период 1830—1930 гг. Однако применительно к твердым веществам знаменитый спор был полностью лишен всякого смысла. Сформулированный Прустом химический закон действителен лишь для молекул, построенных из небольшого числа атомов и пренебрежимо мало взаимодействующих между собой. Но в то время еще отсутствовали представления о твердом веществе как о бесконечном трехмерном кристалле. Применение к твердому телу законов Пруста и Дальтона не вытекало из экспериментальных наблюдений и поэтому носило характер произвольной экстраполяции.

Видимо, историю понятия нестехиометрии можно считать более скромной и отнести ее начало на 1920—1930 гг., т. е. на то время, когда было сформулировано понятие об истинном кристалле, в котором равновесие подчиняется законам статистической термодинамики.

В первой части книги рассматриваются вопросы, касающиеся развития представлений о фазах переменного

состава за последние сорок лет. На двух примерах будет показано, что к понятию о нестехиометрических соединениях можно прийти с двух диаметрально противоположных точек зрения: с одной стороны, исходя из представления о соединении определенного состава, и с другой — из представления о твердом растворе.

На протяжении последних сорока лет в этой области получено огромное количество экспериментальных данных, относящихся главным образом к окисям, которые всегда пользовались особым вниманием со стороны специалистов. Известные в настоящее время аспекты нестехиометрии, касающиеся окисей, будут рассмотрены во второй части книги.

В третьей части рассмотрена нестехиометрия неорганических сульфидов, гидридов, карбидов, нитридов и др., которые по своему строению сильно отличаются от ионных соединений.

Наконец, к нестехиометрическим соединениям можно отнести соединения включения, например клатраты, и распространить понятие нестехиометрии на двумерные соединения, образованные моноатомными слоями. Эти новые аспекты нестехиометрии обсуждаются в четвертой части.

Приложения, связанные с нестехиометрией, в настоящее время хорошо известны. Им посвящены многочисленные важные исследования. К сожалению, в рамках этой книги нет возможности рассмотреть все области применения этого явления. Но мы все же рассмотрим одно из них — влияние нестехиометрии на процесс спекания. Этот вопрос изложен в последней главе крупным специалистом в области процессов спекания доктором П. Рейжаном.

В течение последних лет различным аспектам нестехиометрии был посвящен целый ряд очень хороших публикаций (особенно работа А. Уодсли), которые указаны в списке литературы.

*Р. Коллонг*

---

---

## ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЯВЛЕНИИ НЕСТЕХИОМЕТРИИ

### Глава I

#### ЭВОЛЮЦИЯ ПОНЯТИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИИ

В настоящей работе не ставилось целью изложить историю возникновения понятия нестехиометрии. Однако в общих чертах целесообразно выделить основные этапы в ходе эволюции представлений о химических соединениях как фазах переменного состава.

В первую очередь необходимо отметить работы Н. С. Курнакова (1910—1914 гг.). При систематическом исследовании большого числа диаграмм состояния интерметаллических систем он установил существование твердых растворов и интерметаллических фаз в определенной области состава. Курнаков изучил характер изменения некоторых физических свойств интерметаллических фаз в пределах области их существования, например соответствующие температуры плавления, электропроводности, термо-э.д.с., твердости и т. д.

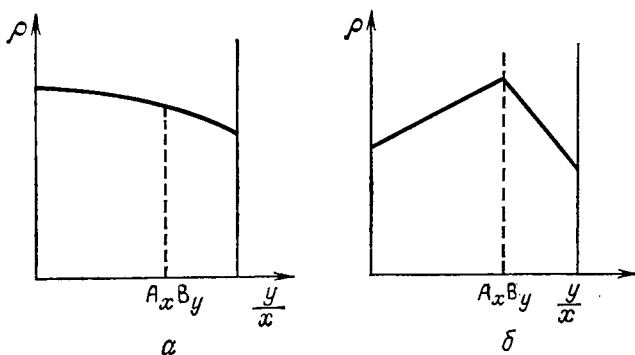
На основании результатов этой работы интерметаллические фазы были разделены на две категории.

Для одних фаз рассматриваемые свойства изменяются монотонно внутри области гомогенности. В этом случае в пределах области гомогенности нельзя указать определенный состав, который соответствовал бы определенному соединению (фиг. 1). Такие фазы были названы бертоллидами.

Для других фаз на кривых изменения свойств внутри области гомогенности имеется сингулярная точка — максимум или минимум, например максимум твердости, минимум электропроводности (фиг. 1). В большинстве случаев состав, соответствующий сингулярной точке, расположен вблизи состава  $A_xB_y$ , характеризующегося простым отношением  $y/x$ . Такие фазы получили название

«дальтонида» в честь Дальтона, разделявшего позицию Пруста в его споре с Бертолле.

Работа Курнакова имела очень большое значение для формирования представлений о составе химических соединений. Но как это ни удивительно, первое время химики не были согласны с ее выводами. Видимо, это было вызвано тем, что Курнаков провел свое исследование на интер-



Ф и г. 1. Бертоллиды (а) и дальтонида (б).

металлических соединений, а для большинства химиков изучение металлов было связано скорее с технологией, чем с химией. Столь превратное представление химиков о взаимосвязи химии и металлургии в значительной степени явилось причиной отставания наших знаний о природе твердого состояния неметаллов по сравнению с успехами, достигнутыми в области металловедения.

Начиная примерно с 1925 г. внимание химиков было привлечено к системе палладий — водород. Гидрид палладия  $Pd_2H$ , вероятно, был первым соединением нестехиометрического состава, изученным в равновесных условиях. В ходе исследований в системе палладий — водород была обнаружена последовательность гидридных фаз, которым соответствуют определенные области гомогенности. При этом выяснилось, что в гидридах водород находится в виде атомов, а не молекул  $H_2$ . Отклонения гидридов от стехиометрии связаны с тем, что в их кристаллической решетке оказываются занятыми только часть из

возможных кристаллографических позиций. Но в этом случае речь все-таки шла по существу о системе с металлическими свойствами.

Прототипом нестехиометрического ионного соединения в течение очень долгого времени служила закись железа. Впрочем, это был неудачный пример, поскольку именно в закиси железа явление нестехиометрии проявляется во всей своей сложности. Первая равновесная диаграмма состояния системы железо — кислород вблизи состава  $\text{FeO}$  была опубликована в 1927 г. Шенком и Дингманом. Вслед за этим появились сообщения о целом ряде новых исследований. Именно непостоянство состава закиси железа привлекло внимание химиков к явлению нестехиометрии. Но проведенные исследования ограничивались лишь все большим уточнением области гомогенности, и в них не было предложено никакой модели соединений нестехиометрического состава.

Следующим этапом явилась разработка в 1930 г. модели нестехиометрического соединения в классической работе Шоттки и Вагнера по статистической термодинамике реальных кристаллов. Явление нестехиометрии было приведено в соответствие с дефектами кристаллической решетки.

#### МОДЕЛЬ ВАГНЕРА И ШОТТКИ

Представление о кристалле как периодическом, трехмерном, абсолютно упорядоченном ансамбле частиц не соответствует действительности. Как теперь известно, в реальных кристаллах присутствует определенное количество точечных дефектов. Перечислим возможные типы точечных дефектов.

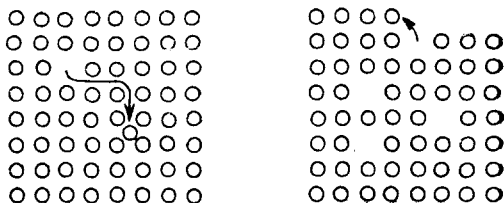
В простейшем случае, когда кристалл состоит из атомов одного вида (например, атомов металла  $A$ ), существуют только три способа нарушения порядка (фиг. 2):

1) атом покидает свое нормальное положение и размещается в междуузельном положении (дефекты по Френкелю);

2) атом покидает свое нормальное положение и выходит на поверхность твердого тела (дефекты по Шоттки);



3) атом с поверхности переходит в кристалл и размещается в межузельном положении (дефекты анти-Шоттки). В связи с компактностью структур твердых тел последние дефекты реализуются довольно редко.



Ф и г. 2. Основные типы дефектов в кристаллах.

Таким образом, в твердом веществе, образованном атомами одного вида, обычно встречаются дефекты по Френкелю и дефекты по Шоттки.



Ф и г. 3. Дефекты в соединении стехиометрического состава.

В случае соединения стехиометрического состава АВ встречаются следующие элементарные типы дефектов (фиг. 3):

1) дефекты по Френкелю в подрешетке А или в подрешетке В;

2) симметричные дефекты по Шоттки или анти-Шоттки для А и В, поскольку соединение остается стехиометрическим;

3) обмен между А и В.

В ионных соединениях последний тип дефектов маловероятен из-за высокого потенциального барьера, который

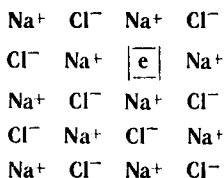
необходимо преодолеть ионам при взаимном обмене местами.

Таким образом, находящийся в равновесии кристалл даже строго стехиометрического состава при данной температуре всегда содержит определенное количество симметричных дефектов по Шоттки.

Рассмотрим случай нестехиометрического соединения.

Кристалл хлорида натрия, нагретый в парах металлического натрия, претерпевает целый ряд превращений. Во-первых, химический анализ показывает, что отношение  $\text{Na}/\text{Cl}$  становится больше 1. Избыток натрия по отношению к стехиометрическому составу соответствует  $10^{16}$ — $10^{19}$  дополнительных атомов натрия в  $1 \text{ см}^3$ . Кроме того, кристалл  $\text{NaCl}$  желтеет, становится полупроводником  $n$ -типа, и его плотность уменьшается.

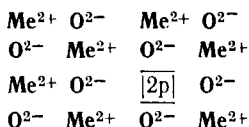
Для объяснения наблюдаемых явлений можно предположить следующий механизм:



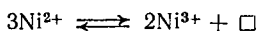
Атом натрия ионизируется на поверхности и занимает один из нормальных узлов решетки. Одновременно образуется вакансия хлора. Электрон, освобождающийся при ионизации натрия, может быть захвачен анионной вакансией, действующей как положительно заряженный центр. Совокупность вакантный анионный узел + захваченный электрон образует хорошо известный центр окраски: F-центр ( $F$  — Farbe — цвет), ответственный за окраску кристалла (см. выше). В пользу такой интерпретации свидетельствует тот факт, что окраска кристаллов не зависит от того, в каких парах нагревают хлорид натрия — натрия или калия. Другими словами, окраска не зависит от природы избыточного иона щелочного металла. Если же в парах калия нагревать хлорид калия, то он приобретает фиолетовую окраску.

Стехиометрическая окись никеля имеет светло-зеленую окраску, возникающую в результате  $d-d$ -перехода, так

же как и в изолированном ионе  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Окись никеля — хороший изолятор. После нагревания в атмосфере кислорода она приобретает серую или черную окраску и становится полупроводником  $p$ -типа. Это явление объясняется так же, как и в предыдущем случае. Введение в молекулу окиси никеля избыточного кислорода сопровождается его ионизацией до  $\text{O}^{2-}$ , в результате чего образуются катионные вакансии. Два положительных заряда, освобождающихся в ходе этого процесса, могут быть захвачены катионным узлом, действующим как отрицательно заряженный центр:



Но в этом случае в отличие от хлорида натрия каждый из двух положительных зарядов может фиксироваться на ионе  $\text{Ni}^{2+}$ , который будет переходить в состояние  $\text{Ni}^{3+}$  по реакции



Действительно, путем химического анализа обнаружено присутствие ионов  $\text{Ni}^{3+}$ . Причиной появления черной окраски является перенос зарядов от одного иона переходного элемента к другому иону того же элемента, но другой валентности. Такого же рода отклонения от стехиометрии характерны для большинства окисей переходных элементов (табл. 1).

Таблица 1

Нестехиометрические окиси переходных элементов первого периода

$\text{MeO}_2$	$\text{MeO}$	$\text{Me}_2\text{O}$
$\text{TiO}_{1,995} - \text{TiO}_{1,985}$	$\text{MnO}_{1,019} - \text{MnO}_{1,007}$ $\text{CoO}_{1,006} - \text{CoO}$ $\text{NiO}_{1,001} - \text{NiO}$	$\text{Cu}_2\text{O}_{1,004} - \text{Cu}_2\text{O}$

Во всех рассмотренных примерах наблюдаются лишь небольшие отклонения от стехиометрии. В этой связи несколько необычно ведет себя закись железа, область гомогенности которой при высокой температуре простирается от  $Fe_{0,84}O$  до  $Fe_{0,96}O$ .

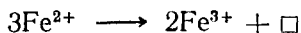
Следует отметить, что во многих случаях область гомогенности соединения не совпадает с его стехиометрическим составом. Аналогичное явление наблюдается и для закиси железа, что вводило в заблуждение многих исследователей, хотя в действительности этот факт не представляет собой ничего исключительного. Его интерпретация будет дана в следующей главе.

Модель Вагнера — Шоттки позволяла объяснить основные свойства многих нестехиометрических окислов, но в ней не учитывалось взаимодействие между дефектами, обусловленными нестехиометрией. Предполагалось, что последние, присутствуя в очень малой концентрации, распределены неупорядоченно по всему кристаллу.

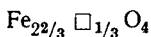
#### НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ФАЗЫ С ШИРОКОЙ ОБЛАСТЬЮ ГОМОГЕННОСТИ

Начиная с 1937 г. вслед за работами Эрлиха с оксидами и сульфидами титана и Харальдсена с сульфидами и селенидами других переходных металлов было установлено существование нестехиометрических фаз с широкими областями гомогенности. Например, область гомогенности  $TiO$  простирается от  $TiO_{0,69}$  до  $TiO_{1,33}$ . В системах  $V - Se$ ,  $Co - Te$ ,  $Ni - Fe$  наблюдается непрерывный переход по составу от структуры типа  $NiAs$  для соединений  $VSe$ ,  $CoTe$ ,  $NiTe$  до структуры типа  $CdI_2$  для соединений  $VSe_2$ ,  $CoTe_2$ ,  $NiTe_2$ . На границе сосуществования фаз половина узлов атомов металла остается незанятой.

Непрерывный переход от  $Fe_3O_4$  к метастабильной модификации окиси железа  $\gamma-Fe_2O_3$  можно осуществить путем окисления магнетита при низкой температуре (200 °C). В процессе окисления уменьшаются параметры кристаллической решетки и плотность. Реакция протекает по следующему механизму:



Образующиеся катионные вакансии распределяются по октаэдрическим узлам шпинельной структуры. Таким образом, кристаллохимическая формула окиси железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  может быть записана в виде



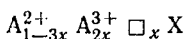
Рассматриваемые фазы характеризуются очень высоким содержанием вакансий. В связи с этим возникают следующие вопросы:

1) можно ли для описания таких фаз использовать ту же структурную модель, что и для соединений стехиометрического состава;

2) будут ли структурные ансамбли с повышенным содержанием дефектов термодинамически устойчивыми. Последний вопрос относится только к области низких температур, когда вклад энтропии в свободную энергию мал.

#### ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ ДЕФЕКТОВ

Рассмотрим аналогичное описанным выше соединение состава AX, нестехиометрия которого обусловлена наличием вакансий в металлической подрешетке, например окись или сульфид двухвалентного переходного металла. Такое соединение содержит некоторое количество ионов  $A^{3+}$ , и его общая формула может быть записана в виде



Каким образом распределены в узлах катионной решетки два вида катионов,  $A^{2+}$  и  $A^{3+}$ , и вакансии?

Эта проблема была теоретически рассмотрена Берто в 1953 г., а полученные выводы использованы при обсуждении строения пирротина  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ . Расчет проводился для чисто электростатической модели. Основная задача состояла в определении порядка в размещении вакансий по узлам решетки. Берто предположил, что в случае неупорядоченной структуры (модель I) каждый узел катионной решетки имеет средний заряд  $q_1$ . В упорядоченной структуре (модель II) каждый занятый узел несет средний заряд

$q_2(q_2 > q_1)$ . Для перехода от модели I к модели II необходимо перенести из бесконечности заряды —  $q_1$  в некоторые узлы, чтобы превратить их в вакансии, и заряды  $q_2 - q_1$  в другие узлы, чтобы изменить их заряд до  $q_2$ .

Превращение неупорядоченного состояния в упорядоченное в таких условиях имеет отчетливый экзотермический характер. В случае пирротина энергия превращения на 1 моль вакансий близка к 14 эВ, или 320 ккал/моль, т. е. в 500—1000 раз больше, чем для обычных превращений упорядоченного состояния в неупорядоченное.

Следует иметь в виду, что чисто электростатическая модель, несомненно, имеет сугубо приближенный характер, особенно в случае таких соединений, как сульфиды, в которых действительный заряд ионов меньше их формальной валентности.

Очевидно, что при низкой температуре в нестехиометрическом соединении наиболее вероятно упорядоченное распределение вакансий, нежели их хаотическое распределение по кристаллу.

#### МИКРОФАЗЫ

Во многих случаях упорядоченные области достигают столь значительных размеров, что их можно обнаружить экспериментально. В связи с этим вполне логично предположить, что рассмотренные выше диаграммы равновесия систем окислов и сульфидов образованы скорее последовательностью промежуточных квазидискретных соединений (микрофаз), чем нестехиометрическими фазами с широкими областями гомогенности. Разумеется, при высоких температурах будет существовать непрерывная фаза с неупорядоченным распределением дефектов, что обусловлено увеличивающимся вкладом энтропийного члена в выражении для свободной энергии.

Известны два типа структур, для которых особенно характерно явление нестехиометрии: структура NiAs, типичная для сульфидов переходных элементов, и структура  $\text{CaF}_2$ , в которой кристаллизуются окиси четырехвалентных лантаноидов.

Для случая структуры арсенида никеля Еллинек в 1957 г. доказал существование между составами CrS и

$\text{Cr}_2\text{S}_3$  шести сульфидов хрома, структура которых соответствует различным системам упорядочения вакансий в катионных плоскостях.

Для второго случая Брауэр в 1951 г., а затем Эйринг начиная с 1954 г. показали, что между соединениями  $\text{MeO}_2$  и  $\text{Me}_2\text{O}_3$  (Me — церий, празеодим, тербий) существует большое число фаз общей формулы  $\text{Me}_n\text{O}_{2n-2}$ . Структуры этих фаз отличаются различными вариантами упорядоченного расположения вакансий вдоль оси  $[111]$  структуры флюорита. До установления существования таких микрофаз в обоих рассмотренных случаях предполагалось, что на диаграммах состояния крайние составы лежат на границах области гомогенности.

Впрочем, следует отметить, что существование микрофаз не всегда связано с наличием только изолированных точечных дефектов. В окислах титана отклонение от стехиометрии вызвано изменением координации вокруг атомов титана и кислорода вследствие кристаллографического сдвига структурных блоков различной толщины. Отклонение образующейся фазы от стехиометрии будет зависеть от толщины таких блоков скольжения (число октаэдров  $\text{TiO}_6$  в каждом блоке). В соответствии с этим наблюдается образование последовательного ряда фаз  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ,  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ,  $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ , открытых в 1953 г. Магнели и его соавторами.

Более подробно эти примеры обсуждаются во второй части книги.

Интересные микрофазы были найдены и в интерметаллических системах. Например, в системе церий — кадмий Эллист и Лемонс (1960 г.) обнаружили, что вблизи состава  $\text{CeCd}_{4,5}$  существует необычно большое число (60) микрофаз, причем некоторые отличаются одна от другой изменениями содержания кадмия порядка 1 атома на 8000.

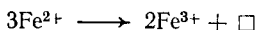
#### МИКРОДОМЕНЫ

В указанных выше исследованиях было установлено существование некоторого числа нестехиометрических соединений с новыми структурами, характеризующимися упорядоченным расположением точечных дефектов в от-

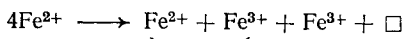
дельных плоскостях или направлениях. Такая схема упорядочения распространяется на весь кристалл.

Однако между хаотическим распределением дефектов или пар отдельных дефектов и дальним порядком в их расположении существуют промежуточные состояния. Действительно, внутри кристалла возможен ближний порядок в расположении дефектов; при этом образуются микродомены, состав которых несколько отличается от среднего состава всего кристалла («гетерогенность»). Распределение же самих микродоменов в массе кристалла остается неупорядоченным.

Например, исследование закиси железа нестехиометрического состава методом дифракции нейтронов показало, что механизм нестехиометрии в этом случае более сложен, чем предполагалось ранее в соответствии со схемой



Один из двух образовавшихся ионов  $\text{Fe}^{3+}$  покидает свое нормальное положение и перемещается в междуузлие (в положение с тетраэдрическим окружением атомов кислорода). Отсюда следует, что, согласно схеме



один ион  $\text{Fe}^{3+}$  находится в тетраэдрическом положении, а один ион  $\text{Fe}^{2+}$  и один ион  $\text{Fe}^{3+}$  — в октаэдрическом.

Такое расположение ионов точно соответствует структуре окиси  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , которая на диаграмме железо — кислород следует за фазой  $\text{FeO}$ . Нестехиометрия  $\text{FeO}$  в этом случае должна была бы быть связана с образованием микродоменов состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , но, как будет показано ниже, это не совсем так. Однако идея об образовании в закиси железа участков другого состава позволила ввести в теорию нестехиометрии принципиально новое понятие о микродоменах.

#### ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Рассматривая эволюцию понятия нестехиометрии, для простоты ограничимся фазами, которые содержат только точечные дефекты. Большинство из приведенных приме-



ров еще будет подробно обсуждаться. Кроме того, будут рассмотрены и другие способы образования нестехиометрических соединений (например, соединения включения).

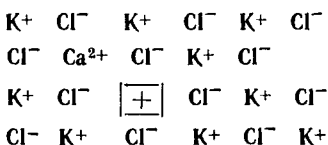
В этом кратком обзоре предполагалось также, что дефекты существуют только в одной подрешетке и что тип преобладающих дефектов не зависит от температуры.

В последующих главах будет показано, что даже такой упрощенный подход позволяет представить себе всю сложность рассматриваемого явления.

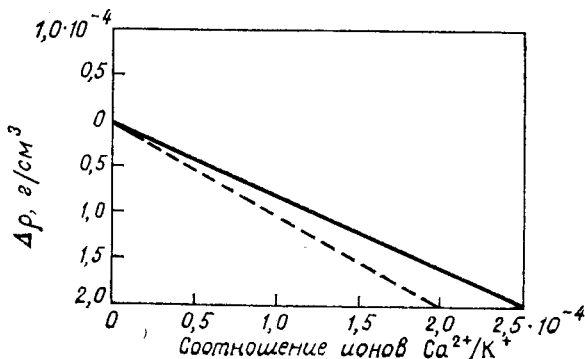
Наконец, мы должны отчетливо представлять реальные границы применимости наших представлений о нестехиометрии. Эти пределы обусловлены собственными свойствами материалов стехиометрического состава и той степенью чистоты, которая может быть реально достигнута. Практически лишь очень немногие материалы (за исключением полупроводников) могут быть получены с общей концентрацией примесей  $< 10^{-6}$ . Если концентрация дефектов, связанных с нестехиометрией, меньше этого значения, то их влияние будет полностью компенсироваться присутствующими примесями.

С другой стороны, в большинстве ионных соединений концентрация равновесных дефектов составляет по порядку величины  $10^{16}$ — $10^{17}$  в  $1 \text{ см}^3$ . Для кристаллов, подобных хлориду натрия, это означает, что отношение числа вакантных узлов к нормально занятым узлам будет порядка  $10^{-5}$ . В этих условиях существование нестехиометрических дефектов в меньших концентрациях просто лишено физического смысла.

Рассмотрим, например, галогениды щелочных металлов, содержащие примеси двухвалентных катионов. Было найдено, что при получении кристаллов хлорида калия с известным содержанием хлорида кальция плотность кристаллов хлорида калия изменяется таким образом, как если бы каждому иону  $\text{Ca}^{2+}$  соответствовала катионная вакансия:



Следовательно, растворение хлорида кальция в КСl сопровождается замещением двух ионов  $K^+$  одним ионом  $Ca^{2+}$ , а анионная решетка сохраняется неизменной. Если бы вакансии в кристалле отсутствовали, то его плотность, наоборот, должна была бы возрасти, так как ион  $Ca^{2+}$  тяжелее и меньше по размеру, чем ион  $K^+$ . Эксперименталь-



Ф и г. 4. Изменение плотности твердых растворов КСl — CaCl<sub>2</sub>. — экспериментальные данные; - - - кривая, вычисленная в предположении  $2K^+ \longrightarrow Ca^{2+} + \square$ .

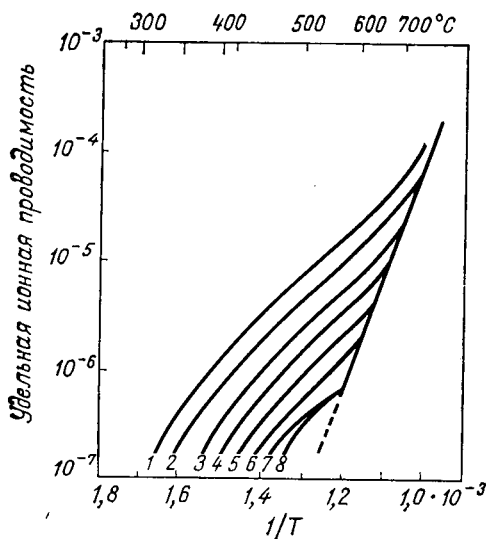
ная кривая изменения плотности в зависимости от состава, как следует из фиг. 4, очень близка к теоретической.

Электропроводность галогенидов щелочных металлов вплоть до температуры плавления имеет электролитическую природу. Для них полностью выполняется закон Фарадея. При изучении зависимости электропроводности КСl от содержания хлорида кальция было установлено следующее:

1. При данной температуре ионная проводимость пропорциональна количеству примесей двухвалентных ионов. В то же время при электролизе на катоде осаждается только одновалентный элемент. Следовательно, в процессе диффузии основную роль играют катионные вакансии, ко-

торые находятся в решетке кристалла наряду с двухвалентными катионами.

2. При высокой температуре (в нашем примере выше 600—700 °С) проводимость уже не зависит от концентрации примесей двухвалентных ионов. В этих условиях дви-



Ф и г. 5. Изменение электропроводности твердых растворов KCl — CaCl<sub>2</sub>.

$G_i$  — мольная концентрация примесей двухвалентных ионов (по Витту);  $T$  — температура, К; 1 —  $G_1 = 14 \cdot 10^{-5}$ ; 2 —  $G_2 = 9 \cdot 10^{-5}$ ; 3 —  $G_3 = 4,67 \cdot 10^{-5}$ ; 4 —  $G_4 = 3 \cdot 10^{-5}$ ; 5 —  $G_5 = 1,9 \cdot 10^{-5}$ ; 6 —  $G_6 = 1,25 \cdot 10^{-5}$ ; 7 —  $G_7 = 0$ ; 8 —  $G_8 = 0$ .

жущей силой процесса становится диффузия собственных дефектов термического происхождения (фиг. 5). Здесь показана проводимость твердых растворов с различным содержанием примесей.

Следует отметить, что понятие о нестехиометрических фазах с отклонениями от стехиометрии на меньшую величину, чем концентрация внутренних дефектов, подобно понятию о водных растворах кислот с содержанием  $[H^+]$  меньше  $10^{-7}$ н. Существует и более глубокая аналогия в способе описания разбавленных водных растворов и твер-

дых фаз, характеризующихся небольшими отклонениями от стехиометрии. В частности, равновесию собственных дефектов  $[\square_A][\square_B]=C^{te}$  соответствует равновесие  $[H^+][OH^-]=K$ .

Если в результате нарушения стехиометрии образуется небольшое количество катионных вакансий, то их можно считать не зависящими друг от друга, подобно тому, как это предполагается для ионов  $H^+$  в разбавленных растворах соляной кислоты. Однако в случае твердого состояния уже при небольших содержаниях дефектов вместо концентрации приходится использовать активность.

#### Выводы

Из приведенного краткого обзора ясно, что между явлением нестехиометрии и процессами порядок — беспорядок много общего. По-видимому, между различными механизмами образования нестехиометрических соединений не существует резких границ. Действительно, на практике встречаются все промежуточные этапы между статистическим распределением изолированных дефектов, как в хлориде натрия, и упорядоченным расположением дефектов, как это имеет место, например, в низших окисях титана.

Различные варианты образования соединений нестехиометрического состава можно обобщить схемой, представленной в табл. 2.

В заключение следует особо подчеркнуть, что развитие на протяжении последних 30 лет представлений о нестехиометрических соединениях явилось одним из важнейших факторов, обусловивших успехи, достигнутые в неорганической химии. Сам факт существования явления нестехиометрии поставил под сомнение две основные концепции химии. Во-первых, понятие о химическом соединении как о фазе постоянного состава, так как возникает вопрос, чем же отличается соединение определенного состава от упорядоченного твердого раствора. Во-вторых, возникают вопросы о том, что такое гомогенная фаза, можно ли рассматривать микродомен как вторую фазу и какое минимальное число атомов необходимо для образования новой фазы.

Таблица 2

Изолированные дефекты	Пары дефектов	Неупорядоченные микродомены	Дефекты, упорядоченные в одном или двух направлениях	Кристаллографический сдвиг	Соединения определенного состава
$\text{NaCl}_{1-\delta}$	$\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$	$\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$	$\text{Pb}_n\text{O}_{2n-2}$	$\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
F-центр	$2\text{Ni}^{3+}$ катионная вакансия	Микродомены	Направление [111]	Скольжение октаэдров $\text{TiO}_6$	
Беспорядок		Ближний порядок	Частичный дальний порядок		Дальний порядок
Неупорядоченные структуры		Упорядоченные структуры			
Нестехиометрия					Стехиометрия

Высокая температура ←

→ Низкая температура

## Глава 2

### ВОЗМОЖНОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОБОСНОВАНИЯ ЯВЛЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИИ

Первые соединения нестехиометрического состава рассматривались как исключение из прочно установившихся положений. Однако еще в главе, посвященной истории формирования основных представлений о фазах переменного состава, отмечалось, что нестехиометрические соединения представляют собой, по-видимому, лишь один из частных случаев множества возможных сочетаний между исходными компонентами. Не совсем ясно, имеет ли такая концепция термодинамическое обоснование. Этот вопрос непосредственно связан с проблемой фазовых равновесий в твердом состоянии.

Рассмотрим бинарную систему, состоящую из двух твердых компонентов А и В. Необходимо решить, образуют ли компоненты системы между собой непрерывный твердый раствор, гетерогенную смесь исходных фаз или в системе существуют промежуточные фазы  $Ax_1By_1$ ,  $Ax_2By_2$  и т. д.? Если имеются промежуточные фазы, то какова их стехиометрия, как зависит величина их области гомогенности от внешних условий и, в частности, от температуры?

В общем мы должны решить, какое из перечисленных состояний при заданных условиях будет устойчивым или, с другой стороны, будет обладать минимальной свободной энтальпией:

$$G = U + pV - TS.$$

Поскольку изменения члена  $pV$  в твердом состоянии невелики, свободную энергию можно представить более простым выражением

$$F = U - TS.$$

В выражение свободной энергии  $F$  входят два члена: внутренняя энергия  $U$  и энтропия  $S$ . Рассмотрим в отдельности изменение каждого из этих двух членов в зависимости от состава.

Обозначим атомные концентрации элементов А и В в фазе  $A_xB_y$  через  $c$  и  $1 - c$ . Если система состоит из  $N$  атомов, а состав соединения выражается формулой  $A_xB_y$ , то общее число атомов А будет равно  $Nc$ , а общее число атомов В  $N(1 - c)$ .

### ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Прежде чем приступить к рассмотрению нашей задачи, сделаем несколько упрощающих предположений. Будем считать, что координационные числа элементов А и В одинаковы как в исходных структурах, так и в структуре соединения; внутренняя энергия есть сумма энергий взаимодействия между различными атомами; энергия взаимодействия  $U_{AA}$ ,  $U_{BB}$ ,  $U_{AB}$  зависит только от природы элементов А и В, но не от их взаимного расположения в структуре; взаимодействия между ближайшими соседями наиболее сильные, поэтому только они принимаются во внимание.

В кристалле чистого элемента А или В каждый атом окружен  $Z$  атомами того же вида. Следовательно, существует  $1/2NZ$  взаимодействующих пар ( $1/2$  потому, что каждый атом А учитывается 2 раза). Тогда внутренняя энергия исходных компонентов будет равна

$$1/2NZU_{AA},$$

$$1/2NZU_{BB}.$$

Внутренняя энергия гетерогенной смеси А + В состава  $A_xB_y$  равна

$$U_m = 1/2NZ [cU_{AA} + (1 - c)U_{BB}].$$

$U_m$  изменяется линейно в зависимости от состава.

Если в системе образуется неупорядоченный твердый раствор состава  $A_xB_y$ , то каждый атом А или В в нем

окружен  $Zc$  атомами А и  $Z(1-c)$  атомами В. Следовательно, имеем

$$1/2 NcZc = 1/2 NZc^2 \text{ пар AA,}$$

$$1/2 N(1-c)Z(1-c) = 1/2 NZ(1-c)^2 \text{ пар BB,}$$

$$NcZ(1-c) = NZc(1-c) \text{ пар AB}$$

и внутренняя энергия этой фазы будет равна

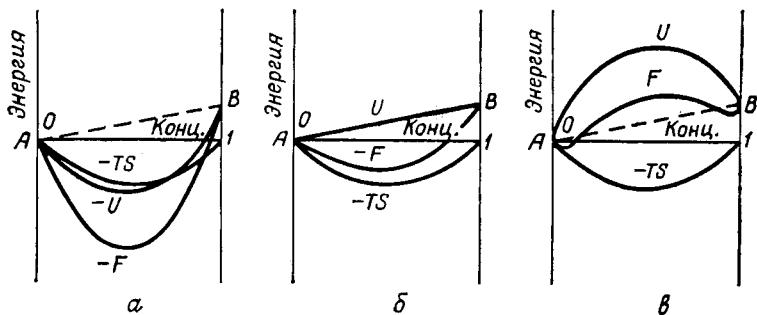
$$U = 1/2 NZ [c^2 U_{AA} + (1-c)^2 U_{BB} + 2c(1-c) U_{AB}].$$

Это выражение можно записать, используя величину  $U_m$ :

$$U = 1/2 NZ [cU_{AA} - c(1-c)U_{AA} + (1-c)U_{BB} - \\ - c(1-c)U_{BB} + 2c(1-c)U_{AB}],$$

$$U = U_m + NZc(1-c) \left( U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} \right).$$

Внутренняя энергия твердого раствора будет больше или меньше, чем для смеси А + В, в зависимости от знака выражения  $U_{AB} - (U_{AA} + U_{BB})/2$ :



Ф и г. 6. Свободная энергия неупорядоченного твердого раствора между А и В.

а —  $U_{AB} < (U_{AA} + U_{BB})/2$ ; б —  $U_{AB} = (U_{AA} + U_{BB})/2$ ; в —  $U_{AB} > (U_{AA} + U_{BB})/2$ .

а) если  $U_{AB} < (U_{AA} + U_{BB})/2$ , то внутренняя энергия твердого раствора будет меньше, чем для смеси, т. е.



твердый раствор будет устойчив при низких температурах;

б) если  $U_{AB} = (U_{AA} + U_{BB})/2$ , то это значит, что энергии взаимодействия между атомами А и В очень близки и внутренняя энергия совсем не зависит от распределения атомов;

в) если  $U_{AB} > (U_{AA} + U_{BB})/2$ , то энергия взаимодействия между различными атомами будет больше средней энергии взаимодействия между одинаковыми атомами. Внутренняя энергия твердого раствора больше, чем для смеси фаз. При очень низких температурах устойчивым состоянием системы будет смесь А + В.

Кривые  $U(c)$  на фиг. 6 соответствуют трем рассмотренным вариантам.

### ЭНТРОПИЯ

Энтропия гомогенного смешанного кристалла превышает общую энтропию смеси двух кристаллов чистых элементов А и В. Увеличение энтропии связано с большим числом возможностей размещения атомов А и В в смешанном кристалле. Чтобы оценить величину энтропии смешения (энтропия разупорядоченности, или конфигурационная энтропия), необходимо сопоставить число возможных вариантов размещения атомов в смешанном кристалле по отношению к их размещению в кристаллах чистых элементов. Будем рассматривать атомы одного вида как физически неразличимые частицы. Рассчитаем число различных физически различимых распределений атомов по кристаллу. Состояния, отличающиеся только перестановкой двух одинаковых атомов между двумя атомными положениями, будем считать тождественными. В соответствии с этим для чистых компонентов существует только одно возможное распределение атомов в кристалле.

Рассчитаем число возможных распределений для смешанного кристалла, содержащего  $Nc = n$  атомов А и  $N(1 - c) = N - n$  атомов В. Для атома А в  $N$  атомных положениях возможно  $N!/[n!(N - n)!]$  распределений, причем каждому из них соответствует только одно возможное распределение  $N - n$  атомов В в оставшихся  $N - n$  атомных положениях.

Согласно Больцману, дополнительная энтропия смешения определяется выражением

$$S = k \ln \frac{N!}{n! (N-n)!}.$$

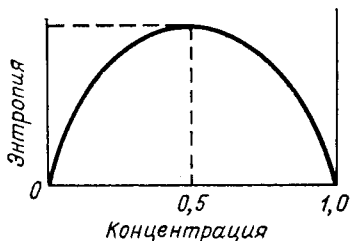
Энтропия может быть вычислена с помощью приближения Стирлинга

$$\ln N! = N \ln N - N,$$

справедливого для значений  $N$ , значительно превышающих 10. Тогда

$$S = k [N \ln N - N - n \ln n + n - (N-n) \ln (N-n) + N - n] = k [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)].$$

Так как  $c = n/N$  и  $1 - c = (N-n)/N$ , то  $S = -Nk [c \ln c + (1-c) \ln (1-c)]$ . Как следует из выражения для



Фиг. 7. Изменение конфигурационной энтропии в зависимости от состава.

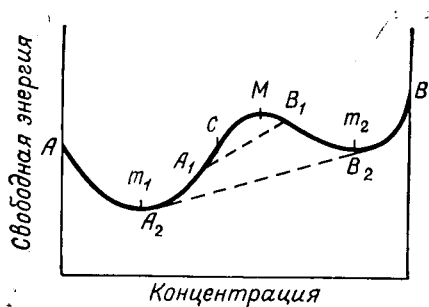
энтропии, кривая зависимости энтропии от состава проходит через максимум при значении  $n = N/2$ , т. е.  $c = 1/2$ . Следует отметить, что из-за присутствия в формуле факториалов энтропия очень быстро изменяется вблизи чистых компонентов (фиг. 7).

При заданной температуре  $T$  кривая —  $TS$  проходит через максимум также при  $c = 1/2$ .

#### СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Кривая зависимости  $F$  от  $c$  получается в результате сложения кривых зависимости  $U$  и  $-TS$ . В соответствии с тремя возможными типами кривой  $U$  (фиг. 5) существуют и три типа кривых свободной энергии. Для случаев

(а) и (б) образуются кривые с минимумом, а в случае (в) на кривой имеется максимум  $M$ , окруженный двумя минимумами  $m_1$  и  $m_2$  (фиг. 8). Появление двух минимумов связано с формой кривой  $S(c)$ . Точка  $C$ , находящаяся на кривой  $F$  между минимумами  $m_1$  и  $m_2$ , соответствует однофазному смешанному кристаллу, свободная энергия которого выше свободной энергии смеси двух фаз, например  $A_1$  и  $B_1$ . Свободная энергия системы будет минимальной для смеси фаз  $A_2$  и  $B_2$ , которые на кривой свободной энер-



Фиг. 8. Зависимость свободной энергии от состава для неупорядоченного твердого раствора.

гии соединены общей касательной. Итак, в интервале от  $A$  до  $A_2$  устойчива одна гомогенная фаза, от  $A_2$  до  $B_2$  — смесь двух фаз и от  $B_2$  до  $B$  — снова одна фаза.

Можно сделать вывод, что в бинарной системе кривая зависимости свободной энергии смешанной фазы от состава представляет собой кривую с минимумом или часть такой кривой.

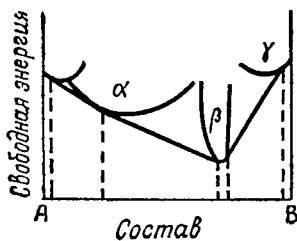
#### СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ

Совокупность промежуточных фаз в бинарной системе  $AB$  изображается серией кривых свободной энергии  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д., аналогичных описанным выше кривым (фиг. 9).

Устойчивое состояние системы от  $A$  до  $B$  описывается кривой, соединяющей наиболее глубокие минимумы на кривых свободных энергий. Эта обобщающая кривая состоит из нескольких отрезков общих касательных. Одна из фаз системы, например  $\beta$ -фаза, будет стабильной в определенной области состава, ограниченной точками касания

общих касательных к кривым  $\alpha$  и  $\beta$  с одной стороны и к кривым  $\beta$  и  $\gamma$  с другой стороны.

Вполне логично допустить, что для фазы с простым отношением  $x/y$  минимум на кривой свободной энергии совпадает с составом  $A_m B_n$ . Это совершенно справедливо, когда соединение построено из элементов А и В с сильно отличающимися значениями электроотрицательности. В этом случае кривая свободной энергии резко растет по обе стороны от концентрации, соответствующей стехиометрическому составу. Если же разность электроотрицательностей элементов А и В мала (например, случай сплава), то кривая зависимости свободной энергии от состава будет очень пологой.



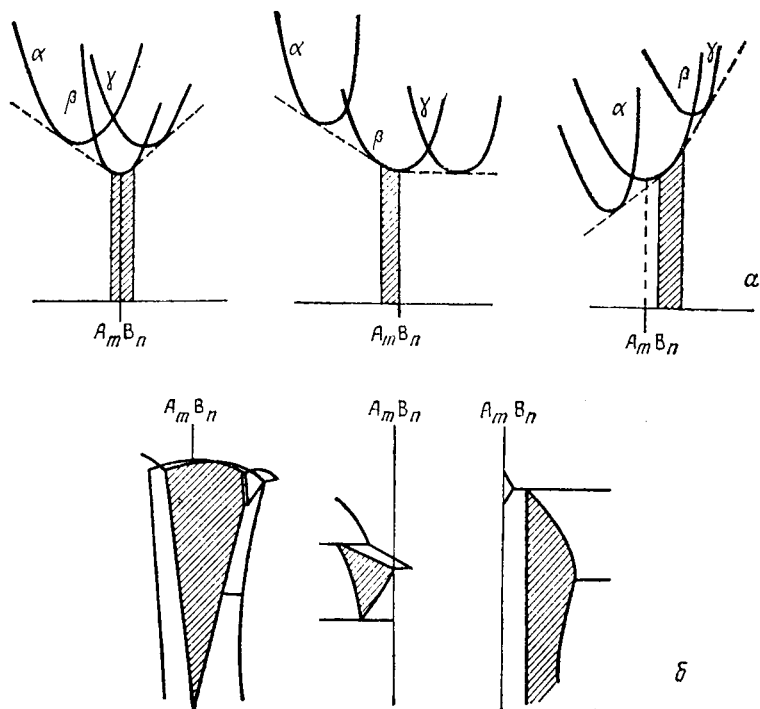
Ф и г. 9. Свободная энергия промежуточных  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз.

Следовательно, образование нестехиометрической фазы не представляет собой ничего исключительного. В первом приближении область нестехиометрических составов такой фазы будет тем протяженнее, чем меньше разность электроотрицательностей образующих ее элементов. Этот вывод подтверждается данными, полученными при изучении соединений элементов VI группы периодической таблицы с переходными элементами.

Следует отметить также, что область гомогенности  $\beta$ -фазы зависит от относительного положения кривых свободной энергии  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз, соседних с  $\beta$ -фазой. Возможны три случая (фиг. 10).

1. Граничные составы, соответствующие точкам, через которые проходят общие касательные, расположены по обе стороны от минимума свободной энергии стехиометрического состава  $A_m B_n$ . В этом случае область нестехиометрии будет находиться по обе стороны от стехиометрического состава.

2. Один из граничных составов точно совпадает с составом соединения  $A_mB_n$ . В этом случае область гомогенности будет находиться только по одну сторону от стехио-



Ф и г. 10. Возможные положения стехиометрического состава относительно области гомогенности.

*a* — на диаграмме свободной энергии; *б* — на фазовой диаграмме.

метрического состава. Подобный вариант встречается у большого числа соединений переходных элементов.

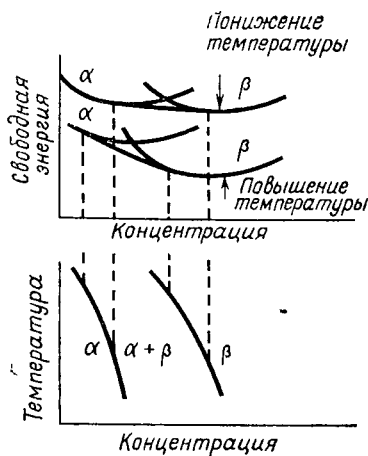
3. Общая касательная соединяет точки, расположенные с одной стороны от минимума, отвечающего стехиометрическому составу  $A_mB_n$ . В этом случае стехиометрический состав не входит в область гомогенности. Это явление наблюдается как в типично интерметаллических (фаза  $\text{CuAl}_2$  системы алюминий — медь существует толь-

ко с богатой алюминием стороны от состава  $\text{CuAl}_2$ ), так и в ионных системах (фаза закиси железа существует только с богатой кислородом стороны от состава  $\text{FeO}$ ). Однако и со структурной и с термодинамической (минимум кривой свободной энергии) точек зрения было бы неправильно приписывать рассматриваемой фазе основную формулу, отличную от  $\text{CuAl}_2$  или  $\text{FeO}$ .

Таким образом, свойства промежуточной фазы нельзя интерпретировать, не учитывая свойств соседних фаз. Этот факт уже давно известен металлургам. Первичная растворимость металла В в металле А тем меньше, чем более устойчива первая образующаяся промежуточная фаза с высоким содержанием А. Это явление вытекает непосредственно из рассмотрения относительного положения кривых свободной энергии.

#### ЗАВИСИМОСТЬ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

При повышении температуры кривые свободной энергии различных фаз смещаются в область более низких



Ф и г. 11. Зависимость ширины области гомогенности промежуточной  $\beta$ -фазы от температуры.

значений энергии, поскольку свободные энергии всех фаз уменьшаются с ростом температуры. Отсюда следует, что границы области гомогенности какой-либо фазы, напри-

мер  $\beta$ , будут изменяться с изменением температуры. В простейшем случае пусть фаза  $\beta$  соответствует гомогенной фазе, более богатой элементом В по сравнению с  $\alpha$ -фазой и, следовательно, расположенной дальше от чистого вещества. Соответственно энтропия смешения  $\beta$ -фазы будет выше, чем у  $\alpha$ -фазы. Таким образом, кривая свободной энергии  $\beta$ -фазы при повышении температуры будет быстрее смещаться к низким значениям свободной энергии, чем кривая свободной энергии  $\alpha$ -фазы (фиг. 11). Точка касания общей касательной к кривым фаз  $\alpha$  и  $\beta$  будет перемещаться в сторону более высокого содержания элемента А, что приведет к расширению области гомогенности  $\beta$ -фазы.

## Глава 3

### ОТ СОЕДИНЕНИЙ ОПРЕДЕЛЕННОГО СОСТАВА К НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ ФАЗАМ. ЗАКИСЬ ЖЕЛЕЗА

Первоначально закись железа рассматривали как соединение определенного состава. Когда было установлено, что его состав может изменяться в пределах некоторой области гомогенности, закись железа стали приводить как пример простейшего и наиболее типичного нестехиометрического соединения. Единственным спорным вопросом остались границы ее области гомогенности. Но по мере совершенствования методов кристаллографии и физико-химического анализа выяснилось, что механизм нестехиометрии этого соединения более сложен, чем считалось раньше. Пример закиси железа служит очень хорошей иллюстрацией многообразия причин, обуславливающих отклонение состава соединений от стехиометрии.

#### ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СТРОЕНИЯ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА ПО МОДЕЛИ ВАГНЕРА—ШОТКИ

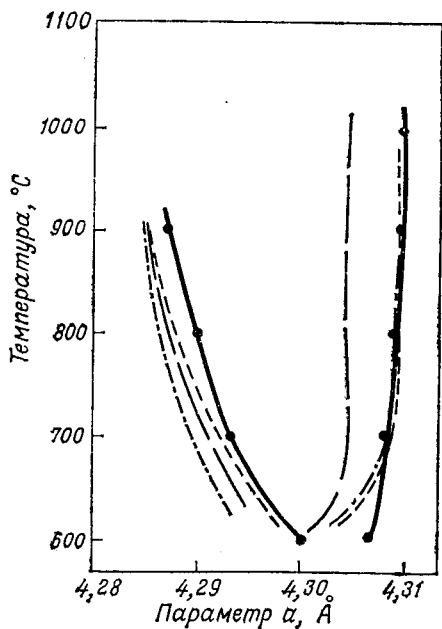
**Природа преобладающих дефектов.** Проведенное в 1933 г. сравнение рентгеновской и пикнометрической плотностей позволило установить природу основных дефектов, ответственных за отклонения состава закиси железа от стехиометрического. Для закиси железа параметр кристаллической решетки убывает с уменьшением отношения железа к кислороду. Аналогично уменьшается и пикнометрическая плотность. На основании результатов сравнения измеренных значений плотности с вычисленными из кристаллографических данных (табл. 3) можно сделать вывод, что преобладающими в данном случае являются дефекты по железу. Структура закиси железа интерпретируется с помощью модели Вагнера — Шоттки.



Таблица 3

Содержание Fe, вес. %	Параметр $a$ , Å	$d_{\text{Выч}}^{\text{FeO}_{1+y}}$	$d_{\text{Выч}}^{\text{Fe}_{1-x}\text{O}}$	$d_{\text{измер}}$
76,57	4,307	6,06	5,692	5,70
76,27	4,301	6,11	5,642	5,64
75,72	4,290	6,19	5,562	5,55

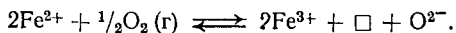
Для параметров решетки FeO граничных составов, в особенности со стороны, богатой железом, имеется хорошее согласие между результатами различных авторов (фиг. 12).



Ф и г. 12. Изменение параметра кристаллической решетки закиси железа на границе области гомогенности в зависимости от температуры.

—, — — — —, ..... — кривые, построенные по данным различных авторов.

**Равновесие закись железа — кислород.** Между закисью железа и кислородом при 1000 °С устанавливается равновесие



Каждой катионной вакансии соответствуют два иона  $\text{Fe}^{3+}$ . В соответствии с законом действующих масс

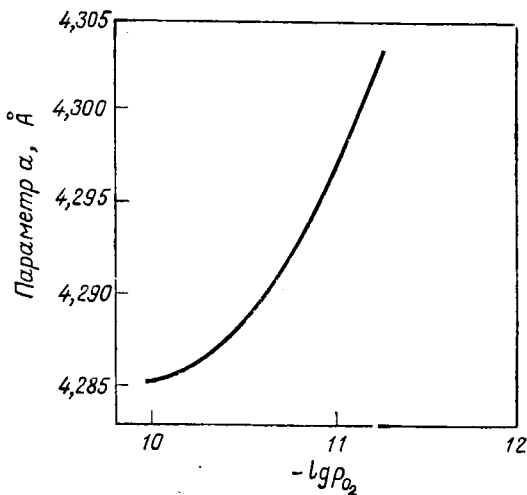
$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\square]}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

и с учетом того, что каждой вакансии соответствуют два иона  $\text{Fe}^{3+}$ ,

$$[\square] = \frac{1}{2}[\text{Fe}^{3+}].$$

Таким образом, число ионов  $\text{Fe}^{3+}$  пропорционально корню шестой степени из давления кислорода:  $[\text{Fe}^{3+}] = k' p^{1/6}_{\text{O}_2}$ .

Кривая  $a = f(p_{\text{O}_2})$  приведена на фиг. 13.



Ф и г. 13. Изменение параметра кристаллической решетки закиси железа в зависимости от равновесного давления кислорода.

При  $-\lg p_{\text{O}_2} = 9,6$  параметр  $a = 4,285$  Å.

Изучение парциальных давлений кислорода над закисью железа определенного состава привело ряд авторов к выводу о существовании в пределах области устойчиво-

сти FeO ряда «модификаций» закиси железа, связанных друг с другом переходами второго рода.

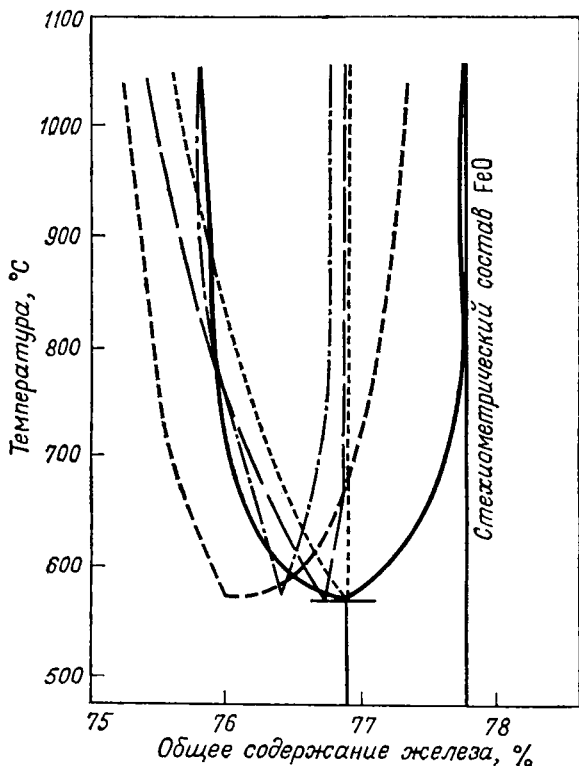
Нестехиометрические окиси можно рассматривать как идеальные твердые растворы между двумя окисями дискретного состава. Такая трактовка нестехиометрических фаз с успехом использовалась при интерпретации строения окисей меди как идеальных растворов на основе  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ . Квазиидеальный характер этих растворов был подтвержден анализом коэффициентов активности. Аналогично нестехиометрические сульфиды меди можно рассматривать как твердый раствор  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuS}$ . Были предприняты попытки описания закиси железа, так же как твердого раствора  $\text{FeO} - \text{Fe}_b\text{O}_{b+1}$ . Первоначально в качестве исходной системы была взята система  $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ . Однако более удачной оказалась интерпретация закиси железа как идеального твердого раствора в системе  $\text{FeO} - \text{Fe}_4\text{O}_5$ . Расчет на основании этой системы положения границы области гомогенности со стороны, богатой кислородом, привел к результатам, которые согласуются с экспериментальными данными. Вероятно,  $\text{Fe}_4\text{O}_5$  можно рассматривать как закись железа с упорядоченным расположением дефектов.

**Границы области гомогенности.** Некоторые результаты многочисленных экспериментов, проведенных с целью определения границ области гомогенности FeO, приведены на фиг. 14. На этом графике можно видеть значительный разброс экспериментальных данных. Точно подтверждают лишь два факта: во-первых, невозможность получения закиси с содержанием  $(\text{Fe}/\text{O}) > 1$  и, во-вторых, значение температуры тройной точки, равное  $570^\circ\text{C}$ .

При высокой температуре ( $t > 1000^\circ\text{C}$ ) расхождения между данными отдельных авторов возрастают. Так, коэффициент  $x$  в формуле  $\text{FeO}_{1-x}$  колеблется при  $1300^\circ\text{C}$  от 0 до 0,06 для составов, богатых железом, и от 0,10 до 0,17 для составов, богатых кислородом.

Значительный разброс результатов, полученных при определении области гомогенности, указывает на исключительную трудность проведения подобных исследований. Расхождения в экспериментальных данных можно объяснить целым рядом причин: загрязнением исходных материалов примесями; использованием разных методов полу-

чения закиси железа — реакцией твердое вещество — газ ( $\text{Fe}$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ ) или твердофазным синтезом ( $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ); различ-



Ф и г. 14. Диаграмма состояния системы железо — кислород в области FeO.

—, — — — —, — · — · — · — кривые, построенные по данным различных авторов.

ями в методах исследования и химического анализа. Кроме того, следует учитывать возможность неполного установления равновесия и различную степень разложения закиси железа в процессе закалки.

Результаты различных авторов, использовавших один и тот же метод исследования (параметр кристаллической решетки, электропроводность и др.), приводят к одним и тем же зависимостям в изменении свойств закиси железа в пределах области гомогенности. Однако абсолютные значения параметров, соответствующие конкретным составам, часто не совпадают.

По-видимому, наиболее достоверными можно считать следующие значения границ области гомогенности:

Температура, °C	Fe, вес. %	Fe <sub>1-x</sub> O
700	76,8—76	Fe <sub>0,95</sub> O — Fe <sub>0,91</sub> O
900	76,7—75,6	Fe <sub>0,95</sub> O — Fe <sub>0,89</sub> O
1100	76,7—75,3	Fe <sub>0,95</sub> O — Fe <sub>0,875</sub> O
1300	76,6—74,8	Fe <sub>0,95</sub> O — Fe <sub>0,84</sub> O

В последних работах результаты были получены методом переноса кислорода в газовой фазе между образцом гомогенной закиси железа и двухфазной смесью закись железа — железо или закись железа — магнетит в зависимости от того, на какой границе исследовалось равновесие — с высоким или низким содержанием кислорода. Этот метод позволяет работать в очень строгих условиях. Количество железа и кислорода дозируют взвешиванием; при этом удается избежать ошибок, связанных с химическим анализом и закалкой. Результаты этих работ показывают, что со стороны железа граница соответствует составу Fe<sub>0,957</sub>O. Со стороны магнетита граница определена менее точно; ее положение соответствует значению  $x$ , превышающему значение, приведенное в других работах.

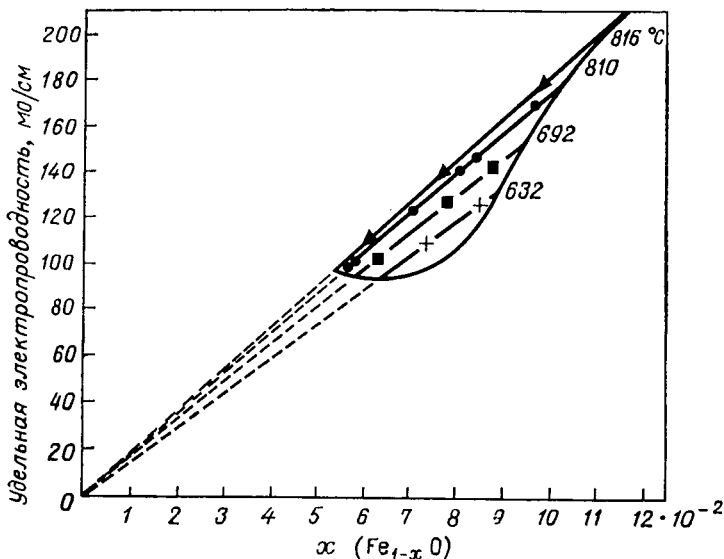
**Основные физико-химические свойства.** *Температура плавления.* Температура плавления практически не зависит от состава

Fe <sub>0,932</sub> O	Fe <sub>0,910</sub> O	Fe <sub>0,890</sub> O
1378 ± 3 °C	1382 ± 3 °C	1387 ± 3 °C

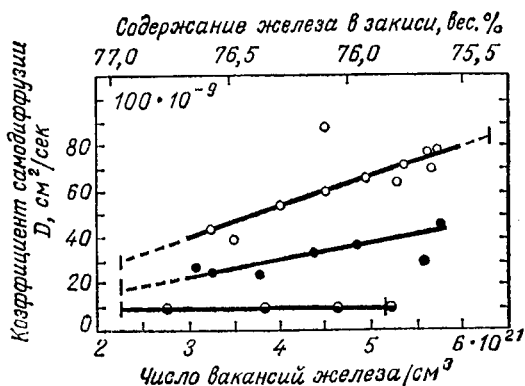
*Электропроводность.* Очевидно, что электропроводность особенно чувствительна к давлению кислорода. Вагнер предположил, что электропроводность пропорциональна концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  или соответственно корню шестой степени из давления кислорода. Экспериментально найденная пропорциональность  $p_{\text{O}_2}^{1/8}$  и ее знак подтверждают, что закись железа дефицитна по металлу. Отклонение между вычисленным и измеренным показателями степени связано, вероятно, с тем, что не было достигнуто полное равновесие между твердой и газообразной фазами.

Число переноса для катионов может быть вычислено, по крайней мере приближенно, из соотношения Нернста — Эйнштейна. Значение  $2 \cdot 10^{-4}$ , найденное для ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , свидетельствует о том, что проводимость имеет в основном электронную природу. Естественно, это указывает на почти полное отсутствие взаимодействия и ассоциации между дефектами. Однако этот вывод не совсем согласуется с данными, полученными для закиси, очень бедной железом. Результаты можно объяснить с помощью модели переноса, которая предполагает, что скорость переноса электрических зарядов пропорциональна вероятности нахождения в соседних октаэдрических узлах решетки ассоциированных двух- и трехвалентных катионов или, следовательно, произведению чисел переноса обоих катионов. Экспериментальные значения хорошо согласуются с вычисленными. Электропроводность изучалась на образцах железной проволоки, окисленной в различных газовых смесях  $\text{H}_2$  —  $\text{H}_2\text{O}$ . При постоянной температуре проводимость пропорциональна содержанию вакансий, причем коэффициент пропорциональности зависит только от температуры (фиг. 15).

*Самодиффузия железа.* После электропроводности коэффициент самодиффузии является свойством, наиболее чувствительным к присутствию катионных вакансий и их числу. Действительно, при  $1000^\circ\text{C}$  для  $\text{FeO}$ , более богатой кислородом, коэффициент самодиффузии железа в 4 раза больше, чем для закиси, богатой железом. Коэффициент диффузии при данной температуре пропорционален числу вакансий на единицу объема (фиг. 16).



Ф и г. 15. Изменение электропроводности закиси железа в зависимости от состава [7].

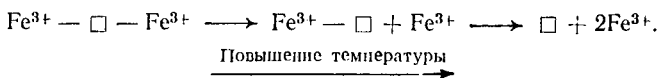


Ф и г. 16. Изменение коэффициента самодиффузии железа в закиси железа в зависимости от состава (по Химмелью и др.).

○ 973 °C; ● 897 °C; ◐ 800 °C.

Последние измерения, выполненные по методу радиоактивных индикаторов с использованием в качестве метки изотопа  $\text{Fe}^{59}$ , показали, что коэффициент самодиффузии в большей степени зависит от состава при высоких температурах, чем при низких (фиг. 17). Энергия активации самодиффузии возрастает с увеличением числа вакансий, хотя в соответствии с простым дырочным механизмом следовало ожидать противоположного эффекта (фиг. 18).

Для объяснения этих результатов следует рассмотреть механизм ассоциации электронных вакансий-дырок (т. е. ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ), которая будет тем значительнее, чем больше число ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и ниже температура:



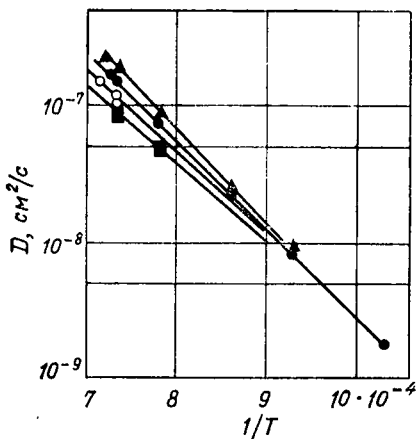
При высокой температуре из-за отсутствия ассоциаций коэффициент самодиффузии возрастает с увеличением числа вакансий. При низкой температуре с увеличением общего числа вакансий возрастает также число вакансий, ассоциированных с одним или двумя ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . При этом можно предположить, что число свободных вакансий остается практически постоянным. Соответственно, если считать, что свободная вакансия значительно подвижнее, чем ассоциированная, то коэффициент самодиффузии при низких температурах должен оставаться практически постоянным.

Энергию активации можно вычислить в предположении, что коэффициент самодиффузии пропорционален числу свободных вакансий и что свободные вакансии могут диффундировать только в том случае, если они изолированы от ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

Обозначим через  $\Delta H_0$  энергию связи в комплексе  $\square - \text{Fe}^{3+}$ , через  $x$  — общую концентрацию вакансий и через  $y$  и  $z$  — концентрации свободных и связанных вакансий ( $x = y + z$ ). Применяя закон действующих масс к равновесию  $(\square - \text{Fe}^{3+}) \rightleftharpoons \square + \text{Fe}^{3+}$ , получаем выражение

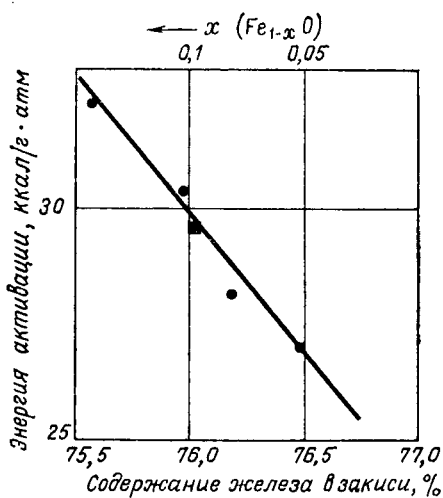
$$\frac{[\square] [\text{Fe}^{3+}]}{[\square - \text{Fe}^{3+}]} = \frac{y(2x - z)}{z} = K,$$





Ф и г. 17. Изменение коэффициента самодиффузии железа в зависимости от  $1/T$  для различных составов [9].

$T$  — температура, К; содержание Fe, вес. %:  $\blacktriangle$  75,6;  $\bullet$  76,0;  $\circ$  76,2;  $\blacksquare$  76,5.



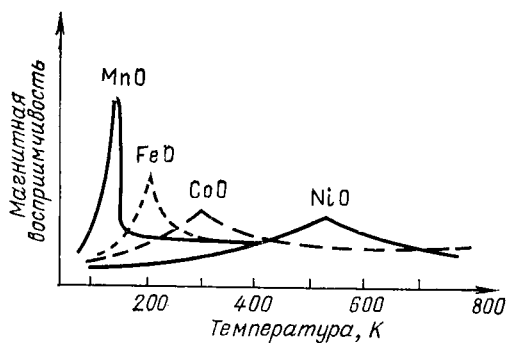
Ф и г. 18. Изменение энергии активации самодиффузии железа в зависимости от состава [9].

из которого можно вывести соотношение, связывающее  $y$  и  $x$ . Как мы видим, число связанных вакансий является функцией отношения  $x/K$ : оно возрастает с увеличением отклонения от стехиометрии и уменьшается с увеличением  $K$ , т. е. при повышении температуры.

Аналогичные рассуждения применимы к комплексам, образующимся в результате ассоциации вакансии с двумя ионами  $Fe^{3+}$ . Установлено, что в действительности каждая вакансия ассоциирована не с одним или двумя ионами  $Fe^{3+}$ , а с некоторым числом ионов  $Fe^{3+}$ , промежуточным между 0 и 2.

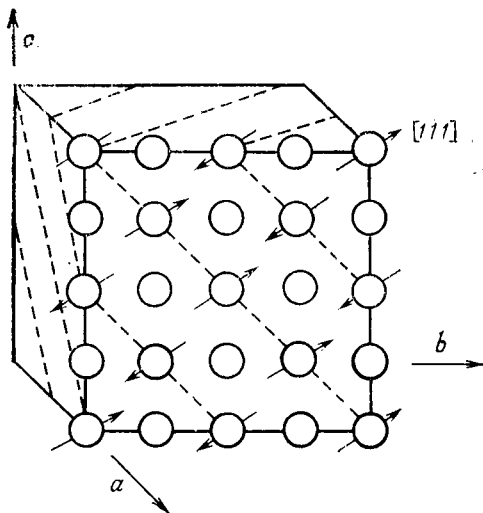
*Магнитные свойства.* Закись железа ниже 198 К является антиферромагнетиком (фиг. 19), специфические свойства которого обусловлены упорядоченным расположением магнитных моментов ионов железа. Методом дифракции нейтронов было установлено, что магнитные моменты ориентированы параллельно направлению  $[1\ 1\ 1]$  и находятся в плоскостях, перпендикулярных этому направлению. Они располагаются таким образом, что чередующиеся плоскости заполнены ионами железа, магнитные моменты которых направлены антипараллельно (фиг. 20). В результате упорядочения магнитных моментов элементарная ячейка несколько удлиняется в направлении  $[1\ 1\ 1]$ , и симметрия структуры понижается до ромбоэдрической. Измерения, проведенные при 90 К, показали, что ромбоэдрическое искажение уменьшается с уменьшением содержания железа, т. е. с увеличением отклонения от стехиометрического состава.

Анализ интенсивностей дифракционных отражений на нейтронограммах закиси железа позволяет предположить, что вакансии в катионных узлах расположены неупорядоченно. Однако концентрация ионов железа, определенная путем химического анализа, на 20% выше концентрации, вычисленной по результатам нейтронографического анализа. Поэтому предполагается, что избыточные ионы железа расположены в тетраэдрических узлах структуры. Если бы вакансии располагались в тетраэдрических узлах упорядоченно, то на нейтронных дифрактограммах появились бы дополнительные отражения. Однако ни на рентгенограммах, ни на нейтронограммах не наблюдается сверхструктурных отражений. При соответств-



Ф и г. 19. Антиферромагнетизм FeO и закисей переходных металлов.

$\theta_N = 122 \text{ K} (\text{MnO}), 198 \text{ K} (\text{FeO}), 291 \text{ K} (\text{CoO}), 523 \text{ K} (\text{NiO}).$



Ф и г. 20. Антиферромагнитная структура закиси железа стехиометрического состава.

ющих брегговских углах были найдены только размытые максимумы. На основании этого можно сделать вывод, что заполнение возможных тетраэдрических узлов происходит в значительной степени неупорядоченно. При температуре 4 К были получены аналогичные результаты.

При температуре 213—293 К закись железа подчиняется закону Кюри — Вейсса при значении  $C_M = 6,24$ , которому трудно дать объяснение, и  $\theta = 570$  К. При более высоких температурах закись железа начинает разлагаться, что затрудняет измерения.

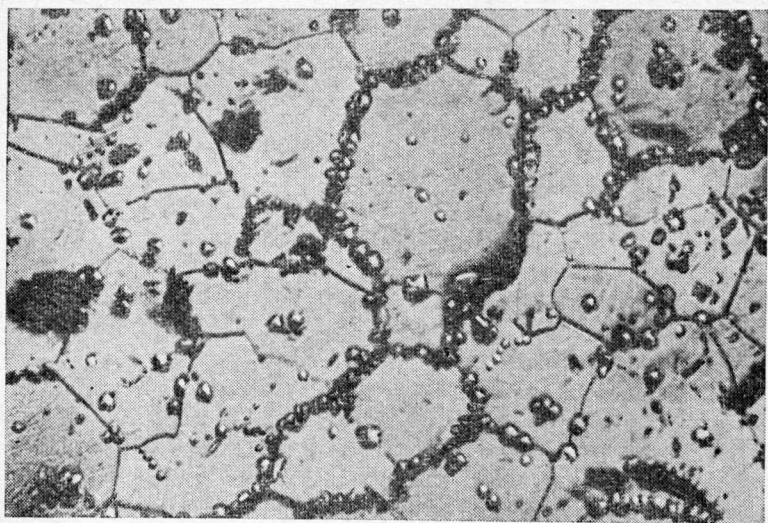
*Исследование с использованием эффекта Мёссбауэра.* В мёссбауэровском спектре содержатся две линии, одна из которых относится к  $Fe^{2+}$ , а другая — к  $Fe^{3+}$ . Линия, относящаяся к  $Fe^{2+}$ , указывает на существование значительного квадрупольного момента на ядрах двухвалентного железа. Поскольку искажения кубической симметрии кристаллов FeO не наблюдается, можно считать, что наличие квадрупольного момента связано с локальными искажениями структуры вследствие существования вакансий. В закиси состава  $Fe_{0,915}O$  при неупорядоченном размещении вакансий 66% ионов железа из 12 ближайших соседних атомов металла имеют по крайней мере одну вакансию.

#### ЗАКИСЬ ЖЕЛЕЗА КАК ТВЕРДЫЙ РАСТВОР

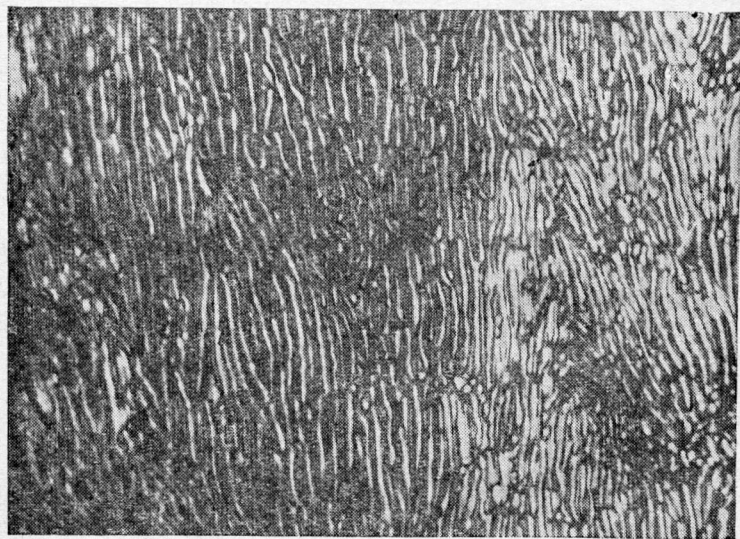
Область гомогенности закиси железа на диаграмме равновесия системы железо — кислород вблизи состава FeO можно рассматривать как твердый раствор, который при 570 °С распадается по эвтектоидной реакции. Это предположение подтверждается результатами исследования микроструктуры в закиси железа в процессе различных видов термообработки.

При нагревании образцов закиси, бедных железом, при температурах выше 570 °С на границах зерен и вдоль дислокаций появляется осадок магнетита (фиг. 21). Это так называемый проэвтектоидный магнетит.

При нагревании ниже 570 °С появляется целый ряд структур, сходных с теми, которые возникают при распаде аустенита. Железо и магнетит образуют чередующиеся слои, подобные тонким пластинам феррита и цемента, образующих перлит: вблизи температуры распада



Ф и г. 21. Осаждение проэвтектоидного магнетита вдоль границ зерен закиси железа [6].  $\times 2000$ .



Ф и г. 22. Грубая перлитная структура, полученная при  $540^{\circ}\text{C}$  [6].  $\times 2000$ .

(между 570 и 540 °С) структура становится более грубой (фиг. 22). При температуре от 540 до 450 °С образуется хорошо разрешенная перлитная структура, причем пластинчатые выделения становятся тем тоньше, чем ниже температура (фиг. 23). При температуре от 450 до 300 °С структура разрешена менее четко и образуются сrostки зерен (фиг. 24). Ниже 300 °С происходят особые явления, которые обсуждаются ниже.

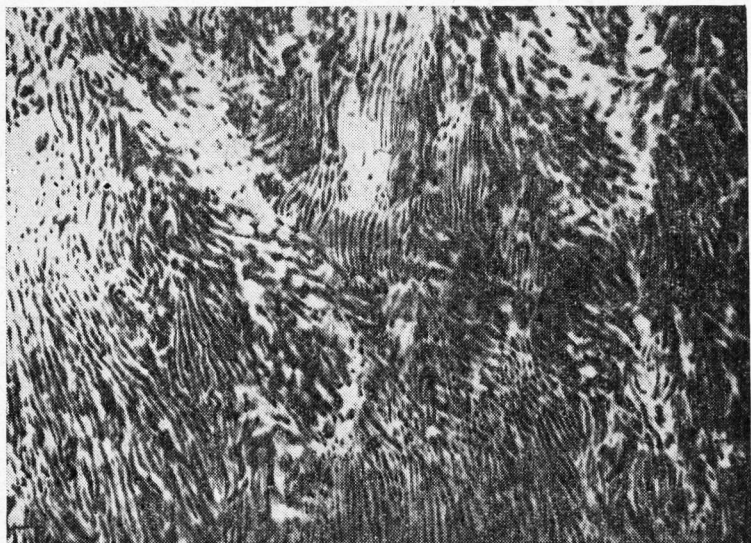
Аналогия наблюдаемых явлений с распадом аустенита выражается не только в морфологии получаемых продуктов, но также и в кинетике реакции распада. Кривые, показывающие изменение степени превращения закиси железа в зависимости от времени и температуры, имеют характерную S-образную форму (фиг. 25).

Например, при быстром закаливании в воду обнаруживаются новые явления, сопровождающиеся появлением на рентгенограммах более или менее четких дополнительных отражений. Микроструктура таких образцов напоминает мартенсит. Подобные структуры возникают только в богатых кислородом образцах, далеких от стехиометрии.

На рентгенограммах образцов, богатых железом, имеются отражения, характерные только для структуры типа NaCl. Дополнительные отражения на рентгенограммах образцов, богатых кислородом, соответствуют кубической ячейке, параметр которой в 2,6 раза больше параметра ячейки NaCl. По-видимому, в этом случае возникает новая несовершенная структура с частично упорядоченным расположением вакансий. Обозначим ее P'.

В результате повторной термообработки таких образцов между 150 и 300 °С происходит быстрый распад, предшествующий появлению магнетита и железа. При таком распаде образуются богатые вакансиями области, структура которых соответствует упорядоченной структуре P'. Эти области разделены между собой слоями, обогащенными железом, состав которых близок к стехиометрическому. Закись железа, богатая кислородом, с очень большим параметром является метастабильной.

Электронно-микроскопическое исследование позволило выявить в этом образце существование микрострукту-

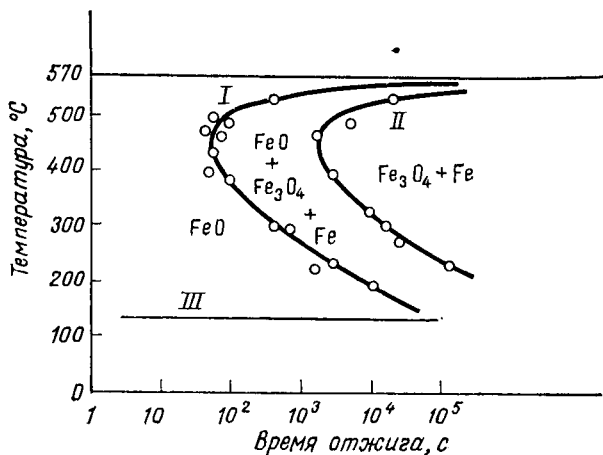


Ф и г. 23. Более тонкая перлитная структура, полученная при 510 °С [6].  $\times 2000$ .



Ф и г. 24. Неразрешенная перлитная структура, полученная при 420 °С [6].  $\times 2000$ .

ры, которая представляет собой трехмерный мотив пересекающихся тонких пластинок, параллельных плоскостям  $[1\ 0\ 0]$  кристаллической решетки (фиг. 26). Темные пластинки соответствуют областям, обогащенным вакансиями. В процессе термообработки пластинки утолщаются (фиг. 27). На рентгенограммах образование этой микроструктуры отмечается появлением двух типов дополни-

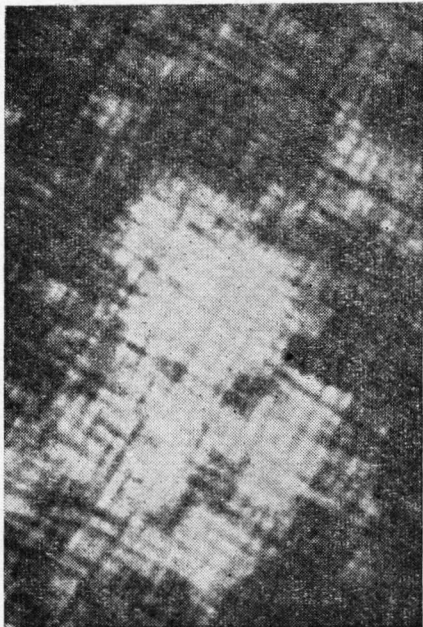


Ф и г. 25. Изменение фазового состава окиси железа, богатой кислородом, в процессе распада в зависимости от времени и температуры.

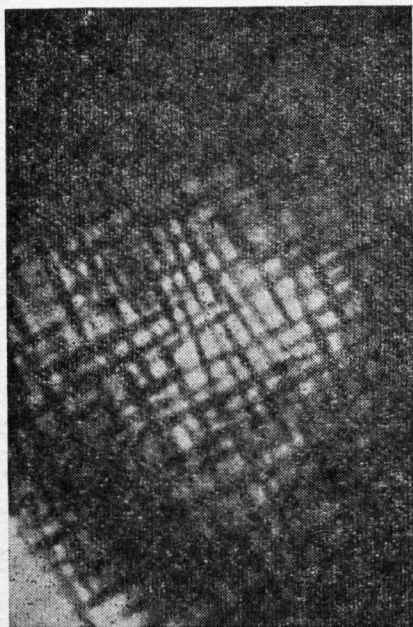
I — начало разложения; II — конец разложения; III — появление новых структур в закаленных образцах.

тельных пятен: сверхструктурных пятен, соответствующих порядку вакансий в  $P'$ , и сателлитов, обусловленных ближним порядком в положении пластинок  $P'$ . Если принять, что пластинки расположены периодически во всех трех направлениях  $[1\ 0\ 0]$ , то можно определить их средний размер, исходя из смещения сателлитов около пятен  $h\ 0\ 0$ . Он изменяется в пределах 100—500 Å. Сохранение общей кубической симметрии кристалла, вероятно, связано с тем, что уменьшение расстояния между атомными плоскостями для богатого вакансиями домена  $P'$  компенсируется увеличением соответствующего расстояния в





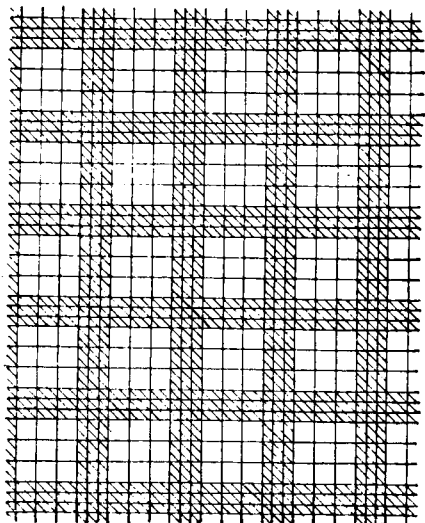
Ф и г. 26. Микроструктура закиси железа после повторного выдерживания при 300 °С в течение 5 мин [10].  
× 60 000.



Ф и г. 27. Микроструктура закиси железа после повторного выдерживания при 300 °С в течение 20 мин [10].  
× 60 000.

прослойках закаленной фазы с большим содержанием железа (фиг. 28).

В процессе повторного отжига возникают другие структуры. Но, видимо, только структура  $P'$ , полученная непосредственно закалкой в воду, предшествует распаду при высокой температуре.

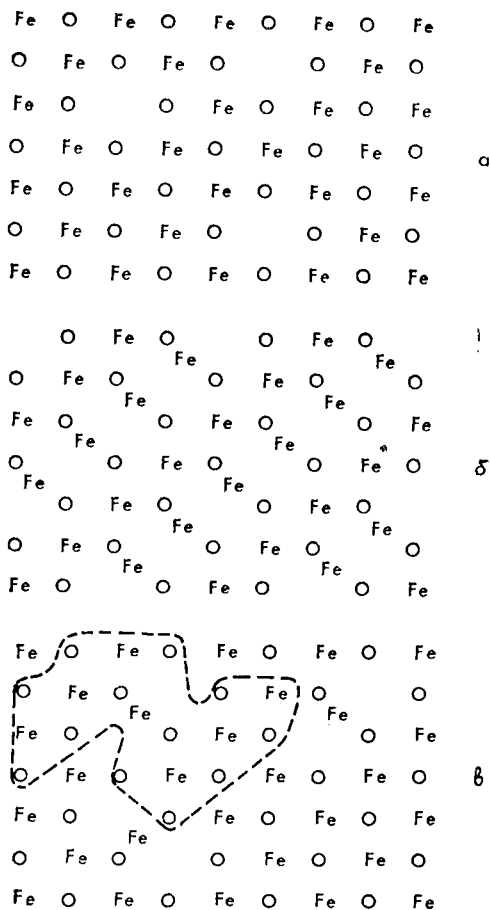


Ф и г. 28. Схема расположения атомных плоскостей при образовании когерентно связанных блоков закиси железа различного состава [10].

Образование микроструктур подобного рода при распаде закиси железа во многом напоминает подобные процессы при распаде сплавов металлов. И это служит определенным основанием для рассмотрения нестехиометрической фазы как твердого раствора.

#### СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О НЕСТЕХИОМЕТРИИ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА

Предположение об упорядоченном расположении дефектов в закиси железа с большим содержанием вакансий при температуре выше  $570^{\circ}\text{C}$  в дальнейшем было подтверждено экспериментально с помощью микроструктурного и рентгеноструктурного анализов образцов закиси



Ф и г. 29. Схема структуры, предложенной для  $\text{FeO}$ , с неупорядоченным распределением вакансий (а); схема структуры  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (б); микродомен  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\text{FeO}$  (в) (по Роту).

железа, закаленных от высоких температур. Затем методом рентгеноструктурного анализа при высоких температурах были получены прямые доказательства образования сверхструктуры  $P'$ .

Согласно первоначальной модели, в кристалле закиси железа имеется порядок в расположении вакансий, при котором катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в октаэдрических узлах решетки (сверхструктура типа  $\text{Fe}_4\text{O}_5$ ).

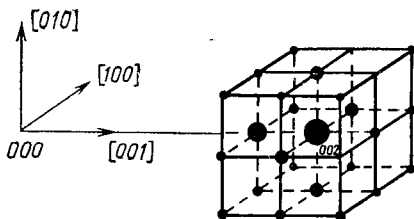
Нейтроннографическое исследование закиси железа показало, что часть ионов  $\text{Fe}^{3+}$  находится в тетраэдрических узлах. Электростатическое взаимодействие в кристалле оказывается минимальным, если каждая вакансия будет находиться вблизи двух катионов, расположенных в тетраэдрических положениях. В результате происходит объединение дефектов. В общем это уже первая стадия, ведущая к образованию магнетита (один ион  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрическом положении, ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом положении). Такая гипотеза находит подтверждение в том, что между закисью железа ( $a = 8,54 \text{ \AA}$  для  $\text{Fe}_{70}\text{O}_{32}$ ) и магнетитом ( $a = 8,39 \text{ \AA}$  для  $\text{Fe}_{24}\text{O}_{32}$ ) существуют условия, благоприятствующие эпитаكсии. Таким образом, в закиси железа вблизи дефектов катионы образуют как бы островки магнетитовой структуры (фиг. 29).

При рентгеноструктурном исследовании образцов с высоким содержанием фазы  $P'$  не наблюдалось появления дифракционных максимумов в местах, соответствующих положению рефлексов магнетита. В связи с этим можно сделать вывод, что если периодически распределенные комплексы  $\square - \text{Fe}^{3+}$  существуют, то характер периодичности в комплексе иной, чем в магнетите.

Детальный анализ расположения пятен сверхструктуры на рентгенограммах (фиг. 30) позволяет определить среднюю периодичность распределения комплексов дефектов как величину, кратную параметру ячейки типа  $\text{NaCl}$ . Наиболее удовлетворительный результат был получен при трехкратном увеличении параметра исходной ячейки.

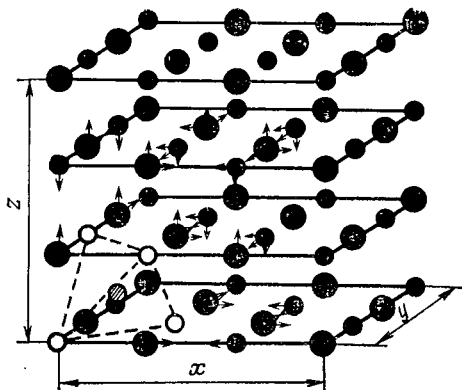
Далее необходимо было уточнить количество элементов, образующих комплексы при сохранении кубической симметрии структуры. Результаты для  $\text{Fe}_{0,902}\text{O}$  можно удовлетворительно интерпретировать в предположении, что образуются тринадцать вакансий в октаэдрических узлах и четыре иона  $\text{Fe}^{3+}$  занимают тетраэдрические положения. Порядок размещения других ионов, сопряженных с комплексом, вероятно, обусловлен характером электростати-

ческого взаимодействия. Кратчайшими межатомными расстояниями в комплексе являются расстояния от катиона в центре кислородного тетраэдра до четырех ближайших к



Фиг. 30. Пятна сверхструктуры, наблюдаемые вокруг основного отражения 002 (размер пятен соответствует их интенсивности) [11].

нему ионов кислорода (один ион кислорода на расстоянии  $1,87 \text{ \AA}$  и три остальных на расстоянии  $1,94 \text{ \AA}$ ). В октаэдрах расстояния равны  $2,02\text{--}2,31 \text{ \AA}$  (в магнетите  $2,06 \text{ \AA}$ ).



Фиг. 31. Элемент структуры закиси железа нестехиометрического состава [11].

○ октаэдрические вакансии; заштрихованный кружок — один из четырех ионов железа, связанный в комплекс дефектов; ↑ составляющие перемещения ионов железа, окружающих комплекс; ● кислород; ● октаэдрические ионы Fe.

Все координационные полиэдры несколько деформированы. Соответствующий вариант структуры изображен на фиг. 31.

Заканчивая обсуждение структуры закиси железа, следует отметить, что при исследовании этого соеди-

нения были апробированы в полной мере самые различные концепции нестехиометрии, существовавшие в течение последних 40 лет:

модель с неупорядоченными вакансиями;

модель с упорядоченными вакансиями, расположение которых соответствует минимуму электростатической энергии; все катионы в этой модели размещены в октаэдрических положениях;

модель с комплексами дефектов, образующими микродомены структуры  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрах);

модель с комплексами дефектов, образующими микродомены, богатые кислородом, но по составу и структуре отличающимися от  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

## Глава 4

### ОТ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ К НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ ФАЗАМ

В предыдущей главе было показано, как сложная модель нестехиометрии была построена на основании модели простого соединения определенного состава.

В этой главе мы также будем исходить из очень простого понятия, которое ранее рассматривалось как диаметрально противоположное понятию соединения определенного состава. Речь идет о неупорядоченном твердом растворе. Следует отметить, что результаты, полученные в процессе совершенствования методов исследования, повлекли за собой и эволюцию представлений исследователей. Исходная простая модель твердого раствора была преобразована в более сложную модель, которая, впрочем, аналогична модели, предложенной для закиси железа.

Рассмотрим в качестве примера твердые растворы на основе двуокиси циркония. Сначала остановимся на нестехиометрии чистой двуокиси циркония, а затем перейдем к так называемой стабилизированной двуокиси циркония. После этого мы выясним роль дальнего порядка и обсудим явление образования микродоменов.

#### НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ЧИСТОЙ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ

В этом разделе обсуждается вопрос, вызвавший многочисленные споры. Большинство авторов высказывали мнение, что соединение  $ZrO_2$  имеет область гомогенности только со стороны, богатой цирконием. Причина нестехиометрии связывалась с наличием кислородных вакансий. Некоторые авторы указывали, что максимальное отклонение от стехиометрии соответствует температуре  $1900^\circ C$ , при которой состав приближается к  $ZrO_{1,75}$ , тогда

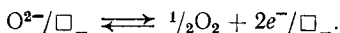
как при 700 °С он соответствует  $ZrO_{1,90}$ . Формула  $ZrO_{2-\delta}$  ( $\delta \approx 0,1$ ), по-видимому, справедлива при 1000 °С.

Существование и размеры области гомогенности, богатой кислородом ( $ZrO_{2+\delta}$ ), установлены менее точно.

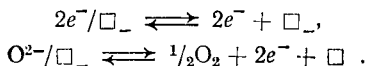
В обоих случаях основной проблемой является установление типа преобладающих дефектов. Эту задачу можно решить с помощью измерения электропроводности.

Носителями зарядов служат ионы, электроны  $e$  и положительно заряженные дырки  $p$ . В процессе электропроводности участвуют все три компонента. При 1000 °С подвижность ионов пренебрежимо мала, и электропроводность обусловлена преимущественно электронами и положительными дырками.

Образование кислородных дефектов ( $ZrO_{2-\delta}$ ) происходит в соответствии с реакцией



Комплекс (пустой анионный узел + 2 электрона) будет диссоциировать по схеме

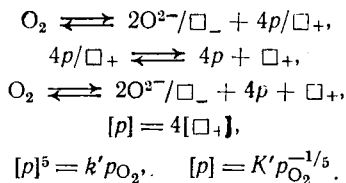


Применяя закон действующих масс и учитывая, что  $[e^{-}] = 2 [\square_{-}]$ , получаем

$$[e^{-}]^3 = kp_{O_2}^{-1/2},$$

$$[e^{-}] = Kp_{O_2}^{-1/6}.$$

Образование дефектов циркония ( $ZrO_{2+\delta}$ ) связано со следующими реакциями:



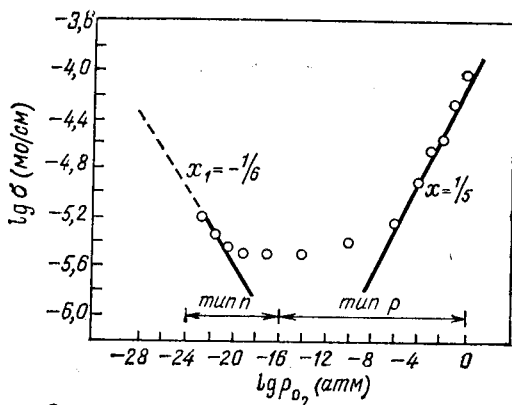
Электронная проводимость может быть представлена выражением

$$\sigma = A [e^{-}] + B [p^{+}],$$



где  $A$  и  $B$  — функции подвижностей электронов и дырок.

При измерениях проводимости и чисел переноса было установлено наличие минимума электропроводности



Ф и г. 32. Изменение электропроводности моноклинной двуокиси циркония (спеченная  $ZrO_2$ ) при  $990^\circ C$  в зависимости от давления кислорода [8].

$$\sigma \sim p_{O_2}^x$$

(фиг. 32) при давлении кислорода  $10^{-16}$  атм и температуре  $1000^\circ C$ . При более высоких давлениях кислорода двуокись циркония становится полупроводником  $p$ -типа, при

Таблица 4

$p_{O_2}$ , атм	$ZrO_{2+\delta}$	$\sigma = K p_{O_2}^x$	Пресобладающий дефект
$10^{-16} < p_{O_2}$	$0 < \delta < 0,06$	$x = \frac{1}{5}$ Полупроводник $p$ -типа	Полностью ионизированные вакансии циркония
$p_{O_2} \approx 10^{-16}$	$\delta \approx 0$	$n = p$	Близость к стехиометрии
$p_{O_2} < 10^{-16}$	$-0,1 < \delta < 0$	$x = -\frac{1}{6}$ Полупроводник $n$ -типа	Полностью ионизированные вакансии кислорода

меньших давлениях — полупроводником *n*-типа (табл. 4). Минимум электропроводности при давлении  $10^{-16}$  атм соответствует составу соединения, наиболее близкому к стехиометрическому. Это будет справедливо в том случае, если предположить, что электроны и дырки имеют одинаковые подвижности. Впрочем, такое предположение вполне обоснованно и было неоднократно подтверждено для различных соединений.

#### НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ

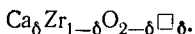
Двуокись циркония обладает удивительным сочетанием свойств, что и обуславливает большой интерес к ней как высокоэффективному конструкционному материалу относительно низкой стоимости. Это соединение имеет очень высокую температуру плавления и является превосходным огнеупорным материалом. Оно устойчиво к действию восстановительной газовой атмосферы, многих металлов, оснований, кислот и солей при высоких температурах. Двуокись циркония, вероятно, была бы самым важным огнеупорным материалом, если бы при высоких температурах она не претерпевала полиморфных превращений. Моноклинная модификация  $ZrO_2$ , устойчивая при обыкновенной температуре, при  $1100^\circ C$  превращается в тетрагональную, которая при температуре около  $2300^\circ C$  переходит в кубическую. Последний переход не мешает практическому применению двуокиси циркония. В то же время переход моноклинной структуры в тетрагональную сопровождается резким изменением объема, вследствие чего происходит разрушение изделий из двуокиси циркония. Это явление препятствует использованию двуокиси циркония в качестве конструкционного материала. Чтобы обеспечить возможность применения двуокиси циркония, одну из ее полиморфных модификаций необходимо сделать стабильной во всем интервале температур. Наиболее пригодна для этой цели кубическая модификация, которую можно стабилизировать вплоть до низких температур, вводя в  $ZrO_2$  добавки различных окисей.

Как показывают результаты многочисленных работ, кубическая модификация стабилизируется окисями двух- и трехвалентных катионов достаточно электроположитель-

ных металлов. Наилучшими стабилизаторами являются окиси кальция, магния, двухвалентного марганца и полторные окиси лантаноидов.

**Природа твердого раствора.** Выводы о природе твердого раствора были сделаны на основании определения параметра его кристаллической решетки и плотности. Рассмотрим две гипотезы, согласно которым в твердом растворе образуются анионные вакансии или избыточные ионы металла занимают межузельные положения.

Из сравнения вычисленных и измеренных плотностей следует, что преобладающим, если не единственным, типом дефектов являются анионные вакансии. В соответствии с этим можно написать формулу дефектного твердого раствора в системе  $ZrO_2 - CaO$ , отражающую наличие вакансий в анионной подрешетке:



Однако не все экспериментальные факты можно объяснить на основе только этого механизма. Сравнение измеренных и вычисленных плотностей проводилось для образцов твердого раствора различного состава, закаленных от разных температур (фиг. 33).

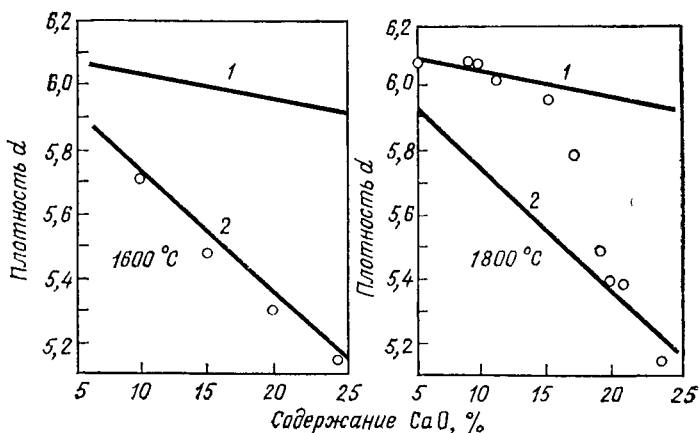
Кривая зависимости измеренной плотности от состава для образцов, закаленных от  $1600^{\circ}C$ , проходит почти параллельно кривой плотности, рассчитанной в соответствии с гипотезой об образовании анионных вакансий.

Для образцов, закаленных от  $1800^{\circ}C$ , аналогичные кривые зависимости совпадают только при высоких концентрациях окиси кальция, а при низких ее концентрациях кривые расходятся.

Можно предложить также второй механизм нестехиометрии, согласно которому происходит замещение одного иона циркония двумя ионами кальция. Число катионов в этом случае увеличивается, и приходится допустить, что некоторые катионы (вероятно, цирконий) занимают межузельные положения. В соответствии с этой гипотезой можно рассчитать кривую изменения плотности в зависимости от состава. Для образцов с низким содержанием окиси кальция, закаленных от  $1800^{\circ}C$ , наблюдается совпадение расчетной и экспериментальной кривых.

Таким образом, мы сталкиваемся с исключительно важным явлением: *преобладающий тип дефектов может изменяться в зависимости от состава фазы и внешних условий* (например, температуры).

Однако в других экспериментах это явление не было подтверждено, поэтому оно является до некоторой степени спорным. В экспериментах, проведенных с твердым



Ф и г. 33. Сравнение измеренных и вычисленных плотностей твердых растворов  $ZrO_2 - CaO$  [9].

1 — кривая, вычисленная в предположении наличия межузельного катиона; 2 — кривая, вычисленная в предположении существования кислородной вакансии; экспериментальные данные для образцов, закаленных от 1600 и 1800 °С.

раствором, содержащим 14,2%  $CaO$ , не было выявлено заметных различий между образцами, закаленными от 1900 и 1400 °С. В обоих случаях нестехиометрия примерно на 20% (табл. 5) обусловлена механизмом, по которому избыточные ионы металла занимают межузельные положения.

Если считать, что в твердых растворах преобладающим типом дефектов являются анионные вакансии, то реализуется тот же механизм нарушения стехиометрии, что и в случае чистой двуокиси циркония. Однако равновесная концентрация вакансий при давлении кислорода 1 атм значительно меньше числа вакансий, возникающих при

Таблица 5

	Закалка от 1900 °С	Отжиг при 1400 °С
Состав, мол. %	14,2	14,2
Плотность при 30 °С	5,6750	5,6780
Поправка на пористость	5,6847	5,6877
Параметр при 26 °С, Å	5,1277	5,1285
Поправки при 30 °С, Å	5,1279	5,1287
Молекулярный вес (одна кристаллическая ячейка)	461,71	462,17
Соотношение межузельных катионов $\text{Ca}_{0,568} \cdot \text{Zr}_{3,432} \text{Ca}_i 0,043 \text{Zr}_i 0,263 \text{O}_8$	0,197	0,211
Соотношение анионных вакансий $\text{Ca}_{0,568}$ $\text{Zr}_{3,432} \text{O}_{7,432} \square_{0,568}$	0,803	0,789

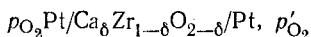
замещении части ионов циркония ионами кальция. Электропроводность твердых растворов в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$  не зависит от давления кислорода. Установлено, что максимальная электропроводность соответствует составу, содержащему около 15 мол. % окиси кальция. Ниже мы еще вернемся к интерпретации этого явления.

Измерения диффузии ионов кислорода были проведены с помощью метода изотопного обмена. Ионная проводимость  $\sigma_i$  связана с коэффициентом диффузии соотношением Нернста — Эйнштейна

$$\sigma_i = DnZ^2 \frac{e^2}{kT},$$

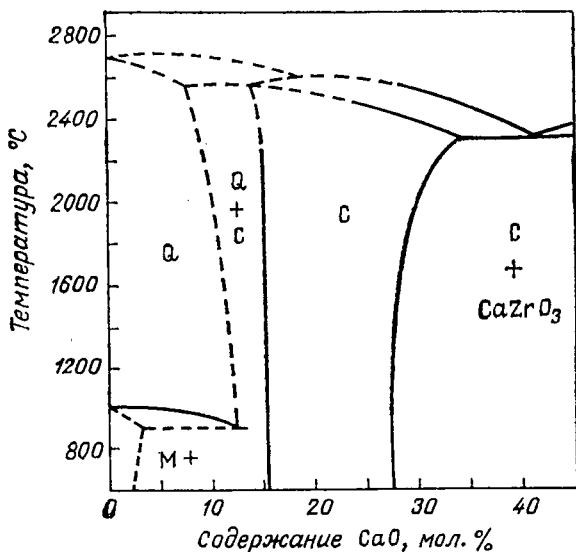
где  $n$  — число анионных узлов в единице объема;  $Z$  — заряд иона;  $e$  — заряд электрона;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура, К.

Результаты измерения э. д. с. ячейки



и тот факт, что электропроводность твердых растворов подчиняется уравнению Нернста — Эйнштейна, показывают, что между 1 и  $10^{-25}$  атм при 1000 °С электропроводность почти полностью имеет ионную природу, а на элект-

тронную проводимость приходится менее 0,5%. Только при давлении ниже  $10^{-25}$  атм вклад электронной проводимости становится заметным, и начинает проявляться влияние давления кислорода.



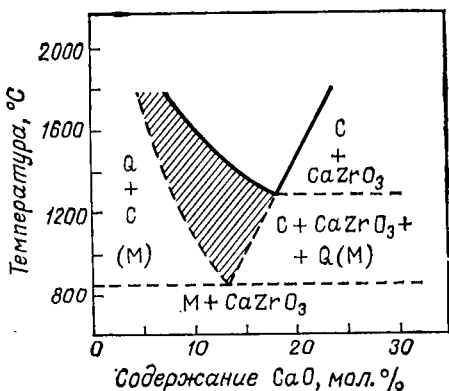
Ф и г. 34. Первая диаграмма равновесия, предложенная для системы  $ZrO_2 - CaO$ , в которой установлена область существования кубического твердого раствора [1].

С — кубическая фаза; Q — тетрагональная фаза; М — моноклинная фаза.

Следовательно, один и тот же тип дефектов в зависимости от его происхождения может оказывать различное влияние на свойства материалов: в чистой двуокиси циркония кислородные вакансии создают электронную проводимость, в стабилизированной двуокиси циркония — ионную проводимость.

**Границы твердого раствора.** Рассмотрим область гомогенности твердого раствора  $ZrO_2 - CaO$ , важного в практическом отношении. Этот вопрос явился предметом широкого обсуждения. Впервые область гомогенности была определена Дювезом и др. [1] (фиг. 34). По результатам этой работы величина области гомогенности до 2000 °С

практически не зависит от температуры и соответствует 15—27 мол. % CaO. Выше 2000 °C область гомогенности расширяется, достигая при 2300 °C 30 мол. % CaO. Позднее Дитцель и Таубер [2] предложили другую диаграмму состояния, на которой положение области гомогенности твердого раствора стабилизированной двуокиси циркония отличается от предыдущего (фиг. 35). С одной стороны, область гомогенности простирается значительно даль-

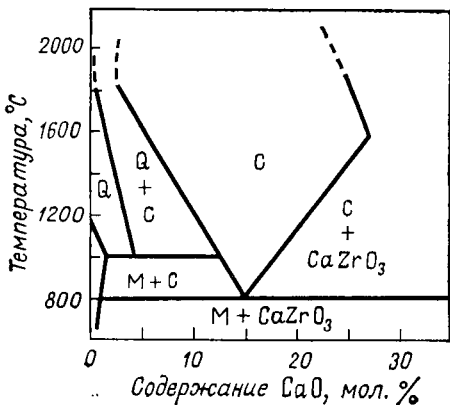


Фиг. 35. Область твердого раствора  $ZrO_2 - CaO$  [2].

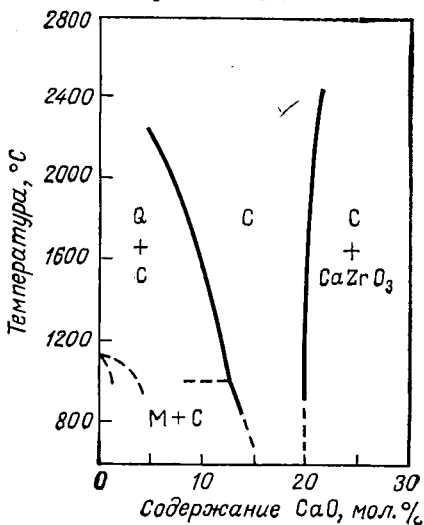
Заштрихованная область соответствует наблюдаемым (вероятно, неравновесным) состояниям.

ше в сторону чистой двуокиси циркония и соответствует следующему содержанию CaO: 18 мол. % при 1400 °C, 10 % при 1600 °C и 7 % при 1800 °C. Со стороны, богатой CaO, граница области гомогенности становится почти вертикальной, но соответствует меньшему содержанию CaO: 20 мол. % при 1400 °C и 22 мол. % при 1800 °C. В соответствии с этой диаграммой при низких температурах твердый раствор распадается по эвтектоидной реакции.

Сильная зависимость положения границы твердого раствора со стороны, богатой двуокисью циркония, от температуры была подтверждена Штокером [3], который наблюдал выпадение двуокиси циркония при охлаждении твердого раствора. Рой [9] уточнил положение эвтектоидной точки (800 °C, ~15 мол. % CaO) и показал, что область гомогенности при высокой температуре простирается поч-



Ф и г. 36. Другой вариант области гомогенности твердого раствора  $ZrO_2 - CaO$  [9].

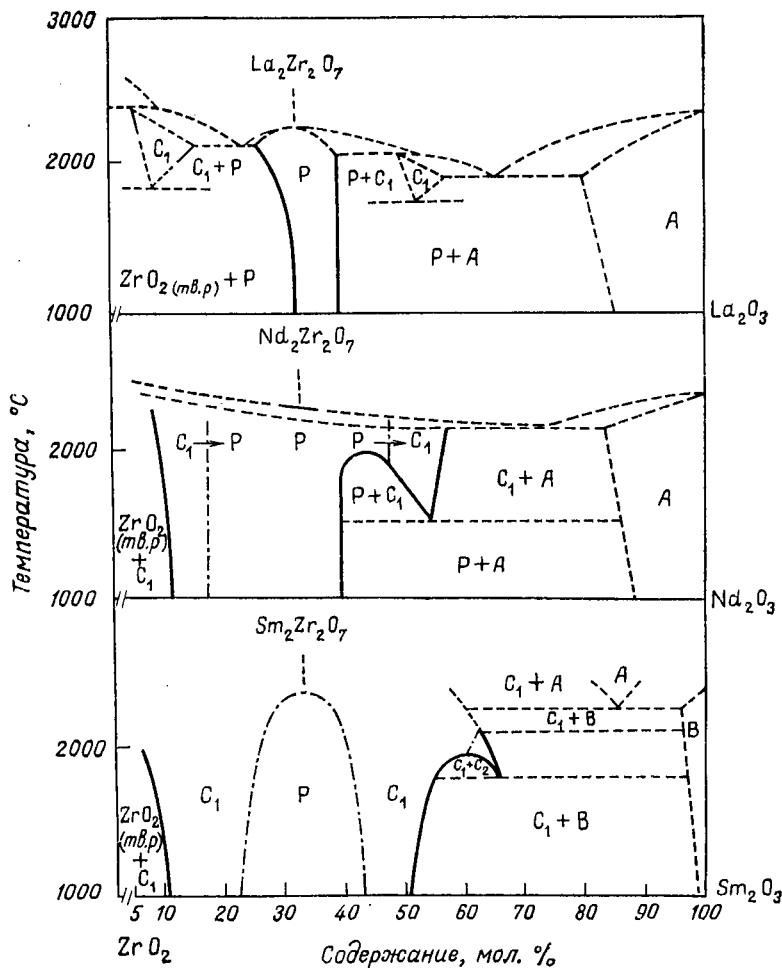


Ф и г. 37. Уточненный вариант положения области гомогенности твердого раствора  $ZrO_2 - CaO$  [15].

ти до чистой двуокиси циркония (фиг. 36). Согласно его данным, граница области гомогенности со стороны, богатой окисью кальция, соответствует 28 мол. %  $CaO$ .

На последнем варианте диаграммы состояния, построенном Мишелем и др. [15] (фиг. 37), граница области го-

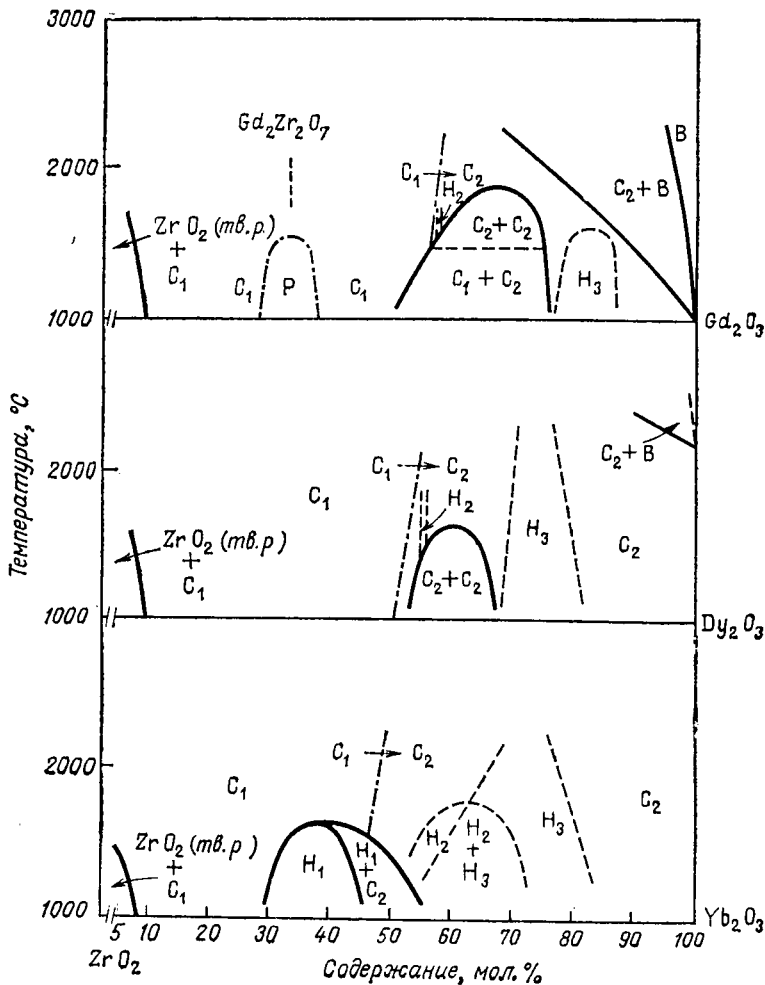




Ф и г. 38. Диаграммы равно  
 $C_1$  — твердый раствор типа  $CaF_2$ ;  $C_2$  — твердый раствор типа  $Tl_2O_3$ ;  $A$ ,  $B$  —  
 $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  — другие

могенности со стороны, богатой окисью кальция, является почти вертикальной вблизи 20 мол. %  $CaO$ .

Приведенные данные показывают, насколько трудно получить экспериментально точные значения границ об-



веса систем  $ZrO_2 - Ln_2O_3$  [4].

твердые растворы  $Ln_2O_3$  типа оксидов лантанондов А и В; Р — фаза пироклора; промежуточные фазы.

ласти гомогенности. В данном случае это обусловлено в большей степени неравновесным состоянием образцов, чем неточностью методик эксперимента.

Несколько меньшие трудности встретились при исследовании

довании диаграмм состояния систем на основе двуокиси циркония и окисей лантаноидов. На большинстве диаграмм, начиная с диаграммы для неодима, имеется широкая область твердого раствора, граница которого соответствует  $\sim 50$  мол. %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (фиг. 38). Единственное исключение составляет диаграмма системы  $\text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ ; два твердых раствора существуют в узкой области концентраций только при высокой температуре.

#### ОБРАЗОВАНИЕ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{ZrO}_2 - \text{Ln}_2\text{O}_3$

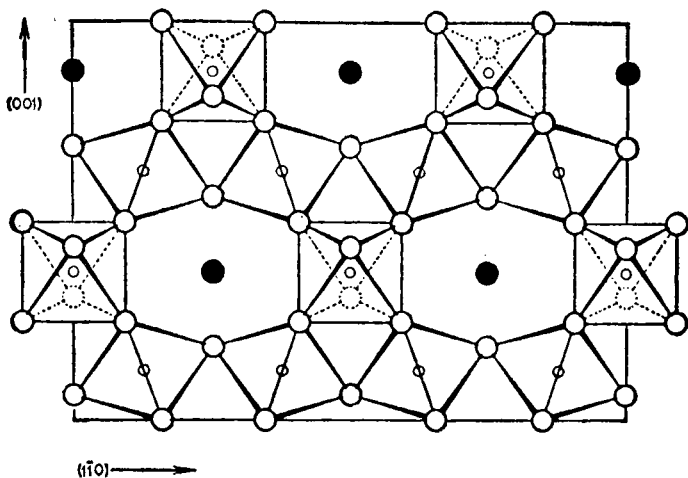
**Обратимый переход неупорядоченного состояния в упорядоченное.** Рассмотрим в качестве примера систему  $\text{ZrO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ . Измерения плотности свидетельствуют о существовании фазы с анионными вакансиями общей формулы  $\text{Gd}_\delta\text{Zr}_{1-\delta}\text{O}_{2-\delta/2} \square_{\delta/2}$ , которая при  $2000^\circ\text{C}$  соответствует 7—50 мол. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Этот твердый раствор является неупорядоченным при высокой температуре.

В результате термической обработки при более низкой температуре ( $1400^\circ\text{C}$ ) появляется новая фаза, содержащая 33 мол. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , т. е.  $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$  (или  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), со структурой типа пирохлора.

Пирохлор — минерал  $\text{NaCaNbTaO}_6\text{F}$  со структурной формулой  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , где А — ионы Na и Ca, а В — ионы Nb и Ta. Пирохлор имеет кубическую гранцентрированную решетку (пространственная группа  $Fd3m$ ). Эта структура устойчива при соотношении ионных радиусов  $r_A/r_B \geq 1,2$ .

Структура пирохлора является производной от структуры флюорита. При переходе последней в структуру пирохлора из узлов анионной решетки удаляется один из каждых восьми ионов кислорода, а остальные ионы кислорода несколько смещаются из своих идеальных положений. Большие ионы А координированы восьмью ионами кислорода, которые окружают их по вершинам искаженного куба. Ионы В располагаются внутри кислородных кубов, две вершины которых, находящиеся на концах пространственной диагонали, остаются свободными (координационное число 6). Структура пирохлора представляет собой трехмерный каркас из искаженных октаэдров  $\text{BO}_6$  (фиг. 39), связанных своими вершинами.

Переход от структуры флюорита к структуре пирохлора сопровождается появлением на рентгенограммах сверхструктурных линий, соответствующих установлению порядка в расположении катионов и искажению кислородных полиэдров.



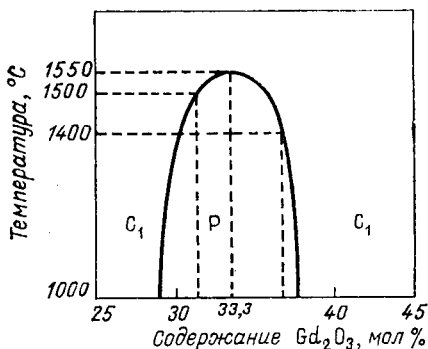
Фиг. 39. Проекция структуры пирохлора  $A_2B_2O_7$  на плоскость  $(110)$ .

○ B; ● A; ○ O.

Температура перехода равна  $1550^\circ\text{C}$ . Ниже  $1550^\circ\text{C}$  устойчива фаза со структурой пирохлора  $Gd_2Zr_2O_7$ , выше  $1550^\circ\text{C}$  — неупорядоченный твердый раствор со структурой флюорита состава  $(Gd_2Zr_2)(O_7\Box)$ , или  $Me_4X_8$ , где  $Me = (Gd + Zr)/2$ ,  $X = (7O + \Box)/8$ . Температура перехода порядок — беспорядок понижается по обе стороны от состава  $Gd_2Zr_2O_7$  (фиг. 40). Так, для фазы состава 31 мол. %  $Gd_2O_3$  переход наблюдается при температуре  $1500^\circ\text{C}$ , а для фазы состава 37,5 мол. %  $Gd_2O_3$  — при  $1400^\circ\text{C}$ . Максимальную температуру перехода имеет фаза стехиометрического состава. Для большинства систем, в которых происходят подобные превращения, характерна куполообразная форма упорядоченной области.

Наличие упорядоченных структур состава 33 мол.%  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  наблюдается и в других твердых растворах, образованных окисями лантаноидов с двуокисью циркония (фиг. 38). Температура перехода тем выше, чем больше ионный радиус лантаноида. Например, в случае соединения  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  превращение происходит при  $2400^\circ\text{C}$ .

Если лантаноид имеет небольшой ионный радиус, то температура перехода будет настолько низкой, что обра-



Ф и г. 40. Изменение температуры перехода порядок — беспорядок фазы пироклора  $\text{PGd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  в зависимости от состава [4].

$C_1$  — неупорядоченная фаза типа  $\text{CaF}_2$ .

зования упорядоченной фазы не происходит (этот случай наблюдается в системах на основе окисей лантаноидов, следующих за диспрозием).

Наоборот, если ионный радиус лантаноида слишком велик, то температура превращения оказывается выше температуры солидуса, и структура пироклора сохраняет устойчивость до температуры плавления. Именно это наблюдается в системах  $\text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ . Но при отклонении от стехиометрического состава температура перехода порядок — беспорядок понижается, и превращение снова становится возможным, как, например, в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ . Вдали от стехиометрического состава существует неупорядоченная фаза типа флюорита. Следует отметить, что в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$  непрерывный переход от структуры флюорита к структуре пироклора отсутствует. В этом случае  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  приобретает черты классического соединения, плавящегося конгруэнтно.

Проследим последовательность изменения свойств фа-

зы типа пирохлора в зависимости от ионного радиуса лантаноида:

а. Соединение определенного состава плавится без разложения ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ).

б. Упорядоченная фаза, устойчивая до температуры плавления, по мере отклонения от стехиометрического состава непрерывно переходит в фазу с неупорядоченной структурой (система  $\text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ )<sup>1)</sup>.

в. Соединение, имеющее при низкой температуре упорядоченную структуру, при высокой температуре переходит в твердый раствор с неупорядоченной структурой (системы  $\text{ZrO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ ).

г. Твердый раствор, неупорядоченный при всех температурах (система  $\text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ ).

Исследование соединений  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  подтверждает геометрическое правило устойчивости структуры пирохлора. Отношение  $R = r_{\text{A}^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}}$  намного превышает значение 1, 2, и все соединения имеют структуру пирохлора, устойчивую до начала плавления (соединения  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  не обладают структурой пирохлора).

**Определение границ областей гомогенности.** Химики долгое время пытались теоретически определить границы областей гомогенности нестехиометрических фаз. Однако эту задачу трудно решить из-за влияния многочисленных факторов: химических особенностей ионов (например, зависимости областей гомогенности  $\text{FeO}$  и  $\text{NiO}$  от значений третьего потенциала ионизации  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ ), концентрации электронов, с которой мы встретимся при изучении интерметаллических фаз, и размерных характеристик ионов.

Наконец, величина области гомогенности зависит, как уже отмечалось в гл. 2, от устойчивости смежных фаз.

Определить заранее область гомогенности можно только в том случае, когда один из факторов резко преобладает над остальными, которыми в первом приближении можно пренебречь. Для соединений типа пирохлора основным является размерный фактор.

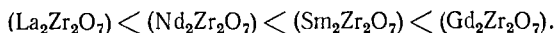
---

<sup>1)</sup> В этом случае фаза пирохлора имеет некоторую область гомогенности. Ее переход к неупорядоченной флюоритной фазе совершается через двухфазную область. - Прим. ред.

Нестехиометрия пирохлорных фаз возникает, с одной стороны, при замещении части  $x$  ионов  $Zr^{4+}$   $x$  ионами  $Ln^{3+}$  (при этом образуется  $x/2$  дополнительных вакансий в анионной подрешетке  $Ln_{2+x}Zr_{2-x}O_{7-x/2}\square_{1+x/2}$ ) и, с другой стороны, при замещении части  $x$  ионов  $Ln^{3+}$   $x$  ионами  $Zr^{4+}$  (при этом число вакансий в анионной подрешетке  $Ln_{2-x}Zr_{2+x}O_{7+x/2}\square_{1-x/2}$  уменьшается на  $x/2$ ). В общем виде можно записать  $Ln_{2\pm x}Zr_{2\mp x}O_{7\mp x/2}\square_{1\pm x/2}$ .

Величину области гомогенности определяют следующие факторы:

а. Возможность замещения в стехиометрическом соединении одних ионов другими, причем замещение происходит тем легче, чем ближе радиусы этих ионов. Таким образом, в соединении  $A_2Zr_2O_7$  область гомогенности будет тем больше, чем ближе ионный радиус  $r_{A^{3+}}$  к  $r_{Zr^{4+}}$ . Для различных рассматриваемых фаз область гомогенности должна уменьшаться в ряду



б. Соблюдение условия устойчивости структуры пирохлора, т. е. отношение значений ионных радиусов  $R = r_{A^{3+}}/r_{B^{4+}}$  должно быть больше 1,2.

При замещении части  $x$  ионов  $Ln^{3+}$  ионами  $Zr^{4+}$  в нестехиометрическом соединении происходит изменение размеров ионов в двух катионных узлах решетки:

	Узлы А	Узлы В
Стехиометрическое соединение	$Ln_2$	$Zr_2$
Соединение, богатое лантаном	$Ln_2$	$Zr_{2-x}Ln_x$
Соединение, богатое цирконием	$Ln_{2-x}Zr_x$	$Zr_2$

Допустим, что в нестехиометрической фазе радиус  $r_{Me}$  или  $r'_{Me}$  ионов, расположенных в определенном узле, равен среднему радиусу этих ионов:

$$r_{Me} = r_{Zr_{2-x}Ln_x} = \frac{1}{2} [(2-x)r_{Zr} + xr_{Ln}],$$

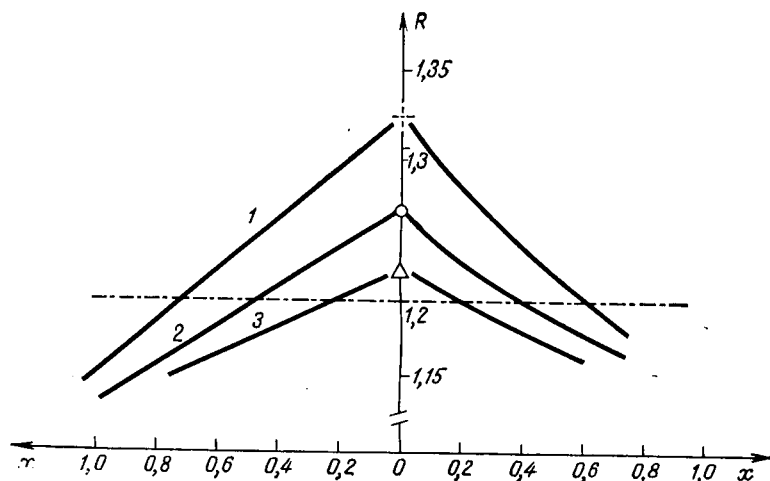
$$r'_{Me} = r_{Ln_{2-x}Zr_x} = \frac{1}{2} [(2-x)r_{Ln} + xr_{Zr}].$$

Отношение  $R = r_A/r_B$  будет максимальным для стехиометрического состава  $R_s = r_{Ln^{3+}}/r_{Zr^{4+}}$ , уменьшаясь по обе стороны от него. Предельному значению  $R_l = 1,2$  соответствуют два граничных значения  $x_l$  и  $x'_l$  (фиг. 41):

$$R_l = \frac{r_{Ln}}{r_{Me}} = \frac{2r_{Ln}}{(2-x_l)r_{Zr} + x_lr_{Ln}} = 1,2,$$

$$R_l = \frac{r_{Me'}}{r_{Zr}} = \frac{(2-x'_l)r_{Ln} + x'_lr_{Zr}}{2r_{Zr}} = 1,2.$$

Результаты приведены в табл. 6.



Фиг. 41. Определение размеров областей гомогенности фаз со структурой пирохлора систем  $ZrO_2 - Nd_2O_3$  (1),  $ZrO_2 - Sm_2O_3$  (2) и  $ZrO_2 - Gd_2O_3$  (3).

Для систем  $ZrO_2 - Ln_2O_3$ , за исключением системы  $ZrO_2 - La_2O_3$ , существует хорошее совпадение между вычисленными границами и границами, определенными из опыта. По-видимому, это связано не с нарушением правила устойчивости, а со слишком большим различием в размерах ионов La и Zr (отношение ионных радиусов  $r_{La^{3+}}/r_{Zr^{4+}} = 1,46$ ).

Подобное явление наблюдается также в системах  $TiO_2 - Ln_2O_3$ .



Таблица 6

Система	$x_l$	$x'_l$	Границы области гомогенности	
			вычислено	измерено
$ZrO_2 - La_2O_3$	0,9	1,14	12,1—56,8	25—40
$ZrO_2 - Nd_2O_3$	0,6	0,72	19,1—48,1	18—48
$ZrO_2 - Sm_2O_3$	0,39	0,47	23,6—42,5	23,5—43
$ZrO_2 - Gd_2O_3$	0,20	0,22	28,7—37,9	29,5—37,5

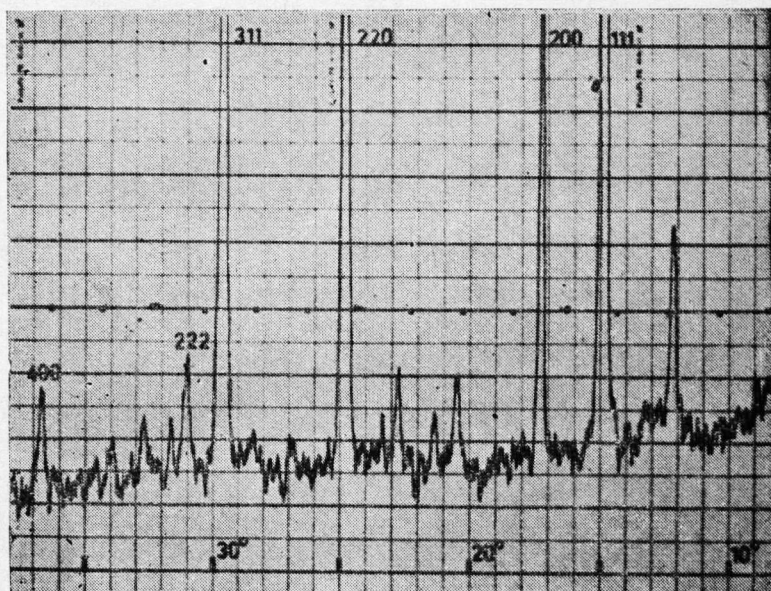
#### ОБРАЗОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ МИКРОДОМЕНОВ

При исследовании двуокиси циркония, стабилизированной окисью кальция, были отмечены явления, которые нельзя было объяснить на основе традиционных представлений. Некоторые авторы высказали предположение о существовании в твердом растворе стабилизированной двуокиси циркония упорядоченных областей. Основой для таких предположений явился факт образования упорядоченных фаз в системах  $ZrO_2 - Ln_2O_3$ . Были предприняты попытки экспериментально обнаружить упорядоченные состояния в системах  $ZrO_2 - MeO$  (особенно в системах с окисями магния и кальция), но они не увенчались успехом. Однако физические и механические свойства этих промышленно важных материалов совершенно отчетливо указывали на их структурную неоднородность. За первыми неудачными работами последовал цикл новых исследований, в которых использовались многочисленные методы физико-химического анализа.

**Рентгеноструктурный и нейтронографический анализы.** Первая упорядоченная фаза (состав 80 мол. %  $ZrO_2$  — 20 мол. %  $CaO$ ) была получена в результате длительного сжигания при 1000 °С (фиг. 42).

Линии сверхструктуры были обнаружены на нейтронограммах образцов с содержанием 10 и 19 мол. %  $CaO$ , отожженных при 1000 °С (фиг. 43). Следует отметить, что для появления линий сверхструктуры образцы необходимо отжигать при указанной температуре около 2000 ч.

Тщательное изучение упорядоченных фаз показало, что в их структуре катионы занимают идеальные положения в узлах флюоритной решетки, тогда как кислородные

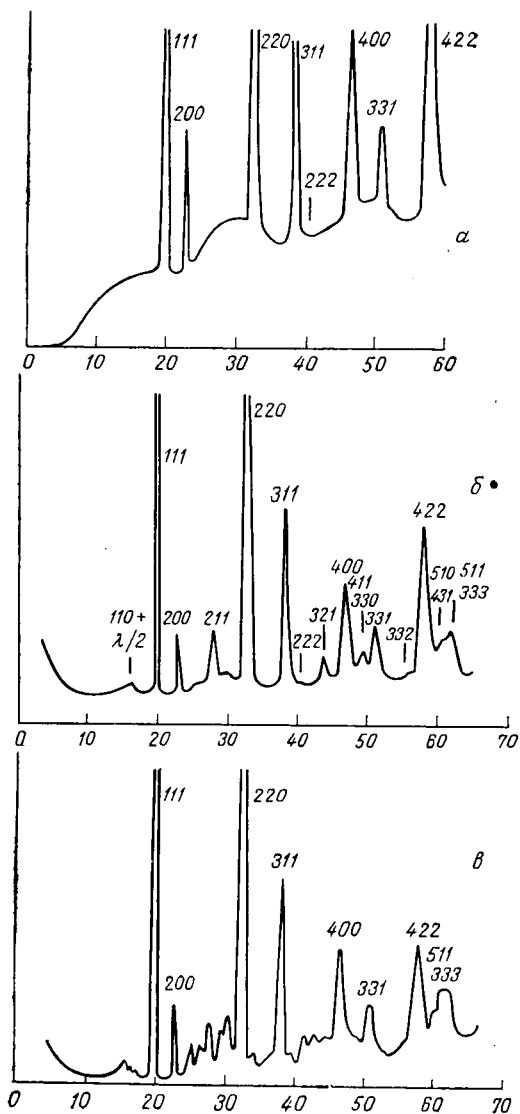


Ф и г. 42. Сверхструктурные линии на нейтронограмме твердого раствора  $ZrO_2 - CaO$  вблизи состава  $CaZr_4O_9$  (индексированы только основные линии) [15].

полиэдры вокруг катионов очень сильно деформированы (табл. 7).

Таблица 7

Расстояния Zr—O, Å		
Неупорядоченная фаза	Упорядоченная фаза	
2,22 ± 0,29	2,07	2,28
	2,07	2,28
	2,17	2,39
	2,17	2,39
	2,23	



Ф и г. 43. Нейтронограммы неупорядоченного твердого раствора  $ZrO_2 - CaO$  (а), твердого раствора 90%  $ZrO_2 - 10\% CaO$  после отжига в течение 2200 ч при  $1010^\circ C$  (б) и твердого раствора 81%  $ZrO_2 - 19\% CaO$  после отжига в течение 2200 ч при  $1010^\circ C$  (в) [14].

Можно предположить, что самые большие расстояния будут в координационном полиэдре вокруг атома кальция. При рентгеноструктурном исследовании монокристаллов наблюдалось очень слабое аномальное рассеяние. И хотя определенная упорядоченная ячейка не была выявлена, все эти результаты говорят о том, что точечные дефекты распределены в рассматриваемых материалах не случайным образом.

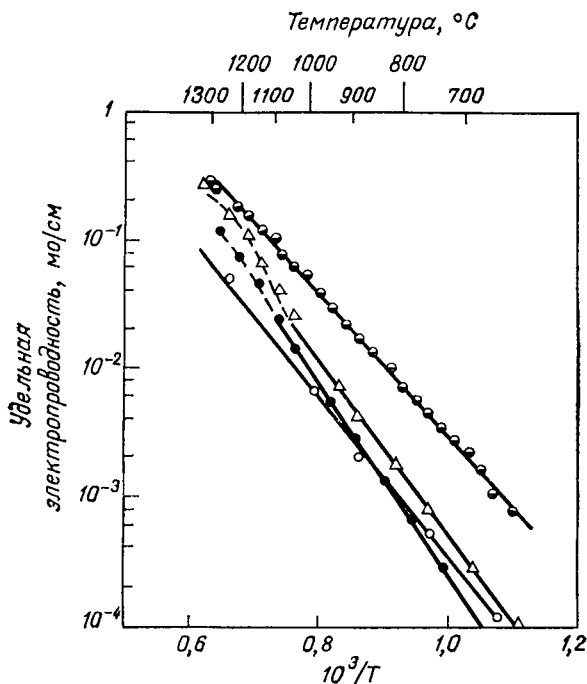
**Наблюдения, сделанные с помощью электронного микроскопа.** Исследование с помощью электронного микроскопа позволило установить появление очень тонкого осадка на отожженных монокристаллах, по структуре отличного от исходной матрицы. При нагревании электронным пучком осадок исчезает, что, видимо, связано с возвращением структуры в неупорядоченное состояние.

**Электропроводность.** В связи с нетривиальными электрофизическими свойствами обсуждаемых материалов неоднократно изучалась их электропроводность на постоянном и на переменном токе.

Электропроводность окисей слагается из ионной и электронной составляющих. В твердых растворах  $ZrO_2$ — $CaO$  концентрация кислородных вакансий определяется составом и практически не зависит от давления кислорода. Ионная составляющая проводимости также не зависит от давления кислорода, а электронной составляющей в первом приближении можно пренебречь.

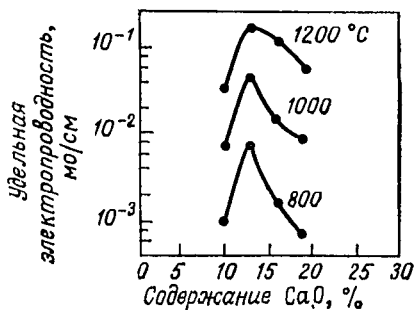
Кривая зависимости логарифма проводимости от обратной величины абсолютной температуры подчиняется линейному закону, и слабые отклонения от него появляются только при содержании 16 и 19% окиси кальция (фиг. 44). Энергия активации составляет 1,26 эВ (29,1 ккал/моль).

Изменение электропроводности в зависимости от состава при различных температурах (1000, 1200, 1400 °C) проводилось как на поликристаллических, так и на монокристалльных образцах (фиг. 45). Согласно данным всех авторов, максимальная электропроводность отвечает составу  $\sim 14$  мол. %  $CaO$ . Аналогичный максимум характе-



Ф и г. 44. Изменение электропроводности твердых растворов  $ZrO_2 - CaO$ , содержащих 10, 13, 16 и 19%  $CaO$ , в зависимости от температуры.

$T$  — температура, К; содержание  $CaO$ , %:  $\circ$  10;  $\ominus$  13;  $\Delta$  16;  $\bullet$  19.

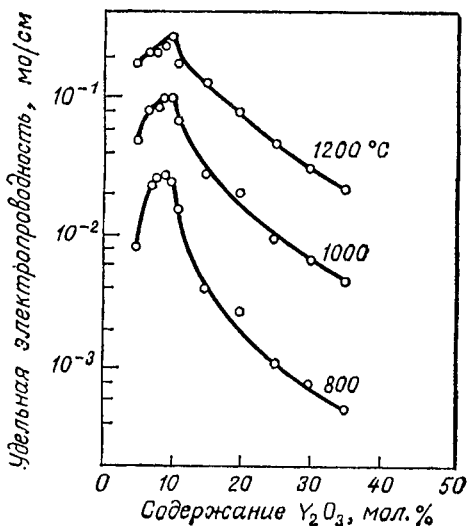


Ф и г. 45. Изменение электропроводности твердых растворов  $ZrO_2 - CaO$  в зависимости от состава [7].

рен для двуокиси циркония, стабилизированной другими добавками (фиг. 46).

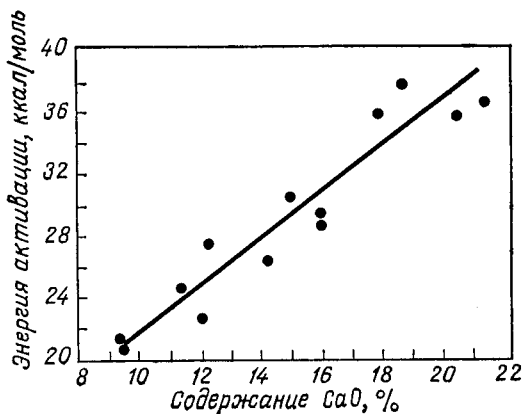
Энергия активации также изменяется в зависимости от состава: с увеличением концентрации окиси кальция она возрастает от 22 до 37 ккал/моль (фиг. 47).

В результате отжига при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$  электропроводность образцов уменьшается. Независимо от

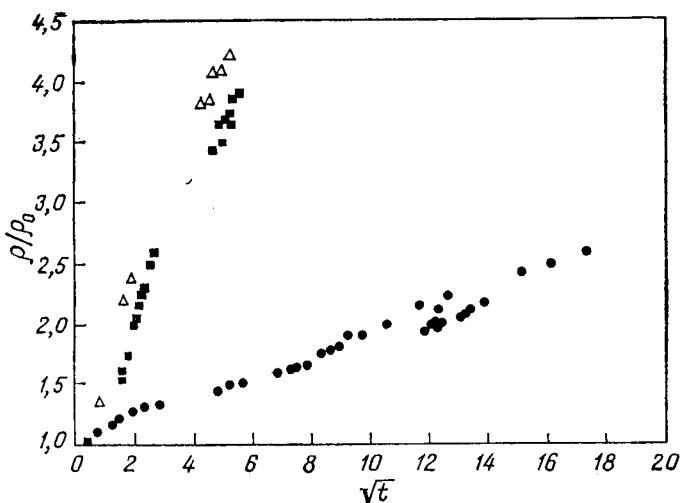


Ф и г. 46. Изменение электропроводности твердых растворов  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  в зависимости от состава [7].

температуры отжига сопротивление увеличивается пропорционально корню квадратному из продолжительности отжига (фиг. 48). Видимо, здесь немалую роль играют процессы диффузии. Увеличение сопротивления может быть очень значительным — при продолжительном старении на порядок. Однако механизм проводимости остается в основном анионным. Измерения э. д. с. показывают, что энергия активации перемещения анионов мало изменяется. Так, при увеличении сопротивления в 5 раз энергия активации возрастает всего на 2 ккал/моль.



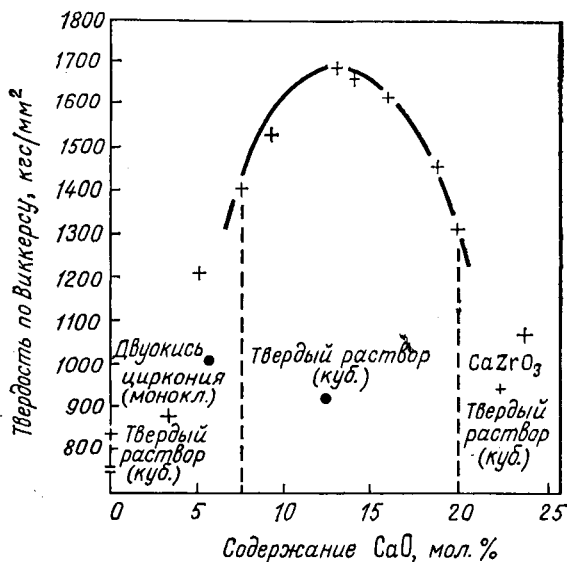
Ф и г. 47. Изменение энергии активации электропроводности в системе  $ZrO_2 - CaO$  в зависимости от состава.



Ф и г. 48. Изменение электросопротивления образцов твердых растворов  $ZrO_2 - CaO$  различного состава в процессе отжига при низкой температуре [14].

● 19% CaO, 1110 °C; ■ 14,2% CaO, 995 °C; Δ 13% CaO, 1000 °C.

**Механические свойства.** Изучение механических свойств окисей не дало больших результатов, что связано с необходимостью проведения исследований только на монокристаллах. Полученные результаты можно сформулировать следующим образом (фиг. 49):



Ф и г. 49. Изменение микротвердости твердых растворов  $ZrO_2-CaO$  в зависимости от состава [15].

1. Твердость твердых растворов  $ZrO_2-CaO$  ( $1750 \text{ кгс/мм}^2$ ) значительно выше твердости чистой двуокиси циркония ( $750 \text{ кгс/мм}^2$ ).

2. Микротвердость изменяется в зависимости от состава: она проходит через максимум при содержании окиси кальция, близком к 13%.

3. Во время отжига образцов при температуре  $\sim 1100^\circ\text{C}$  в материале наблюдаются изменения, связанные, видимо, со структурными превращениями, обнаруживаемыми другими методами.

**Заключение.** Совокупность полученных результатов свидетельствует о явлениях упорядочения структуры, происходящих в твердых растворах.



Наиболее важны для интерпретации этих представлений некоторые результаты электрических измерений:

- а) необычно высокая подвижность кислорода;
- б) максимум ионной проводимости вблизи 14 мол. % CaO;
- в) изменение энергии активации в зависимости от состава;
- г) уменьшение проводимости во время старения без изменения энергии активации.

Проводимость твердого раствора  $Zr_{1-x}Ca_x O_{2-x}$  выражается уравнением

$$\sigma = \Lambda(x) e^{-E/RT}.$$

Энергия активации связана с составом соотношением

$$E = E_0(1 + \varphi x),$$

где  $E_0 = 6640$  кал/моль·град,  $\varphi = 22,9$ . Увеличение  $E$  в зависимости от  $x$ , вероятно, обусловлено большими размерами иона кальция.

Зависимость проводимости от температуры и состава можно описать с помощью двух уравнений, которые соответствуют двум различным моделям. Для объяснения существования максимума проводимости логично предположить, что предэкспоненциальный множитель и энергия активации изменяются в зависимости от состава в противоположных направлениях.

Согласно первой модели (I), взаимодействие дефектов приводит к их ассоциации. В этом случае предэкспоненциальный множитель в выражении электропроводности изменяется в зависимости от состава по закону  $x^n$ . В общем виде электропроводность может быть представлена выражением

$$\sigma = kx^n e^{-[E_0(1+\varphi x)/RT]},$$

где  $k = 1,74 \cdot 10^9$  мо/см;  $n = 7$  (соответствует подвижности ассоциированных дефектов).

Экспериментальные результаты очень хорошо согласуются с указанными значениями, что еще раз свидетельствует о весьма существенном влиянии состава на электропроводность.

Вторую модель (II) можно представить следующим уравнением:

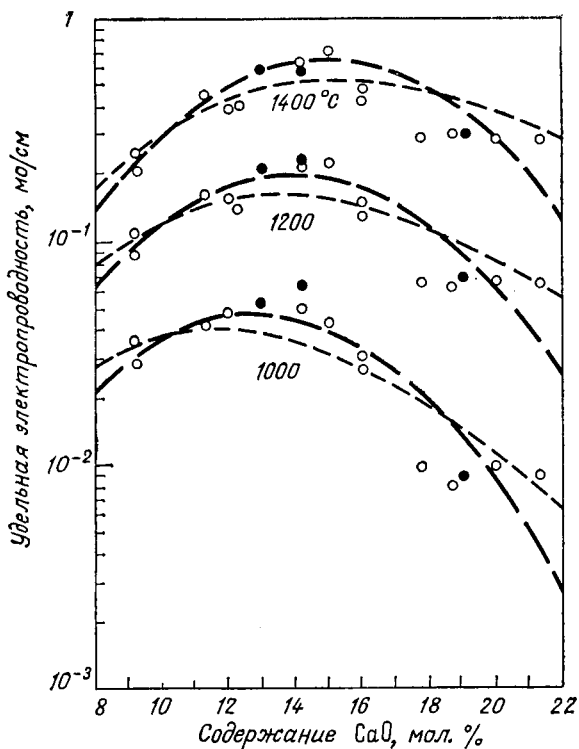
$$\sigma = k'e^{-m(0,23-x)^2} e^{-E_0(1+\varphi x)/RT}$$

где  $k' = 2,14 \cdot 10^4$  мо/см;  $m = 290$ .

В основе этой модели лежит предположение о существовании флуктуаций состава в неупорядоченной фазе, в соответствии с которым изменяется характер предэкспоненциального множителя. На основании данных рентгеноструктурного и электронографического анализов можно считать, что микронеоднородные по составу области кристалла (синтактические зоны) имеют родственные структуры, когерентно связаны между собой и находятся в слегка напряженном состоянии. Тогда в образцах должны происходить периодические изменения состава (спинодальное осаждение). Если принять, что состав флуктуирует по образцу с определенной периодичностью, то, согласно уравнению, максимум электропроводности отвечает составу  $x = 0,23$ . Этот состав располагается за пределами области кубической фазы.

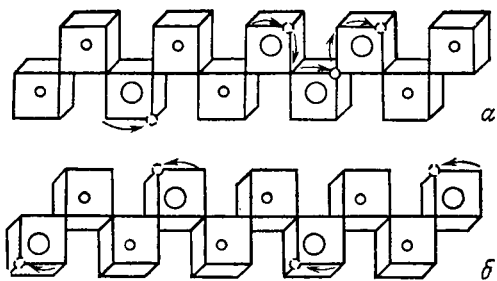
Сравнение экспериментальных результатов со значениями, вычисленными по моделям I и II, не позволяет сделать между ними однозначный выбор (фиг. 50).

Трудно объяснить более слабую электропроводность упорядоченных образцов по сравнению с неупорядоченными образцами. Вероятно, это связано с изменением механизма перемещения вакансий. По-видимому, анионные вакансии связаны с координационными полиэдрами ионов кальция (фиг. 51). В конечном счете подвижность вакансий обусловлена распределением в кристалле комплексов ( $\text{Ca}^{2+}$  — анионная вакансия). В упорядоченной структуре ионы кальция отделены друг от друга ионами циркония, что ведет к замедлению движения вакансий. Подобная интерпретация подтверждается тем, что кинетика старения твердых растворов, по-видимому, также лимитируется скоростью диффузии ионов кальция. Энергия активации при переходе от упорядоченных областей к неупорядоченным почти не изменяется и определяется только макросостоянием структуры в целом. Однако часть уравнения, представляющая активность, изменяется в процессе старения твер-



Ф и г. 50. Изменение электропроводности твердого раствора  $ZrO_2-CaO$  в зависимости от состава [14].

— — — модель I; - - - - модель II; ○ [экспериментальные данные для поликристаллических образцов; ● экспериментальные данные для монокристаллов.

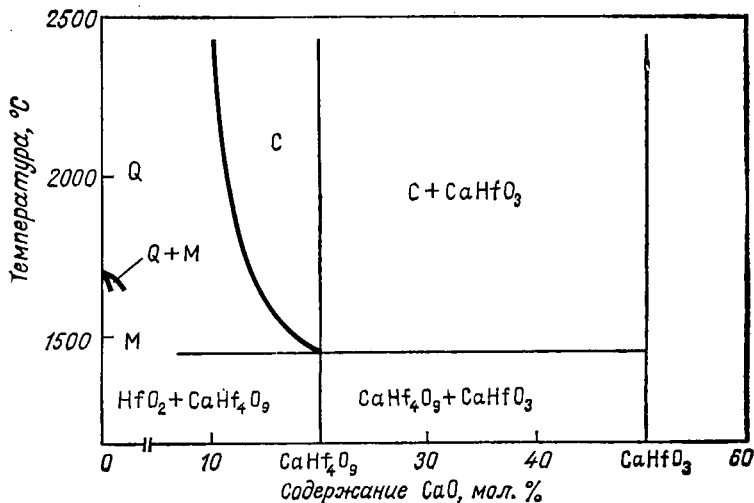


Ф и г. 51. Схематическая модель перемещения вакансий в неупорядоченных (а) и упорядоченных (б) твердых растворах  $ZrO_2-CaO$ .

○ Са; ○ Zr; штрихами обозначены кислородные вакансии.

дого раствора. Это отражает чувствительность подвижности к изменениям структуры.

**Замечание.** В химии твердого состояния часто возникают проблемы, которые для данной конкретной системы решить практически невозможно. Однако к правильным выводам можно прийти по аналогии с другими родственными системами. Трудности, встретившиеся при поиске упорядоченных фаз в системе  $ZrO_2 - CaO$ , побудили исследователей обратиться к родственной системе  $HfO_2 - CaO$ .



Ф и г. 52. Диаграмма равновесия системы  $HfO_2 - CaO$  [11].

С — кубический твердый раствор; Q — тетрагональный твердый раствор;  
M — моноклинный твердый раствор.

Двуокись гафния во многом аналогична двуокиси циркония. Она так же, как и  $ZrO_2$ , существует в трех полиморфных модификациях: моноклинной, устойчивой до 1700 °C, тетрагональной, устойчивой от 1700 до  $\sim 2600$  °C, и кубической. Кубическая модификация, как и в случае двуокиси циркония, может быть стабилизирована введением в нее других окисей, в частности окиси кальция.

Область гомогенности кубического твердого раствора в системе  $HfO_2 - CaO$  при 2000 °C простирается со стороны низких концентраций окиси кальция до 8 мол. %

(фиг. 52). Со стороны высоких концентраций окиси кальция область гомогенности ограничена 20 мол.% CaO, причем эта граница с температурой не меняется. Ниже 1450 °С для состава 20 мол.% CaO ( $\text{CaHf}_4\text{O}_9$ ) на рентгенограммах появляется исключительно отчетливая сверхструктура, что свидетельствует о существовании истинного соединения. При нагревании выше 1450 °С линии сверхструктуры исчезают, что соответствует переходу соединения в твердый раствор типа флюорита. Одновременно увеличивается протяженность области гомогенности.

В отличие от системы  $\text{ZrO}_2$  — CaO в системе  $\text{HfO}_2$  — CaO обнаружено определенное стехиометрическое соединение состава  $\text{CaHf}_4\text{O}_9$ .

Первоначальная модель, по которой стабилизированная  $\text{ZrO}_2$  представляет собой неупорядоченный твердый раствор, постепенно претерпела существенные изменения. Были сделаны предположения об упорядоченных областях и образовании фаз определенного состава. В настоящее время считается, что структура стабилизированной двуокиси циркония построена из набора упорядоченных областей определенного состава. Однако при этом возникает вопрос, можно ли кристаллы, содержащие такие микронеоднородные области, рассматривать как однофазные.

### ЯВЛЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИИ В ОКИСЯХ МЕТАЛЛОВ

#### Глава 5

#### НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ. БРОНЗЫ

Образование ряда нестехиометрических соединений можно описать как результат включения посторонних атомов, молекул или ионов в основную решетку. При таком подходе структура соединения делится как бы на две части: имеются основная решетка (решетка-хозяин), которая содержит определенное число пустот, и дополнительный элемент, занимающий эти пустоты (элемент-гость). Очевидно, что такая концепция применима к системам, в которых существует большое различие между связями, обеспечивающими устойчивость решетки-хозяина и удерживающими посторонние элементы в пустотах решетки. Примерами таких структур являются гидраты газов, клатраты гидрохинона, соединения включения графита и др. (гл. 13).

Рассмотрим реализацию механизма внедрения при образовании нестехиометрического соединения на примере так называемых бронз, представляющих собой двойные окиси общей формулы  $A_xVO_3$ .

Принятый для обозначения этих соединений термин «бронзы» указывает на их внешнее сходство с металлами. Бронзы имеют металлический блеск и интенсивную окраску, переходящую от желтой до черной. Для них характерна проводимость полупроводникового или металлического типа и исключительная устойчивость к действию не окисляющих кислот.

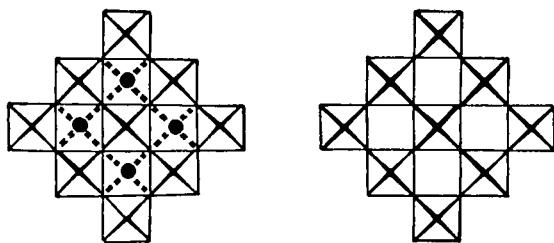
Бронзы представляют собой фазы переменного состава, структура и свойства которых зависят в основном от вида пустот, которые могут быть заняты посторонним элементом. Пустоты могут быть закрытыми (клеточного типа); неограниченно протяженными в одном направлении (тун-

нельного типа) и неограниченно протяженными в двух направлениях (слоистого типа).

Представление о бронзах тесно связано с понятием нестехиометрии. Действительно, элемент А, внедренный в решетку, в общем занимает только часть пустот. Коэффициент заполнения  $x$  может быть любым. В таких фазах понятие нестехиометрии относится к внедренному элементу и не затрагивает структуру решетки-хозяина, которую можно считать полностью завершенной.

#### СТРУКТУРА С ИЗОЛИРОВАННЫМИ ПУСТОТАМИ

Хорошим примером таких структур являются вольфрамовые бронзы  $A_xWO_3$ , где А — одновалентный металл (щелочной металл, медь, серебро, таллий). Наиболее важ-

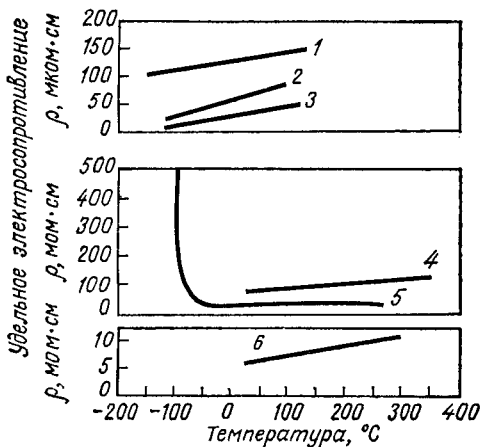


Ф и г. 53. Схема расположения кислородных октаэдров в структуре перовскита и в структуре  $ReO_3$ .

ные натриевые бронзы были открыты Вёлером в 1823 г. Структура их впервые была изучена Хэггом, который показал, что число атомов одновалентного металла  $x$  может изменяться непрерывно. Натриевые бронзы легко получить действием паров металлического натрия на окись  $WO_3$ .

Матричной решеткой является решетка окиси  $WO_3$  ( $x=0$ ). Окись вольфрама  $WO_3$  имеет структуру типа  $ReO_3$ , в которой вольфрам занимает октаэдрические положения. Внедряющиеся атомы натрия занимают вершины соответствующих кубов. Если последние заняты полностью ( $x = 1$ ), то образуется структура перовскита (фиг. 53). Следовательно, структуры вольфрамовых бронз являются про-

межуточными между структурами  $\text{ReO}_3$  и перовскита. Действительно, область существования вольфрамовых бронз кубической структуры простирается только от  $x = 0,26$  до  $x = 0,93$ .



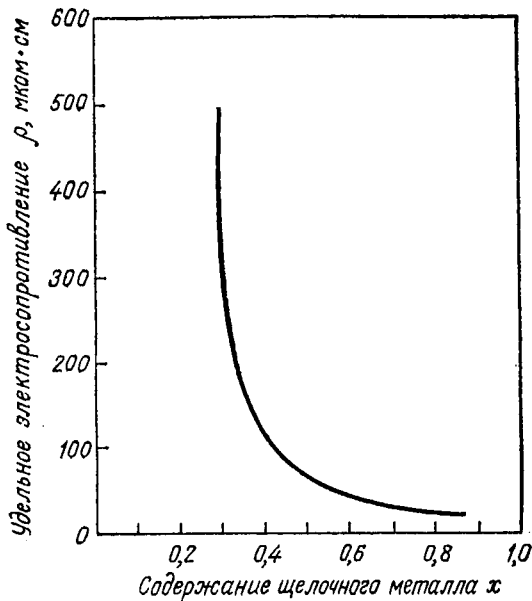
Ф и г. 54. Изменение электросопротивления некоторых вольфрамовых бронз в зависимости от температуры [1].

1 —  $\text{Li}_{0,38}\text{WO}_3$ ; 2 —  $\text{Rb}_{0,36}\text{WO}_3$ ; 3 —  $\text{K}_{0,4}\text{WO}_3$ ; 4 —  $\text{Ag}_{0,01}\text{WO}_3$ ; 5 —  $\text{Cu}_{0,094}\text{WO}_3$ ; 6 —  $\text{Tl}_{0,2}\text{WO}_3$ .

Существует ли порядок в распределении ионов натрия в узлах решетки? Небольшой размер элементарной ячейки, казалось бы, исключает эту возможность. Однако простая кубическая структура представляет собой только первое приближение. На основании данных рентгеноструктурного анализа можно сделать вывод, что подрешетка вольфрама является кубической, но ничего нельзя сказать о подрешетке легких элементов. Упорядоченное расположение ионов натрия было установлено при исследовании монокристалла бронзы состава  $\text{Na}_{0,75}\text{WO}_3$  методом дифракции электронов. Оказалось, что параметр истинной ячейки вдвое больше, а ионы натрия занимают шесть из восьми возможных позиций.



При температуре 200—300 °С бронзы претерпевают превращение, сопровождающееся резким изменением коэффициента линейного расширения. Аналогичное превращение происходит и в решетке-хозяине  $WO_3$ .

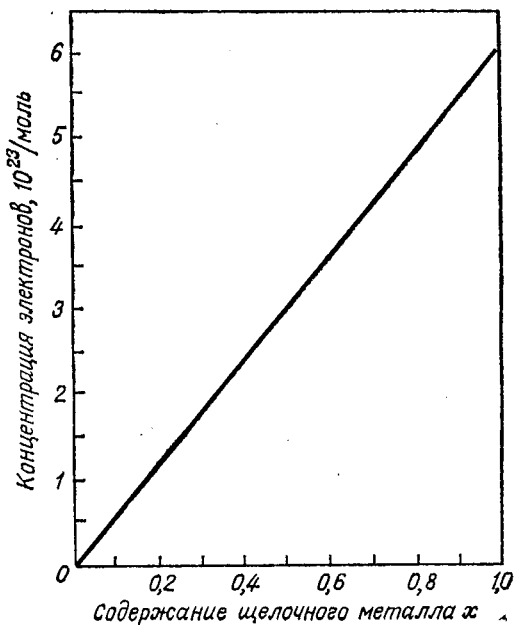


Ф и г. 55. Характер изменения электросопротивления вольфрамовых бронз  $Me_xWO_3$  при 300К в зависимости от содержания щелочного металла (по Шенксу, Сидлу и Даниэлсону).

**Физические свойства вольфрамовых бронз.** Большое число работ посвящено изучению электрического сопротивления бронз. Установлено, что независимо от состава сопротивление бронз при температуре от  $-150$  до  $300$  °С линейно возрастает (фиг. 54); при одной и той же температуре с увеличением содержания натрия сопротивление уменьшается (фиг. 55) (данные о наличии минимума, приводимые в ряде работ, не совсем убедительны); при высоких температурах электропроводность пропорциональна содержанию натрия. Очевидно, можно считать, что под:

вижность электронов не зависит от концентрации натрия, и электропроводность просто пропорциональна числу свободных электронов.

Определение плотности электронов с помощью эффекта Холла показало, что в области между  $x = 0,58$  и  $x = 0,90$  концентрация свободных электронов равна концентрации атомов натрия (фиг. 56).

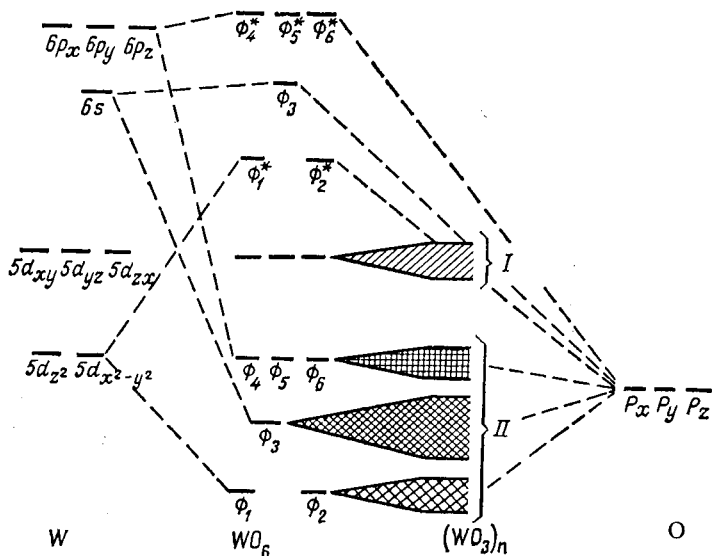


Ф и г. 56. Изменение концентрации свободных электронов в вольфрамовой бронзе  $Me_xWO_3$  в зависимости от содержания щелочного металла (по Шенксу, Сидлу и Даниэлсону).

Me — Li или Na.

При исследовании оптических свойств установлено, что в видимой области с увеличением  $x$  пик поглощения смещается в сторону коротких волн, и ширина пика при этом уменьшается. Цвет бронз изменяется от коричнево-черного (для  $x = 0,4 \div 0,6$ ) до красного ( $x = 0,6 \div 0,7$ ), оранжевого ( $x = 0,8$ ) и желтого ( $x = 0,9$ ).

**Зонная структура вольфрамовых бронз.** Зонную структуру можно установить, исходя из набора орбиталей  $WO_6$  (фиг. 57). Двенадцать молекулярных орбиталей можно построить на основе двух орбиталей  $5d$  ( $e_g$ ), одной  $6s$  и трех  $6p$ -орбиталей вольфрама, с одной стороны, и одной из трех  $p$ -орбиталей каждого из атомов кислорода, обра-



Ф и г. 57. Зонная структура  $WO_3$  (по Сиенко).

I — зона проводимости; II — валентная зона.

зующих октаэдр. Из шести связывающих орбиталей этой системы только три относятся к одной и той же кристаллической ячейке, так как каждый атом кислорода принадлежит одновременно двум ячейкам. Поскольку для построения молекулярных орбиталей используется только одна из  $p$ -орбиталей каждого атома кислорода, две остальные  $p$ -орбитали остаются атомными (12 на кислородный октаэдр). Из двенадцати орбиталей только шесть принадлежат одной ячейке. Таким образом, на одну ячейку приходится набор из девяти орбиталей — трех молекулярных и шести атомных, который может принять 18 электронов на ячейку. Для  $WO_3$  образуемая этим набором ор-

биталей валентная зона полностью занята. Зона проводимости в  $WO_3$  возникает в результате перекрывания  $t_{2g}$  орбиталей атомов вольфрама. Энергетический барьер между вершиной валентной зоны и нижней границей зоны проводимости составляет 2,5 эВ. Результат был получен на основании УФ-спектров. Зона проводимости в  $WO_3$  полностью свободна, и это соединение можно рассматривать как металл без электронов.

Введение металла А вносит примесный уровень в запрещенную полосу  $WO_3$  чуть ниже зоны проводимости или в самой этой зоне. Следовательно, зона проводимости будет заселена электронами металла А.

В рамках такой схемы находят свое объяснение результаты измерений сопротивления и эффекта Холла и становятся понятными оптические характеристики бронз. Действительно, в этой модели заполнение зоны проводимости зависит в основном от  $x$ . Чем выше содержание натрия, тем больше число заполненных уровней зоны проводимости. Энергетический барьер между верхней границей валентной зоны и первым пустым уровнем зоны проводимости будет увеличиваться с содержанием натрия. Пик поглощения в оптических спектрах по мере увеличения количества натрия также будет смещаться к коротким длинам волн. С другой стороны, ширина полосы поглощения зависит от плотности состояния в зоне проводимости, которая, очевидно, минимальна в основании зоны и увеличивается до максимума в центре. При малых значениях  $x$  в результате оптического возбуждения электроны переносятся в низ зоны проводимости, где плотность уровней мала. При данном возбуждении использованные уровни займут значительную ширину в энергетическом спектре. Если же  $x$  имеет большие значения, то нижняя часть зоны оказывается занятой, и уровень Ферми находится в области, где существует много энергетически близких уровней. Следовательно, при данном возбуждении использованные уровни займут узкую полосу в энергетическом спектре.

Натриевые бронзы ( $A=Na$ ) изучены лучше других и наиболее важны, но А может быть и другим одновалентным элементом. Свойства бронз мало зависят от природы внедряемого атома. Однако литиевые бронзы более чув-

ствительны к химическим воздействиям, что, возможно, связано с подвижностью атома лития. Области гомогенности медных и серебряных бронз более ограничены и очень удалены от  $x = 1$ .

Могут быть получены бронзы для двухвалентных (Ca, Ba, Cd), трехвалентных (Al, лантаноиды) и даже четырехвалентных (уран, торий) элементов. Влияние строения электронной оболочки прослеживается при сравнении степени заполнения пустот различными элементами. Степень окисления  $n$  и степень внедрения  $x$  связаны эмпирическим соотношением: для элементов с одинаковым ионным радиусом и аналогичной структурой произведение  $nx$  практически постоянно. Это правило особенно справедливо, если сравниваются значения  $x$ , соответствующие нижним границам областей гомогенности кубических фаз для соединений  $A_xWO_3$ , в которых элемент А имеет ионный радиус порядка 1 Å и его состояние окисления изменяется от 1 до 4 (табл. 8).

Таблица 8

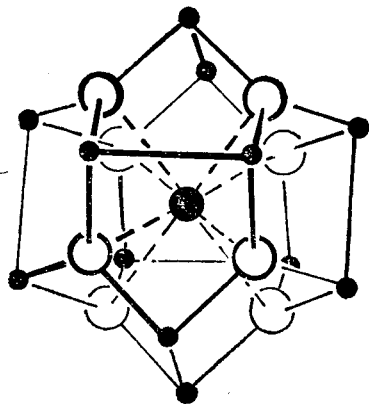
А в $A_xWO_3$	$r_A, \text{Å}$	Нижняя граница кубических фаз
Na	0,97	0,25
Cd	0,97	0,12
Gd	0,97	0,085
Th	1,02	0,067

Основные характеристики вольфрамовых бронз лития и натрия приведены в табл. 9.

Таблица 9

Бронза	Состав $x$	Параметр, Å	Электросопротивление и температурный коэффициент		
			для $x =$	$\rho, \text{ом}\cdot\text{см}$	$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$
$Li_xWO_3$	$0,31 < x < 0,57$	3,7	0,38	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
$Na_xWO_3$	$0,25 < x < 0,93$	3,8	0,49	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

**Другие типы бронз с изолированными пустотами.** В основе платиновых и палладиевых бронз общей формулы  $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$  лежит простая кубическая решетка типа  $\text{V}_3\text{O}_4$ . Ионы кислорода расположены по вершинам куба (фиг. 58); ионы натрия занимают центры тех кубов, в которых не содержится платина. Эти соединения обладают исключительным для соединений внедрения свойством: их структура устойчива даже в отсутствие внедренных ато-



Ф и г. 58. Структура  $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$   
(по Манделькорну [1]).  
○О; ●Pt; ●Na.

мов. Состав таких бронз может варьировать, по-видимому, от  $x=0$  до  $x=1$ . Изоморфные соединения платины и палладия имеют очень высокую устойчивость к действию сильных кислот и хорошую электропроводность. В соответствии с этим такие соединения можно рассматривать как бронзы. С другой стороны, если принять во внимание способ получения этих материалов, можно предположить, что их устойчивость обусловлена некоторым количеством молекул воды, внедренных в решетку-хозяина.

#### ТУННЕЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ

Образование нестехиометрических соединений, построенных на основе внедрения дополнительных атомов в туннелеобразные пустоты матричной решетки, лучше всего иллюстрируется на примере тетрагональных и гексагональных вольфрамовых и ванадиевых бронз.

Новый тип вольфрамовых бронз был открыт Магнели при исследовании кубических вольфрамовых бронз. Структуры кубических бронз являются промежуточными между структурами  $WO_3$  и перовскита. В структуре тетрагональных бронз октаэдры  $WO_6$  связаны таким образом, что в анионной подрешетке образуются два типа пустот: кубы и призмы пентагонального сечения, бесконечно вытянутые в одном направлении в виде туннелей (фиг. 59). Расположение октаэдров в данном случае таково, что между ними образуются полости, которые по объему превышают соответствующие пустоты в структуре кубических бронз. Существуют два вида атомов А; атомы одного вида занимают кубические пустоты, атомы другого вида заполняют туннели, причем оба положения занимаются частично. Известны тетрагональные бронзы натрия, калия, аммония и свинца (табл. 10). Получены также смешанные бронзы нат-

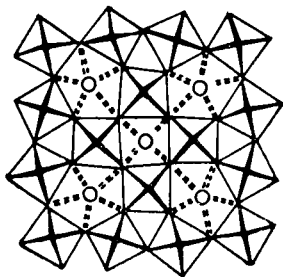
Таблица 10

Бронза	Состав $x$	Параметры, Å	
		$a$	$c$
$Na_xWO_3$	$0,28 < x < 0,38$	12,1	3,75
$K_xWO_3$	$0,48 < x < 0,54$	12,3	3,84

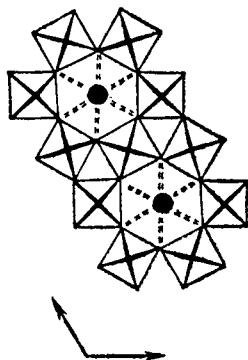
рия и калия, в которых можно предполагать упорядоченное распределение щелочных металлов в соответствии с их размерами, но это пока не доказано экспериментально.

Третий тип вольфрамовых бронз — гексагональные бронзы — были обнаружены при восстановлении поливольфрамов водородом. В этом случае основная решетка гексагональная и может существовать в отсутствие щелочных металлов ( $MoW_{11}O_{36}$  и  $MoW_{14}O_{45}$ ). Октаэдры решетки-матрицы связаны вершинами, образуя гексагональные кольца (фиг. 60). Такие кольца образуют каналы, проходящие через весь кристалл. Ионы щелочных металлов, находящиеся в каналах, координированы, вероятно, 12 атомами кислорода основной решетки. Если заняты все узлы, то формула предельного теоретического состава со-

ответствует  $A_{0,33}WO_3$ . Однако в большинстве случаев изменения состава не наблюдается. Элементом А, как правило, является атом щелочного металла большого размера (К, Rb, Cs), но известны также таллиевые и смешанные натрий-калиевые бронзы (табл. 11).



Ф и г. 59. Тетрагональная структура вольфрамовой бронзы  $A_xWO_3$ .  
○ А.



Ф и г. 60. Гексагональная структура вольфрамовой бронзы  $A_xWO_3$ .  
● А.

В тройной системе А — V — О (А — литий, натрий, серебро) имеются две нестехиометрические фазы, обладающие характерными свойствами бронз и по составу близ-

Таблица 11.

Бронза	$Cs_xWO_3$	$Rb_xWO_3$	$K_xWO_3$	$Na_xK_yWO_3$		$Tl_xWO_3$
				$x$	$y$	
$x$	0,32	0,29	0,27	0,08	0,13	$0,19 < x < 0,36$

кие к  $A_xV_2O_5$ . Как показали структурные исследования, существуют две формы ванадиевых соединений —  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы. Первые имеют туннельную структуру, кото-



рая образуется зигзагообразными линиями октаэдров, соединенных периодически своими вершинами. Атомы А занимают полностью или частично сдвоенные узлы, в которых они окружены 10 атомами кислорода (фиг. 61).

Измерения электросопротивления ванадиевой бронзы  $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  показали, что ванадиевые бронзы в отличие от вольфрамовых бронз обладают полупроводниковыми свойствами (фиг. 62). Для  $\beta$ -фазы  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  вдоль туннелей была обнаружена даже частично ионная проводимость.

В этой серии бронз вполне отчетливо проявляется влияние ионного радиуса внедренного металла на верхнюю границу области гомогенности (табл. 12).

Таблица 12

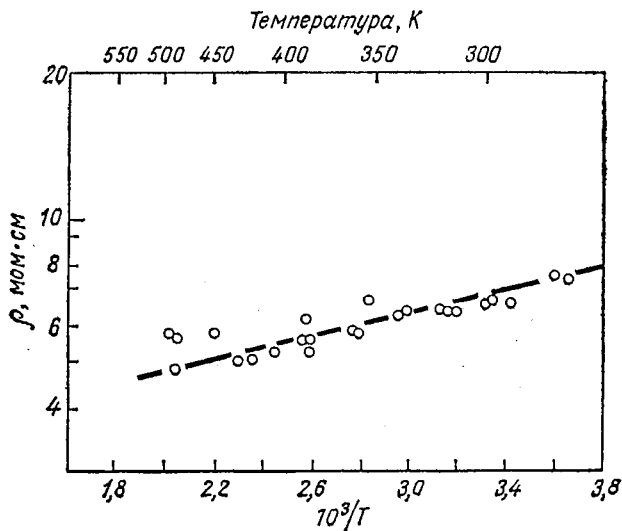
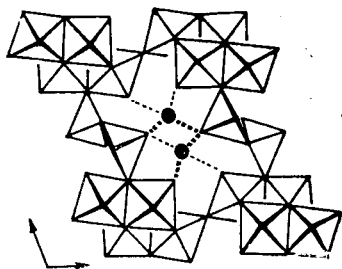
Металл А	$r_A, \text{Å}$	Верхняя граница включения
Li	0,68	0,65
Na	0,97	0,42
K	1,33	0,28

Во всех случаях теоретическая кристаллографическая граница соответствует формуле  $\text{A}_{0,67}\text{V}_2\text{O}_5$ . Теоретический предел почти достигается в случае атомов металлов небольшого размера, например лития. Вторая фаза в литиевых бронзах появляется при содержании лития, превышающем теоретический предел. Для атомов металлов большего размера насыщение наступает значительно раньше.

#### СЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ

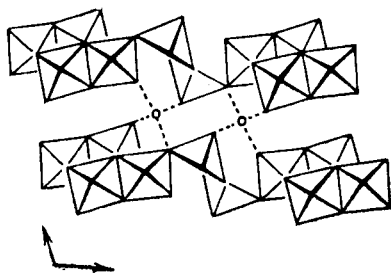
Хорошо известным примером нестехиометрии в слоистых структурах являются  $\gamma$ -формы ванадиевых бронз. Они представляют собой вторую серию фаз, о которых упоминалось выше. В этом случае ряды одиночных или сдвоенных октаэдров образуют слои (фиг. 63). Щелочной металл, обычно литий, внедряется между слоями и соединяет их. Такой тип внедрения встречается также в ванадиевых бронзах, содержащих в качестве внедренного металла натрий или серебро.

Ф и г. 61. Туннельная структура  
ванадиевой бронзы  
 $A_xV_2O_5$ .  
● А.



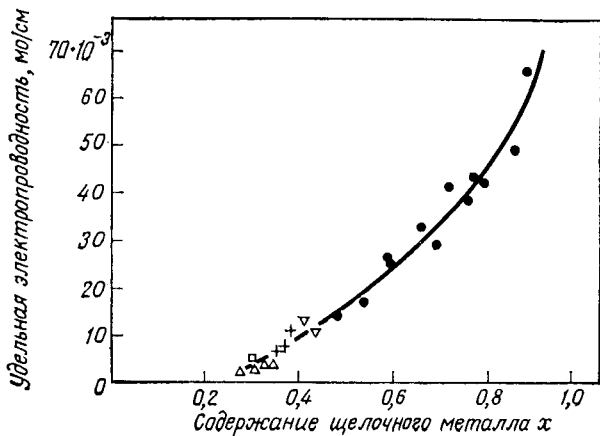
Ф и г. 62. Изменение электросопротивления ванадиевой бронзы  
 $Na_{0,33}V_2O_5$  в зависимости от температуры [1].  
 $T$  — температура, К.

Ф и г. 63. Слоистая структура  
ванадиевой бронзы  
 $Li_xV_3O_8$ .  
○ Li.



## СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ БРОНЗ

При изучении зависимости электрического сопротивления от состава при обыкновенной температуре для бронз с металлическим типом проводимости, например кубических бронз лития и натрия и тетрагональных бронз натрия и калия, было установлено, что все экспериментальные точки располагаются на одной кривой (фиг. 64). На



Ф и г. 64. Изменение электропроводности различных вольфрамовых бронз  $Me_xWO_3$  при 300К в зависимости от содержания щелочного металла (по Шенксу, Сидлу и Даниэльсону).

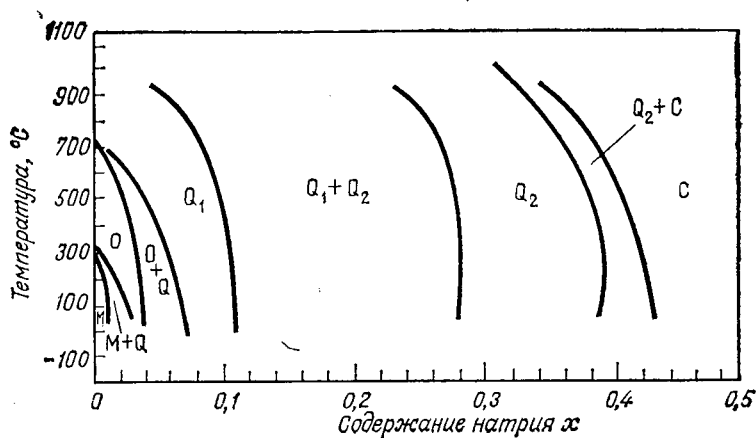
● кубическая бронза с натрием; ▼ тетрагональная бронза с натрием; Δ, + кубические бронзы с литием; □ бронза с калием.

основании этого можно сделать вывод, что внедренный металл играет второстепенную роль. Экстраполяция кривой электросопротивления показывает, что при значениях  $x$  меньше, например, 0,25, все эти бронзы должны превращаться в изоляторы или, строго говоря, в полупроводники.

## ДИАГРАММЫ РАВНОВЕСИЯ НАТРИЕВЫХ БРОНЗ

Бронзы вольфрама и натрия образуют непрерывный ряд фаз общей формулы  $A_xWO_3$ , которые можно рассматривать как твердые растворы внедрения металла в одну из форм  $WO_3$ . Диаграммы равновесия этих систем очень сложны и могут быть надежно построены только с помощью высокотемпературной рентгенографии.

Полиморфизм окиси  $WO_3$  имеет сложный характер. Трехокись вольфрама существует в четырех формах: триклинной ниже  $-155^\circ C$ , моноклинной до  $\sim 320^\circ C$ , ромбической до  $\sim 720^\circ C$  и тетрагональной выше этой температуры. Можно предполагать, что при более высоких



Ф и г. 65. Фазовая диаграмма вольфрамовых бронз  $Na_xWO_3$  [1]. О — ромбическая; Q — тетрагональная; М — моноклинная; С — кубическая.

температурах должна была бы существовать кубическая фаза, но температура превращения тетрагональной фазы в кубическую, видимо, превышает температуру возгонки  $WO_3$ . При добавлении окиси натрия температуры превращения понижаются, что ведет к стабилизации при обыкновенной температуре более симметричных форм. По мере увеличения содержания натрия на диаграмме равновесия появляются следующие фазы (фиг. 65):

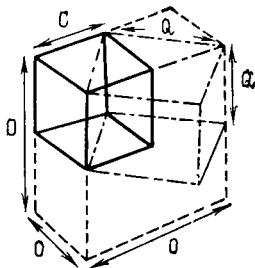
- 1) различные модификации окиси  $WO_3$ ;
- 2) тетрагональная фаза  $Q_1$ , появляющаяся при  $x = 0,04$ , с областью гомогенности, находящейся в пределах приблизительно от 0,07 до 0,11;
- 3) вторая тетрагональная фаза  $Q_2$ , появляющаяся при  $x = 0,11$ , с областью гомогенности, заключенной между  $x = 0,28$  и  $x = 0,39$ ;

n	B		Ti	V	Nb	Mo	W	Fe	Pt	
	A									
1	Li			$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$			$\text{Li}_x\text{WO}_3$			
	Na	$\text{Na}_x\text{TiO}_2$		$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$		$\text{Na}_x\text{Mo}_6\text{O}_{17}$	$\text{Na}_x\text{WO}_3$		$\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ $\text{Na}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$	
	K			$\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{K}_x\text{NbO}_2\text{F}$	$\text{K}_x\text{MoO}_3$	$\text{K}_x\text{WO}_3$	$\text{K}_x\text{FeF}_3$		
	Rb						$\text{Rb}_x\text{WO}_3$			
	Cs						$\text{Cs}_x\text{WO}_3$			
	Cu				$\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$			$\text{Cu}_x\text{WO}_3$		
	Ag				$\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$			$\text{Ag}_x\text{WO}_3$		
	Tl							$\text{Tl}_x\text{WO}_3$		

n	A \ B		Ti	V	Nb	Mo	W	Fe	Pt
	A	B							
2	Mg			$Mg_{1+x}(V_3O_8)_2$					
	Ca						$Ca_xWO_3$		
	Sr								
	Ba						$Ba_xWO_3$		
	Zn				$Zn_{1+x}(V_3O_8)_2$				
	Cd				$Cd_xV_2O_5$			$Cd_xWO_3$	
	Pb				$Pb_xV_2O_5$			$Pb_xWO_3$	
3	Al			$Al_xV_2O_5$			$Al_xWO_3$		
	Cr								
	Fe			$Fe_xV_2O_5$					
	Ln	$La_xTiO_3$					$Ln_xWO_3$		
4	U						$U_xWO_3$		
	Th						$Th_xWO_3$		

4) кубическая фаза, устойчивая при более высоком содержании натрия.

Ромбическая, тетрагональная  $Q_1$  и кубическая структуры кристаллографически тесно связаны между собой



Ф и г. 66. Соотношение между кристаллическими решетками кубических, тетрагональных и ромбических фаз бронз.

Обозначения те же, что и на фиг. 65.

(фиг. 66), тогда как тетрагональная структура  $Q_2$  сильно отличается от них.

В табл. 13 приведены бронзы известных в настоящее время типов.

#### ДРУГИЕ ПРИМЕРЫ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ

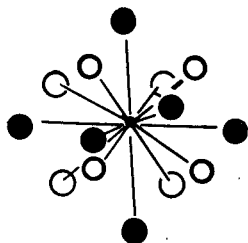
Образование нестехиометрических фаз внедрения не ограничивается только бронзами или случаями, когда внедренным элементом является металл.

Известны фазы, в которых в закрытые полости исходной решетки-хозяина внедряется кислород. К ним относятся, например, фазы  $AO_{2+x}$ , промежуточные между структурой флюорита и структурой  $BiF_3$ . Структура флюорита может вместить определенное число дополнительных анионов в пустоты, образованные блоком из шести кубов (фиг. 67). Каждый дополнительный анион будет иметь шесть соседних атомов металла. Когда все возможные позиции оказываются занятыми, возникает структура  $BiF_3$ . В этом случае координация каждого атома металла изменяется от 8 во флюорите до 14 в структуре  $BiF_3$ . Оксифториды с различным содержанием фтора и кислорода образуют нестехиометрические фазы, промежуточные между этими двумя структурами. Наиболее характерным примером является фаза лантан — уран — кислород  $LaUO_x$  с  $x = 1,8-2,4$  (табл. 14).

В решетку типа флюорита может быть введен избыток кислорода, если валентность металла больше 4. Именно это происходит при низкотемпературном окислении  $UO_2$ , протекающем в две стадии. Первая стадия заканчи-

Ф и г. 67. Положение внедренного аниона в структуре флюорита [1].

○, ○ анионы в нормальном положении; ● между-узельный анион; ● катион; при появлении анионов координационное число катиона увеличивается от 8 до 14.



вается образованием фазы, по составу близкой к  $UO_{2,33}$  ( $U_3O_7$ ), а вторая — образованием  $UO_{2,67}$  ( $U_3O_8$ ). В действительности же механизм окисления очень сложен, и для его понимания необходимо знать диаграмму зависимости состава системы уран — кислород от температуры.

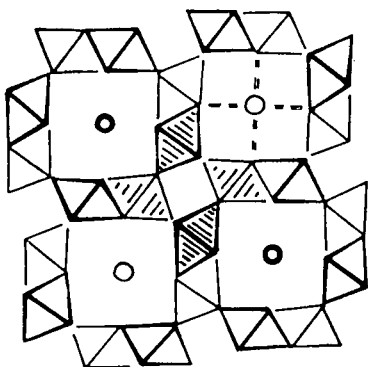
Таблица 14

Система	Соединение	$x$
$La_2O_3 - U_3O_8$	$(La, U) O_x$	$1,8 < x < 2,4$
$La_2O_3 - LaF_3$	$La(OF)_x$	$2 < x < 2,45$
$KF - ThF_4$	$(K, Th) F_x$	$2 < x < 2,2$
$PbF_2 - BiF_3$	$(Pb, Bi) F_x$	$2 < x < 3$
$SrCl_2 - LaCl_3$	$(Sr, La) Cl_x$	$2 < x < 2,23$

Возможно образование фаз внедрения туннельного типа на основе структуры рутила. Образующиеся тройные окиси имеют формулу  $A_xBO_2$ . Октаэдры  $MeO_6$ , связанные общими вершинами, образуют в структуре рутила непрерывные ряды. Однако эти же октаэдры могут быть соединены не вершинами, а ребрами. При этом образуется решетка-хозяин состава  $MeX_2$ , имеющая туннельные полости. При полном заполнении туннелей соединения будут иметь состав  $A_2Me_8X_{16}$  или  $A_{0,25}MeX_2$ . Так, в структуре

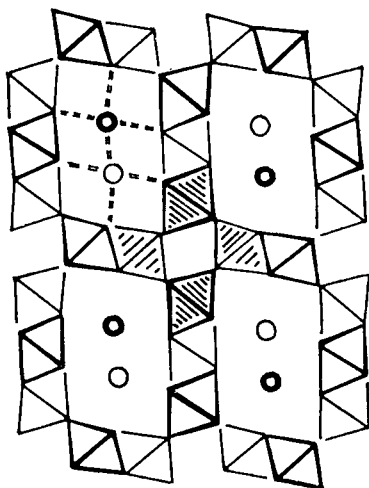


голландита (фиг. 68) металлом Me может быть марганец или титан; внедренным элементом А может быть  $Ba^{2+}$ ,  $K^+$  или  $Pb^{2+}$ . Туннели обычно заполняются не больше, чем на 50%, и внедренные ионы, по-видимому, распреде-



Ф и г. 68. Проекция структуры голландита (по Манделькорну [1]).

○ внедренный ион.



Ф и г. 69. Проекция структуры псиломелана (по Манделькорну [1]).

○ Ва или  $H_2O$ .

ляются случайно по всем возможным положениям. В структуре псиломелана (фиг. 69), формула которого  $A_xMe_5O_{10}(2-x)H_2O$  ( $x=0,5-0,75$ ), матричная решетка состава  $MeX_2$  имеет большие туннели треугольного сечения. Основная решетка построена из марганца и кислорода, а в нее внедрены ионы бария и молекулы воды. Предельный состав фазы  $Ba(H_2O)_2Mn_5O_{10}$  ( $Ba : H_2O = 1 : 2$ ). Барий оказывается связанным с четырьмя молекулами воды и 10 атомами кислорода основной решетки. Нестехиометрия этого соединения объясняется частичным замещением в туннелях бария водой. Распределение внедренных компонентов происходит неупорядоченно. Такой вариант нестехиометрических фаз является уникальным, и другие его примеры не известны.

## Глава 6

### НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ФАЗЫ С ВАКАНСИЯМИ. ШПИНЕЛИ. СТРУКТУРЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ОТ ФЛЮОРИТА. ОКИСИ $TiO$ И $NbO$

Состав окиси  $AO_n$  может изменяться в результате образования вакансий в металлической или кислородной подрешетке, или в обеих подрешетках одновременно. Образование структур подобного рода неизбежно сопровождается изменением степени окисления металла.

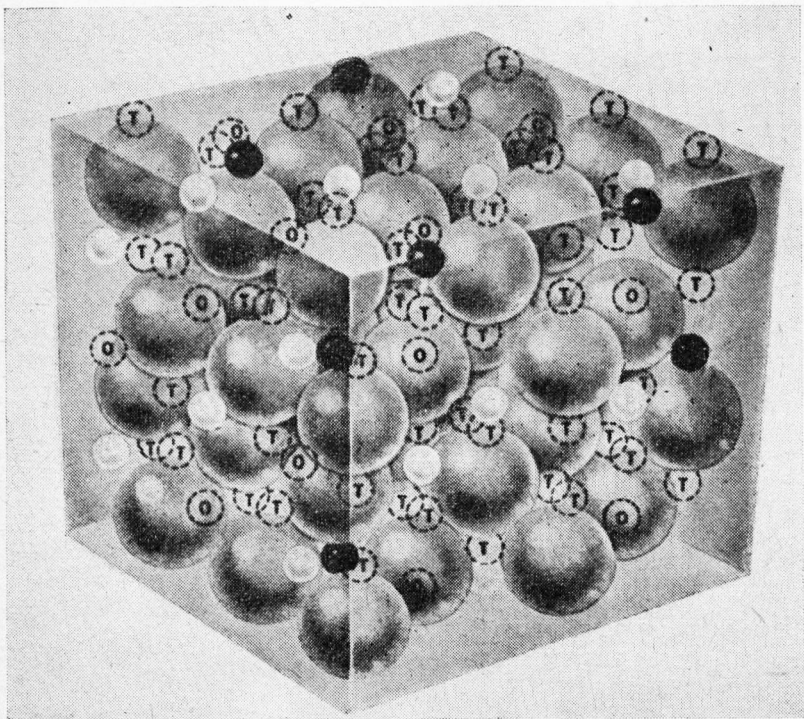
Рассмотрим характерные примеры всех трех типов структур, содержащих вакансии:

- а) группу шпинелей (вакансии в металлической подрешетке);
- б) группу соединений со структурой, промежуточной между структурой флюорита и структурой  $Tl_2O_3$  (вакансии в кислородной подрешетке);
- в) окиси титана и ниобия  $TiO$  и  $NbO$  (вакансии в обеих подрешетках).

#### ВАКАНСИИ В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДРЕШЕТКЕ

Подобный случай нестехиометрии уже был рассмотрен на примере закиси железа. Но наиболее типичными окисями, имеющими вакансии в металлической подрешетке, являются соединения со структурой шпинелей. Эти соединения, вероятно, образуют одну из наиболее важных групп двойных окисей.

Шпинель имеет кубическую гранцентрированную решетку (фиг. 70). В элементарной ячейке шпинели содержатся 32 иона кислорода, которые образуют плотнейшую кубическую упаковку. В последней существуют пустоты двух типов: октаэдрические и тетраэдрические, причем ионами металлов занята  $1/8$  часть тетраэдрических и половина октаэдрических пустот. Сле-

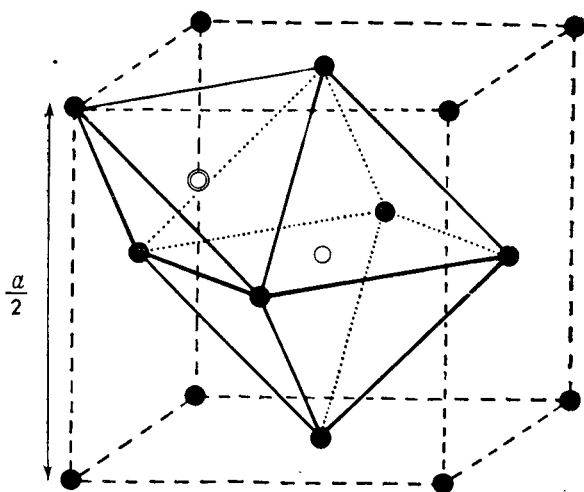


Ф и г. 70. Структура шпинели.

○ кислород; ○ занятая тетраэдрическая пустота; ● занятая октаэдрическая пустота; (○) (Т) незанятые октаэдрические и тетраэдрические пустоты.

довательно, на ячейку приходится 8 ионов металла в тетраэдрических и 16 ионов металла в октаэдрических положениях (фиг. 71). Общая формула  $AB_2O_4$ . Если ионы А занимают тетраэдрические и ионы В октаэдрические положения, шпинель называют нормальной. Если же тетраэдрические положения заняты ионами В, а октаэдрические — поровну ионами А и В, шпинель называют обратной. Возможны и промежуточные размещения ионов. Геометрическое условие существования окисей типа шпинели требует только, чтобы радиус катионов был равен приблизительно 0,5—1 Å. Известно по меньшей мере 40

ионов, комбинации которых по два приводят к образованию соединений со структурой шпинели (табл. 15).



Ф и г. 71. Относительные положения анионных октаэдра и тетраэдра в структуре шпинели.

Обычно шпинели имеют стехиометрический состав при низких и умеренных температурах и становятся нестехиометрическими при высоких температурах или в состояниях, далеких от равновесия.

Таблица 15

$p$	$m$	$m'$	Пример
1	2	3	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$
2	2	4	$\text{Mg}_2\text{SnO}_4$
2	1	6	$\text{Ag}_2\text{WO}_4$
$1/2$	1	3	$\text{LiFe}_5\text{O}_8$
$1/3$	0	3	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

**Шпинель  $MgAl_2O_4$ .** Самый простой пример таких соединений — это шпинель  $MgAl_2O_4$ . Природная шпинель имеет нормальную структуру, тогда как синтетическая шпинель имеет частично обращенную структуру.

Растворимость окиси магния в шпинели при любой температуре очень низкая. Можно считать, что состав  $MgAl_2O_4$  определяет границу области гомогенности со стороны, богатой окисью магния. Однако кристаллографические исследования, проведенные при высоких температурах, показали, что, вероятно, существует небольшая растворимость окиси магния в шпинели.

В отличие от окиси магния растворимость окиси алюминия, очень небольшая при температуре ниже  $1100^\circ C$ , при более высокой температуре значительно возрастает. Образование этого твердого раствора происходит путем замещения ионов  $Mg^{2+}$  ионами  $Al^{3+}$  с возникновением вакансий в катионной подрешетке по схеме  $Mg_{1-3x}^{2+}Al_{2+2x}^{3+}\square_xO_4$ .

Вблизи температуры плавления ( $1900^\circ C$ ) граничный состав имеет формулу  $Mg_{0,16}Al_{2,56}\square_{0,28}O_4$  ( $x=0,28$ ) (фиг. 72).

Параметр кристаллической решетки  $a$  линейно уменьшается от  $8,081 \text{ \AA}$  для стехиометрического состава до  $7,94 \text{ \AA}$  на границе твердого раствора.

**Другие примеры нестехиометрии в шпинелях на основе окиси алюминия** (фиг. 72). Для шпинели  $ZnAl_2O_4$ , которая является нормальной шпинелью, область нестехиометрии простирается до состава  $Zn_{0,54}Al_{2,31}\square_{0,15}O_4$  ( $x=0,15$ ) при  $1600^\circ C$ .

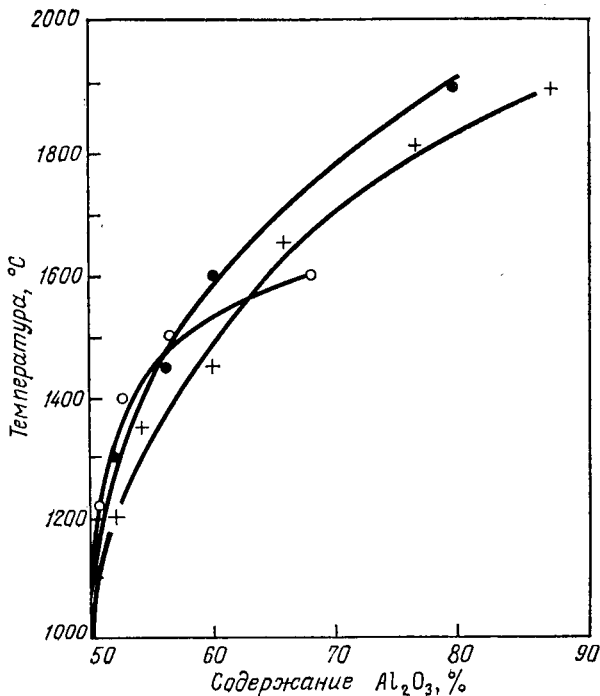
Следует отметить, что в этом случае получение нестехиометрической шпинели не требует твердофазной реакции между  $ZnAl_2O_4$  и  $Al_2O_3$ . Обычной термической обработки стехиометрической шпинели при высокой температуре достаточно для испарения  $ZnO$  и получения нестехиометрической фазы.

Шпинель  $NiAl_2O_4$  является частично обращенной шпинелью  $Ni_{0,15}Al_{0,85}[Ni_{0,85}Al_{1,15}]O_4$  (в квадратных скобках будем указывать ионы, расположенные в октаэдрических положениях).

Растворимость окиси алюминия практически отсутствует до  $1300^\circ C$  и затем быстро повышается с температу-

рой. Вблизи температуры плавления (1900 °С) граничный состав имеет формулу  $Ni_{0,31}Al_{2,46} \square_{0,23}O_4$  ( $x = 0,23$ ).

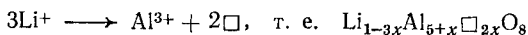
Шпинели состава  $AB_5O_8$ . В формуле шпинели  $AB_2O_4$  можно заместить два двухвалентных катиона на один одно-



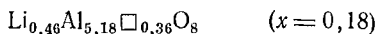
Фиг. 72. Области гомогенности шпинельных фаз  $MeAl_2O_4$  [14].  
Me — Ni (●), Mg (+), Zn (○).

валентный и один трехвалентный катионы. Например, при замещении двух ионов  $Mg^{2+}$  ионом  $Li^+$  и ионом  $Al^{3+}$  образуется соединение  $LiAl_5O_8$ , которое тоже имеет структуру шпинели. Это соединение существует в двух формах, одна из которых является упорядоченной до 1290 °С, другая — неупорядоченной выше этой температуры. Растворимость окиси алюминия в упорядоченной форме очень мала, но растворимость в неупорядоченной форме резко возрастает.

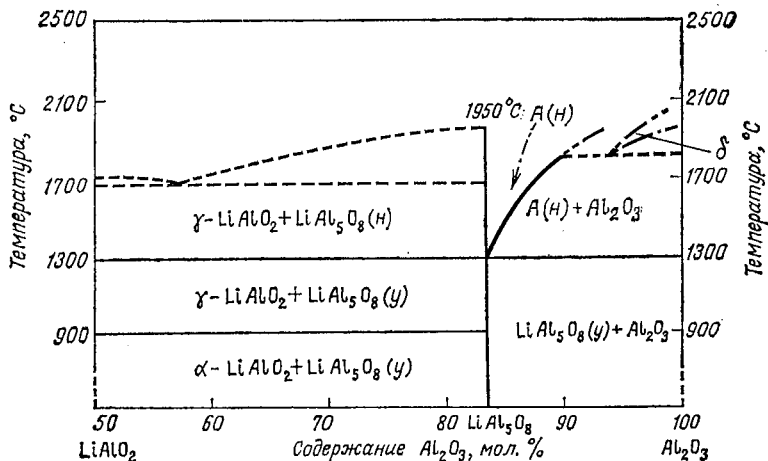
Образование твердого раствора происходит по следующему механизму:



Граничный состав соответствует формуле (фиг. 73)



Нестехиометрическую фазу можно получить также испарением окиси  $\text{Li}_2\text{O}$  из стехиометрической шпинели.



Фиг. 73. Область гомогенности шпинели  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  на диаграмме состояния  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [14].

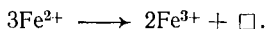
A —  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5+x/3}\Box_{2x/3}\text{O}_8$  (неупорядоченная структура).

**Переход к окисям  $\text{V}_2\text{O}_3$ .** Вполне закономерно предположить, нельзя ли, пользуясь подобной идеей, полностью удалить двухвалентный металл, с тем чтобы получить окись  $\text{V}_2\text{O}_3$  со структурой шпинели. Такие окиси были действительно найдены:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (структура тетрагонально искаженной шпинели).

Полный непрерывный переход удалось осуществить только для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Окисление магнетита в определенных условиях при низкой температуре приводит к образованию неустойчивой формы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Существует хорошее совпадение между вычисленными и измеренными плотностями

продуктов различных стадий окисления. Первоначально предполагалось, что вакансии в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  распределены статистически. В течение долгого времени считалось, что рентгенограмма  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и магнетита идентичны. В дальнейшем было установлено, что при окислении магнетита фазовый состав продуктов окисления остается постоянным, но последовательно уменьшается количество двухвалентного железа, закономерно сокращаются параметры решетки и уменьшается плотность.

Таким образом, структуру  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  можно рассматривать как производную от магнетита. Механизм последовательного перехода от  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  к нестехиометрической шпинели  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  определяется реакцией



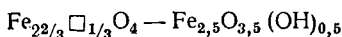
По мере совершенствования методов рентгеноструктурного анализа на рентгенограммах  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  были обнаружены новые отражения, подобные линиям сверхструктуры на рентгенограммах упорядоченной формы феррита лития  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . Появление дополнительных линий вначале было объяснено порядком в распределении вакансий и соответствующим понижением симметрии решетки от кубической гранцентрированной к простой кубической. В дальнейшем выяснилось, что не все линии могут быть проиндицированы в выбранной ячейке. Удовлетворительные результаты были получены при увеличении параметра  $c$  в 3 раза. Вакансии располагаются упорядоченно по винтовой оси структуры. Истинная ячейка построена из трех ячеек шпинельной структуры, расположенных вдоль оси  $c$ .

Дальний порядок был найден и в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В отличие от этой окиси структура  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , как и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , имеет деформированную тетрагональную структуру шпинели. На основании магнитных свойств  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  можно сделать вывод, что вакансии в октаэдрических узлах распределены неупорядоченно.

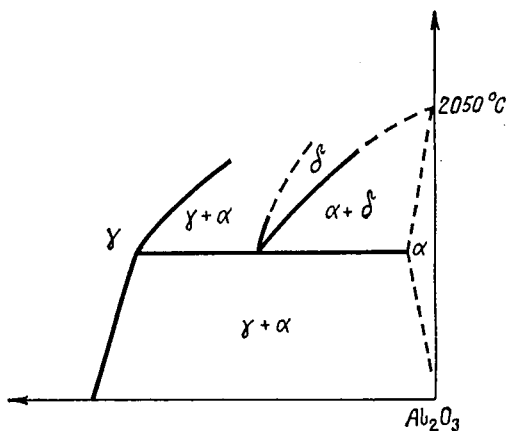
Однако существование фазы состава  $\text{V}_2\text{O}_3$  со структурой шпинели без примесей не доказано. Было высказано предположение, что  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не может быть дегидратирована полностью без разложения. Структуру  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , вероятно, следует рассматривать как структуру  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,



в которой литий замещен водородом. Изучение устойчивости продуктов дегидратации окисей железа и их магнитных свойств показывает, что фаза  $\text{HFe}_5\text{O}_8$  как индивидуальное соединение не существует. Действительно, полуторная окись железа, очевидно, является твердым раствором  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{HFe}_5\text{O}_8$  или



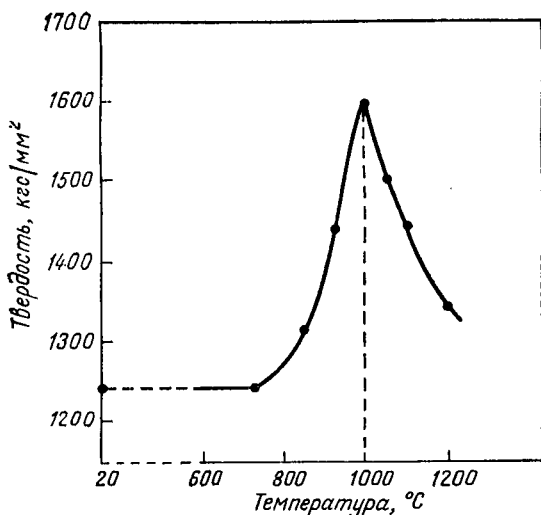
**Фаза  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .** На диаграмме равновесия шпинель — окись алюминия отсутствует непрерывный переход, по-



Фиг. 74. Последовательность фаз  $\gamma \longrightarrow \delta \longrightarrow \alpha$  при высокой температуре в различных системах шпинель — окись алюминия.

добный переходу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . По всей вероятности, образование нестехиометрических шпинелей по указанному механизму имеет ограниченный характер. Действительно, во всех исследованных системах ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiAl}_5\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) в равновесии со шпинельной фазой находится фаза типа  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (фиг. 74). При значительном увеличении числа вакансий структура шпинели становится неустойчивой, и происходит переход к другому структурному типу. Следует отметить, что в некоторых системах по мере возрастания содержания окиси алюминия последовательно образуются фазы  $\gamma$  (шпинель)  $\delta$ ,  $\theta$  и  $\alpha$ , структуры которых соответству-

ют полиморфным формам окиси алюминия. Самые последние исследования позволили открыть новые интересные явления в строении фаз типа  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (см. ниже оксинитриды алюминия).



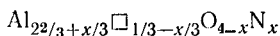
Ф и г. 75. Изменение микротвердости кристалла нестехиометрической шпинели после отжига при различных температурах [14].

**Распад нестехиометрических шпинелей.** Нестехиометрические фазы со структурой шпинели устойчивы лишь при высокой температуре. В процессе отжига при умеренных температурах они разлагаются на шпинель стехиометрического состава и окись алюминия. Это разложение имеет довольно сложный механизм. Сначала промежуточно образуется метастабильная фаза, родственная  $\theta$ -окиси алюминия. Образование этой фазы сопровождается заметным увеличением твердости, которая изменяется от 1240 кгс/мм<sup>2</sup> для нестехиометрической шпинели до 1610 кгс/мм<sup>2</sup> (фиг. 75). При длительном отжиге эта фаза разлагается с образованием стехиометрической шпинели и  $\alpha$ -окиси алюминия, причем твердость шпинели снова уменьшается. Наблюдаемое явление твердения аналогично явлениям, встречающимся при разложении метал-

лических твердых растворов. Таким образом, мы имеем новый пример аналогии между свойствами неорганических соединений и металлических твердых растворов.

**Оксинитридные фазы со структурами, производными от структуры шпинели. Оксинитрид алюминия.** Существуют два оксинитрида алюминия, которые обозначают буквами  $\gamma$  и  $\delta$  по аналогии со структурами  $\gamma$ - и  $\delta$ -окисей алюминия.

$\gamma$ -Оксинитрид имеет структуру типа шпинели. Его область гомогенности при 1700 °С на диаграмме  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{AlN}$  простирается от 67 до 84 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сходство структур позволяет вывести состав этого оксинитрида из формулы  $\gamma$ -окиси алюминия:



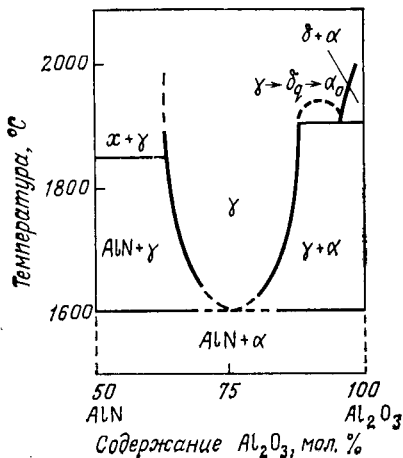
Оксинитрид образуется в результате замещения кислорода в решетке  $\gamma$ -окиси алюминия азотом. При этом происходит увеличение отрицательного заряда анионной подрешетки, и для сохранения электрической нейтральности в структуре  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  исчезает  $x/3$  катионных вакансий.

При заполнении всех вакансий состав фазы соответствовал бы формуле  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ , но такой состав никогда не достигается. При увеличении отношения кислород/азот алюминий занимает преимущественно октаэдрические узлы, принимая координацию, которую он имеет в окиси алюминия. По мере того как это отношение уменьшается, алюминий занимает преимущественно тетраэдрические узлы, принимая координацию, которую он имеет в нитриде  $\text{AlN}$ . При заданном составе с повышением температуры алюминий перемещается в тетраэдрические положения.

С увеличением отношения кислород/азот вслед за  $\gamma$ -фазой образуется  $\delta$ -оксинитрид со структурой  $\delta$ -окиси алюминия. По мере увеличения содержания кислорода симметрия этой структуры изменяется от тетрагональной к ромбической.

Оксинитриды алюминия  $\gamma$  и  $\delta$  можно рассматривать как нестехиометрические фазы, промежуточные между  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и гипотетической шпинелью состава  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ . Начиная от этой шпинели, последовательность встречающихся фаз  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\alpha$  аналогична последовательности в системах  $\text{MeAl}_2\text{O}_4$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) (фиг. 76).

В обоих случаях появление этих фаз соответствует стабилизации  $\gamma$ - и  $\delta$ -форм окиси алюминия вследствие уменьшения числа катионных вакансий. Уменьшение числа вакансий происходит в результате замещения алюминия катионами меньшей валентности или замещения кислорода в анионной решетке азотом.



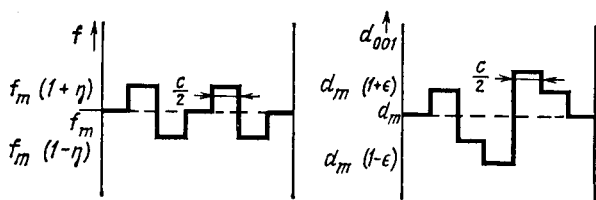
Ф и г. 76. Положение  $\gamma$ - (шпинель) и  $\delta$ -фаз оксинитридов на диаграмме состояния AlN — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14].

*Современная интерпретация структуры  $\delta$ -оксинитрида алюминия.* С кристаллографической точки зрения переход  $\gamma \rightarrow \delta$  не является простым. Детальное рентгеноструктурное исследование монокристаллов  $\delta$ -оксинитрида позволило установить ряд тонких деталей его структуры и по-новому взглянуть на нестехиометрию этих соединений.

На рентгенограммах  $\delta$ -оксинитрида алюминия имеются основные рефлексы, число и расположение которых соответствуют искажению кубической решетки шпинели до тетрагональной, и рефлексы-сателлиты, расположенные симметрично вокруг основных узлов обратной решетки. Пятна-сателлиты имеют разную интенсивность. С другой стороны, кристаллы образуют трехмерные микродвойники.

Анализ основных отражений показывает, что наблюдается одновременная модуляция межплоскостных рас-

стояний и структурного фактора вдоль одной и той же оси. Оба эти изменения когерентны: зоны с малым параметром соответствуют зонам с малым структурным фактором и обогащены вакансиями алюминия. Исходя из положения и интенсивности отражений-сателлитов различных порядков, можно построить периодическую функцию, представляющую изменение межатомных расстояний или структурного фактора в зависимости от направления модуляции. Обе функции представлены на фиг. 77.



Ф и г. 77. Схема модуляции заполнения плоскостей (0 0 1) алюминием и изменения межплоскостных расстояний  $d_{001}$  (по Мишелю и Хьюберу).

$f_m$  — средняя структурная амплитуда;  $d_m$  — среднее межплоскостное расстояние  $d_{001}$ .

Модуляция структурного фактора обусловлена упорядочением дефектов (вакансий алюминия) в плоскости шпинели (0 0 1). Псевдопериод соответствует 3,45 ячейки, т. е. почти (но не точно) семи шпинельным плоскостям.

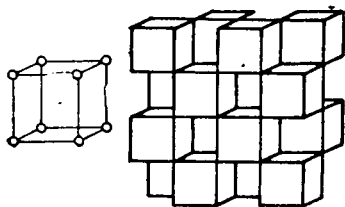
Такой тип упорядочения дефектов существует, вероятно, в большом числе нестехиометрических фаз, причем часто его трудно установить. Однако факт его существования снова подводит нас к вопросу об определении понятия «фазы».

ВАКАНСИИ В АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ.  
СТРУКТУРЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ОТ ФЛЮОРИТА

На примере стабилизированной двуокиси циркония было показано, что в структуре флюорита может присутствовать значительное количество вакансий в анионной подрешетке. Однако наиболее яркой иллюстрацией нестехиометрических фаз с флюоритной структурой служат окислы лантаноидов.

**Окиси лантаноидов.** *Состояние окисления 4+.* Это состояние окисления известно для церия, празеодима и тербия. Соответствующие окислы  $MeO_2$  имеют структуру флюорита. В этой структуре атомы металла  $Me$  образуют кубическую гранцентрированную решетку и координированы восьмью атомами кислорода. Координация кислорода равна 4. Атомы кислорода расположены вокруг металла по вершинам куба, образуя группировку  $MeO_8$  (фиг. 78).

Ф и г. 78. Координационные кубы в структуре флюорита и окисей  $MeO_2$ .



Свойства и устойчивость двуокисей церия, празеодима и тербия весьма различны.  $CeO_2$  имеет бледно-желтую,  $PtO_2$  — черную и  $TbO_2$  — коричнево-черную окраску. Глубокая окраска  $TbO_2$  и  $PtO_2$  объясняется нарушением стехиометрии из-за недостатка кислорода. Действительно, в то время как  $CeO_2$  устойчива во всей области температур при атмосферном давлении, давление разложения  $PtO_2$  достигает 1 атм при  $310^\circ C$ , а  $TbO_2$  может быть получена только при действии атомарного кислорода на низшую окись.

**Полуторные окиси.** Для полуторных окисей лантаноидов известно несколько полиморфных модификаций; из них подробно изучены три структурных типа — А, В и С. Другие формы существуют при очень высокой температуре.

**Гексагональная структура А.** Ячейка содержит одну формульную единицу  $Me_2O_3$ . Координация ионов металлов равна 7. Шесть из семи ионов кислорода, составляющих координационный полиэдр, образуют октаэдр; седьмой ион кислорода располагается на оси третьего порядка.

**Моноклинная структура В.** Ячейка содержит шесть формульных единиц  $Me_2O_3$ . Как и в преды-

дущем случае, каждый ион металла имеет координационное число 7. Группировка  $MeO_7$  сходна с группировкой для гексагональной структуры А. Шесть из семи ионов кислорода образуют октаэдр; седьмой ион кислорода располагается над одной из граней. Впрочем, обе структуры очень близки. При изменении соответствующих осей гексагональная ячейка превращается в моноклинную ячейку с размерами, близкими к размерам формы В. В каждой из двух структур относительные положения анионов и катионов одинаковы. Расстояния анион — катион имеют тот же порядок величины.

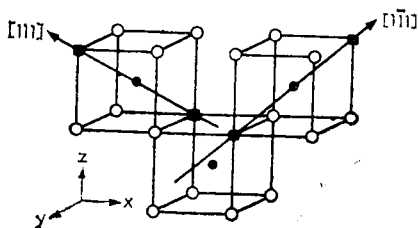
**Кубическая структура С.** Эта структура является производной от флюорита и относится к структурному типу  $Tl_2O_3$ . В идеальной структуре  $Tl_2O_3$  катионы и анионы размещены в узлах решетки типа флюорита. Катионные узлы полностью заняты, а четвертая часть анионных узлов остается свободной. Вследствие существования анионных вакансий происходит деформация ячейки, в результате которой три катиона из четырех смещаются относительно их идеальных положений. Параметр ячейки удвоен по сравнению с ячейкой флюорита: ячейка содержит 32 катиона, 48 анионов и 16 незанятых анионных узлов. Каждый ион металла находится в центре координационного куба, шесть вершин которого заняты ионами кислорода и две свободны.

Различают два типа ионов металла (фиг. 79): в первом случае полиэдр из атомов кислорода вокруг металла содержит свободные узлы на пространственной диагонали куба; во втором случае вакансии расположены на диагонали грани куба.

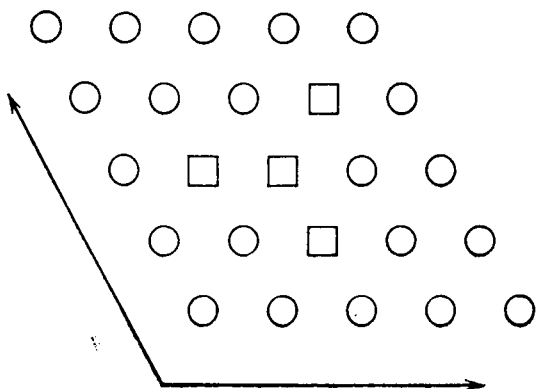
В элементарной ячейке имеется 8 ионов таллия типа 1, расположенных на оси третьего порядка, и 24 иона таллия типа 2, расположенных на осях второго порядка.

В направлении  $[111]$  структура образована серией атомных плоскостей, которые содержат только катионы или анионы. В анионных плоскостях  $(111)^{1/4}$  часть положений не занята. Вакансии в каждой из этих плоскостей располагаются одинаково: они сгруппированы по четыре в форме Y (фиг. 80 и 81).

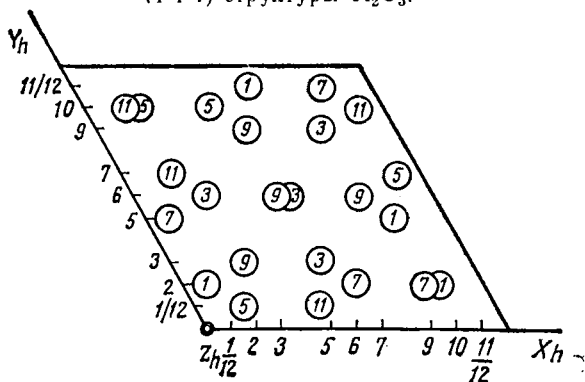
При таком описании структуры С ее особенно легко привести в соответствие со структурой флюорита. Она



Ф и г. 79. Координационные полиэдры в структуре типа  $Ti_2O_3$  окисей лантаноидов  $Me_2O_3$  [11].



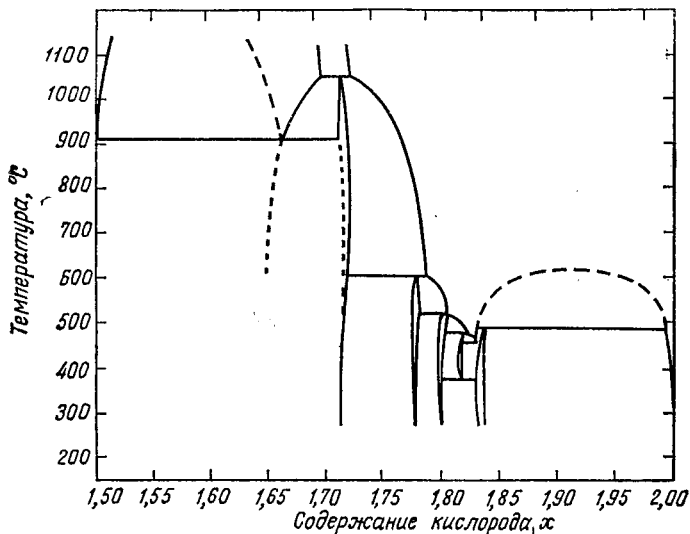
Ф и г. 80. Распределение вакансий и ионов кислорода в плоскости (1 1 1) структуры  $Ti_2O_3$ .



Ф и г. 81. Проекция анионных вакансий структуры  $Ti_2O_3$  на плоскость (1 1 1) (по Лефевру).  
 $X$  — вакансии на высоте  $Z_h = X/12$ .



построена из цепочки кислородных кубов, в которых отсутствуют атомы кислорода, расположенные вдоль главной диагонали. Такие ряды соответствуют всем четырем направлениям [111].



Ф и г. 82. Диаграмма равновесия  $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{PrO}_2$ , на которой показаны фазы  $\text{PrO}_x$  [11].

*Состояние окисления  $2+$ .* Для лантаноидов в состоянии окисления  $2+$  известны окиси самария, европия и иттербия со структурой типа NaCl.

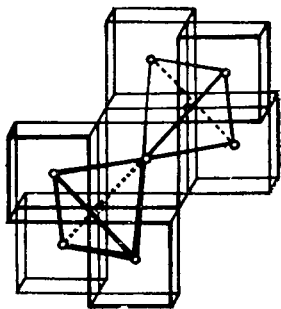
Ниже рассматриваются окиси церия, празеодима и тербия в области, заключенной между  $\text{MeO}_2$  и  $\text{Me}_2\text{O}_3$ .

**Промежуточные фазы между  $\text{MeO}_2$  и  $\text{Me}_2\text{O}_3$ .** Первоначально считалось, что существует одна протяженная фаза  $\text{MeO}_2 - \text{MeO}_{1,5}$  или  $\text{MeO}_2 - \text{MeO}_{1,75}$ . Однако, как показали недавние эксперименты, в этой области составов для каждой из трех рассматриваемых систем имеется несколько дискретных соединений.

Возьмем в качестве примера систему окисей празеодима. В рассматриваемой области существует по меньшей мере

ре десять фаз, причем большинство из них представляет собой соединения определенного состава или во всяком случае имеет очень узкую область гомогенности. Каждая из этих фаз распадается по перитектоидной реакции. Следует отметить, что при достаточно высокой температуре существует только неупорядоченный твердый раствор (фиг. 82).

Структуры всех промежуточных фаз можно рассматривать как различные варианты упорядоченного распо-



Ф и г. 83. Координационные полиэдры в структуре  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$  [11].

ложения вакантных узлов. На рентгенограммах соединений это проявляется в виде двух систем линий: интенсивных отражений, определяющих симметрию базисной ячейки, близкой по параметру к  $\text{PrO}_2$  (кроме фаз вблизи  $\text{PrO}_{1,80}$ ), и набора слабых сверхструктурных отражений.

Лучше всего определена промежуточная фаза состава  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ , имеющая ромбоэдрическую структуру. Эту структуру можно рассматривать также как построенную из ряда кубов, но в этом случае вакансии расположены только вдоль одного из направлений  $[1\ 1\ 1]$ . В этом направлении  $1/7$  часть катионов координирована шестью ионами кислорода (две кислородные вакансии в координационном кубе), тогда как  $6/7$  остальных катионов имеют координационное число 7 (одна кислородная вакансия в координационном кубе) (фиг. 83).

Структуры других фаз системы, по-видимому, построены на основе такой же структурной единицы и могут быть образованы координационными кубами с семью или восе-

мью занятыми вершинами. Набор таких фаз составляет систему общей формулы  $Pt_nO_{2n-2}$ .

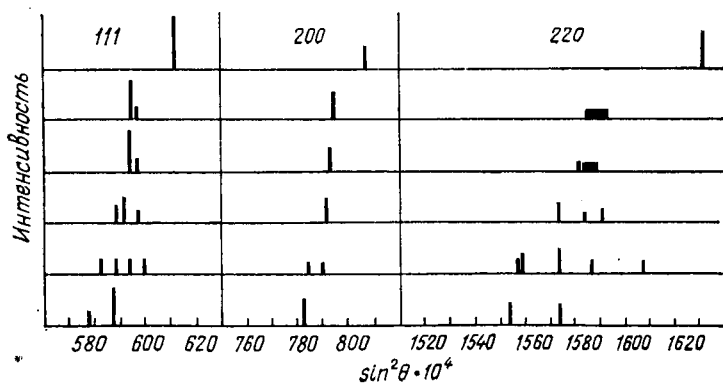
Опишем характер рентгенограмм некоторых из этих фаз (фиг. 84 и 85, табл. 16).

Таблица 16

Состав	Формула	Ячейка или псевдоячейка
$PtO_{2,000}$	$PtO_2$	Кубическая гранецентрированная (флюорит)
$PtO_{1,833}$	$Pt_{12}O_{22}$	Триклинная
$PtO_{1,818}$	$Pt_{11}O_{20}$	»
$PtO_{1,800}$	$Pt_{10}O_{18}$	»
$PtO_{1,777}$	$Pt_9O_{16}$	»
$PtO_{1,714}$	$Pt_7O_{12}$	Ромбоэдрическая
$PtO_{1,500}$	$Pt_2O_3$	Кубическая объемноцентрированная ( $Tl_2O_3$ )

$PtO_2$  ( $n$  бесконечно). Рентгенограмма соответствует кубической гранецентрированной решетке с параметром  $a = 5,393 \text{ \AA}$ . Сверхструктурные линии отсутствуют.

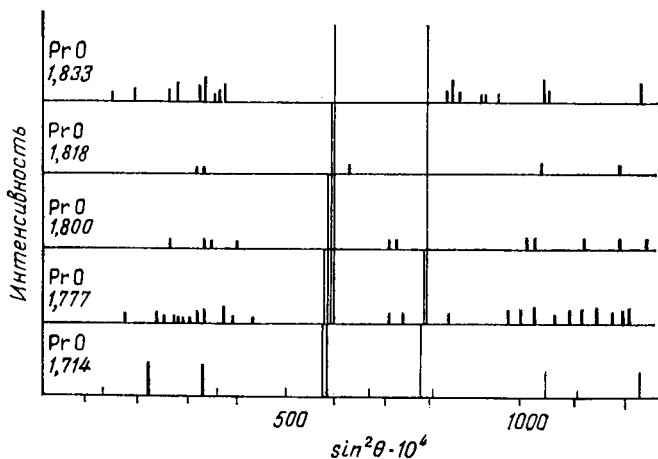
$Pt_{12}O_{22}$  ( $n = 12$ ) ( $PtO_{1,833}$ ). Расщепляются основные отражения флюоритной ячейки 111 и 220, появляются



Ф и г. 84. Схема рентгенограмм различных фаз  $Pt_nO_{2n-2}$  (основные линии) [11].

линии сверхструктуры средней интенсивности, которые индицируются в триклинной псевдоячейке.

$\text{Pr}_{11}\text{O}_{20}$  ( $n = 11$ ) ( $\text{PrO}_{1,818}$ ). Рентгенограмма похожа на рентгенограмму  $\text{Pr}_{12}\text{O}_{22}$ , но на ней более резко выражены



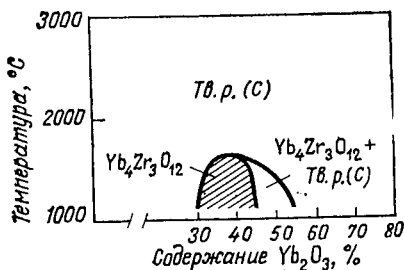
Ф и г. 85. Схема рентгенограмм различных фаз  $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$  в области малых углов (линии сверхструктуры) [11].

расщепления отражений 111 и 220. Линии сверхструктуры имеют слабую интенсивность и могут быть индицированы с помощью триклинной ячейки, близкой к предыдущей.

$\text{Pr}_{10}\text{O}_{18}$  ( $n = 10$ ) ( $\text{PrO}_{1,800}$ ). Основные отражения 111 и 220 в этом случае расщеплены на три линии различной интенсивности. Линии сверхструктуры очень слабые, и вся рентгенограмма индицируется в триклинной ячейке, три параметра которой  $a$ ,  $b$  и  $c$  равны, а углы  $\alpha = \beta \neq \gamma$ .

$\text{Pr}_9\text{O}_{16}$  ( $n = 9$ ) ( $\text{PrO}_{1,777}$ ). Рентгенограмма этой фазы заметно отличается от предыдущих. Основное отражение 111 расщеплено на четыре отражения одинаковой интенсивности, а отражение 220 расщеплено на три линии тоже одинаковой интенсивности. Отсюда легко сделать вывод, что псевдоячейка триклинная с параметрами  $a \neq b \neq c$  и углами  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ . Линии сверхструктуры имеют сильную интенсивность.

$\text{Pr}_7\text{O}_{12}(n = 7)$  ( $\text{PrO}_{1,714}$ ). Основные линии 111 и 220 флюорита расщеплены, а отражение 200 осталось без изменения. Рентгенограмма соответствует ромбоэдрическому искажению ячейки флюорита. Линии сверхструктуры имеют сильную интенсивность. Вся рентгенограмма с учетом линий сверхструктуры индицируется ромбоэдрической ячейкой. Среди промежуточных окисей эта фаза наиболее изучена.



Фиг. 86. Область гомогенности фазы  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  (по Перец-и-Жорба).

Тв. р. (С) — кубический твердый раствор.

Двойные окиси со структурами, родственными структурам окислов лантаноидов. Описанные выше окиси принадлежат к системам  $\text{MeO}_2 - \text{Me}_2\text{O}_3$  на основе одного лантаноида (Me — церий, празеодим, тербий). Возникает вопрос, нельзя ли по аналогии предсказать существование таких же фаз в системах  $\text{MeO}_2 - \text{Me}'_2\text{O}_3$ , где Me и Me' — два разных катиона. Для этого необходимо, чтобы отношение радиусов катионов  $r_{\text{M}^{3+}}/r_{\text{M}^{4+}}$  не превышало примерно 1,08. Подобные соединения были обнаружены во многих системах, образованных двуокисью циркония (Me = цирконий) с окисями элементов иттриевой подгруппы (Me' = иттербий, лютеций, скандий). Наиболее подробно изучены структуры соединений, соответствующих окиси  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$  состава  $\text{Me}_3\text{Me}'_4\text{O}_{12}$ .

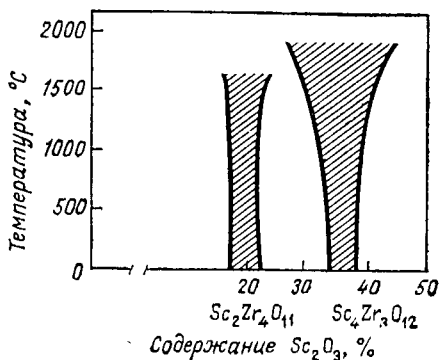
В системе  $\text{ZrO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3$  при  $1450^\circ\text{C}$  эта фаза существует в области составов от 31 до 45 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (фиг. 86). Область гомогенности фазы постепенно уменьшается с повышением температуры вплоть до  $1620^\circ\text{C}$ . Выше этой температуры существует кубический твердый раствор со структурой флюорита. На рентгенограммах образцов внутри области гомогенности интенсивность сверхструктурных линий, характерных для структуры  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ , умень-

шается по мере отклонения от состава  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ . Превращение

Ромбоэдрическая фаза  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12} \longrightarrow$

Твердый раствор со структурой флюорита  $(\text{ZrYb})\text{O}_2$

соответствует превращению типа порядок — беспорядок.



Фиг. 87. Области гомогенности фаз системы  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$  (по Лефевру).

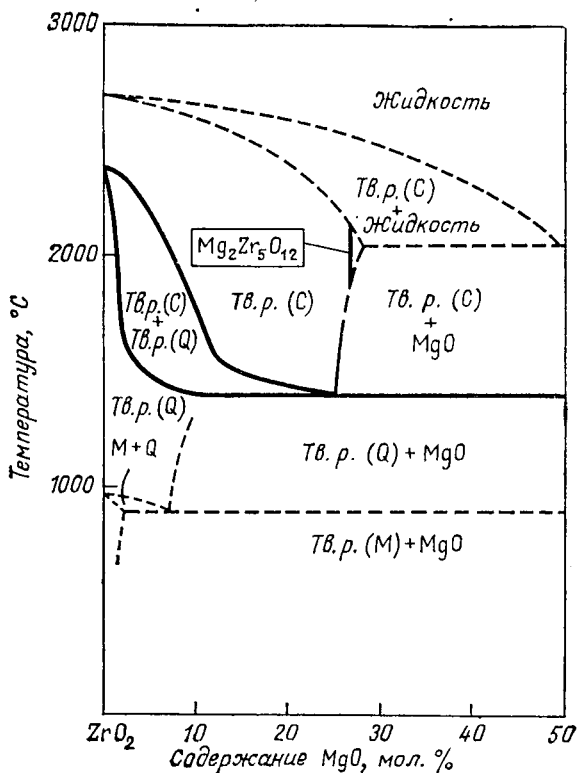
В системе  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$  (фиг. 87) область фазы типа  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$  простирается от 30 до 40 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  при  $1400^\circ\text{C}$  и от 25 до 48 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  выше  $2000^\circ\text{C}$ . В этом случае область гомогенности расширяется с повышением температуры.

В системе  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$  найдены и другие фазы. В частности, одну из фаз состава 80%  $\text{ZrO}_2 - 20\%$   $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , т. е.  $\text{Sc}_2\text{Zr}_4\text{O}_{11}$ , можно соотнести с фазой  $\text{Pr}_{12}\text{O}_{22}$ . По-видимому, при высокой температуре существует непрерывный переход между этими двумя фазами системы  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ <sup>1)</sup>.

Можно также предположить, что похожие фазы существуют и в системах  $\text{MeO}_2 - \text{Me}'\text{O}$ . В такой системе фаза типа  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$  должна иметь состав 71,4%  $\text{MeO}_2 - 28,6\%$   $\text{Me}'\text{O}$ . В системе  $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$  было найдено и подробно охарактеризовано соединение  $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$  (фиг. 88).

**Оксинитридные фазы со структурами, родственными структурам промежуточных окисей лантаноидов.** Рассмотренные структуры характерны не только для двойных или

1) В последних работах установлено, что в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$  существуют три соединения со структурами, производными от структуры флюорита ( $\text{Sc}_2\text{Zr}_7\text{O}_{17}$ ,  $\text{Sc}_2\text{Zr}_5\text{O}_{13}$  и  $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ ). — Прим. ред.

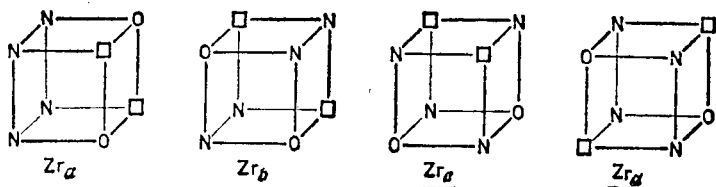


Ф и г. 88. Положение упорядоченной фазы  $Mg_2Zr_5O_{12}$  в области твердого раствора  $ZrO_2 - MgO$  (по Деламарру и Перец-и-Жорба).  
 Q — тетрагональная; M — моноклинная; C — кубическая.

тройных окисей. Они образуются также в смешанных системах  $Me - O - N$ , в которых существуют соединения типа оксинитридов. Наиболее изучены оксинитриды циркония.

При действии аммиака на двуокись циркония образуется не простой нитрид циркония  $ZrN$ , а ряд смешанных оксинитридов. Наиболее богатый азотом оксинитрид соответствует формуле  $Zr_2ON_2$ . Его структура идентична структуре оксидов лантаноидов  $Ln_2O_3$ . С кристаллографической точки зрения в решетке  $Tl_2O_3$  невозможно различить два атома кислорода из трех. Соответственно в решетке оксинитрида нельзя указать структурно неэкви-

валентные положения, занятые только азотом или кислородом. Действительно, вакантные узлы в кубической объемноцентрированной ячейке расположены на тройных осях и занимают 16-кратные позиции. Занятые анионные узлы, не расположенные на элементах симметрии, имеют кратность, равную 48. Для описания структуры оксинитрида  $Zr_2ON_2$  в качестве модели можно использовать структуру оксидов  $Ln_2O_3$ , в которой два атома кислорода из трех слу-

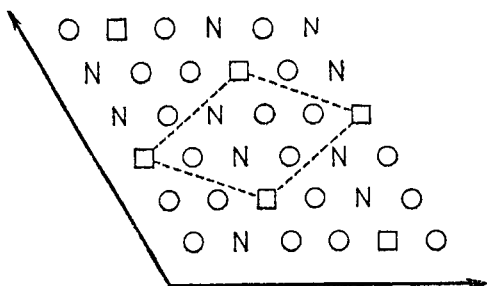


Ф и г. 89. Координационные полиэдры четырех типов вокруг атомов циркония в структуре  $\gamma$ -оксинитрида ( $Zr_2ON_2$ ).

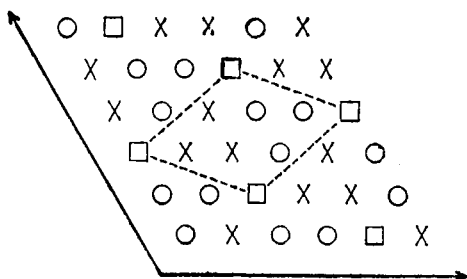
чайным образом замещены двумя атомами азота. Следовательно, формула этого оксинитрида может быть записана как  $Ln_2X_3$ , где  $X = ON_2/3$  — средний анион. Однако, если принять, что в соединении сохраняется локальная электронейтральность, то каждый атом циркония должен быть окружен двумя атомами кислорода и четырьмя атомами азота. Таким образом, две из вершин координационного куба всегда должны оставаться незанятыми. Такое распределение возможно только при исчезновении осей третьего порядка, ответственных за эквивалентность всех анионов в операциях симметрии структуры  $Tl_2O_3$ . Исчезновение тройных осей приводит к структурной неэквивалентности четырех видов атомов циркония относительно расположения в вершинах координационного куба двух атомов кислорода, четырех атомов азота и двух вакансий (фиг. 89). Основываясь на распределении вакансий в плоскости (1 1 1) структуры  $Tl_2O_3$ , в структуре оксинитрида можно локализовать положения атомов кислорода, азота и вакансий (фиг. 90).

Второй оксинитрид соответствует формуле  $Zr_7O_8N_4$  или  $3ZrO_2 \cdot Zr_2ON_2$ . Он составляет промежуточную фазу в системе  $ZrO_2 - Zr_2ON_2$ , и его структура идентична структуре оксидов  $Pr_7O_{12}$  и тройных оксидов  $Me_3Me_4O_{12}$ . Если исходить

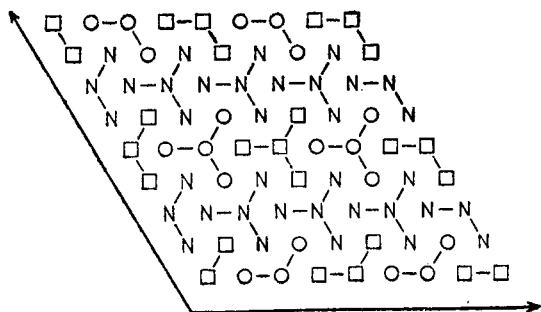




Ф и г. 90. Распределение атомов кислорода, азота и вакансий в плоскости (1 1 1)  $\gamma$ -оксинитрида [12].



Ф и г. 91. Распределение атомов кислорода и вакансий в плоскости (00.1)  $\beta$ -оксинитрида ( $Zr_7O_8N_4$ ) [12].

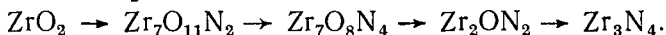


Ф и г. 92. Распределение атомов кислорода и азота и вакансий в плоскости (00.1)  $\beta$ -оксинитрида [12].

из понятия среднего аниона X, то его формулу можно записать как  $3ZrO_2 \cdot Zr_2X_3$ . В структуре  $Pt_7O_{12}$  два анионных узла являются вакантными. Если, как в предыдущем случае, предположить, что в соединении сохраняется локальная электронейтральность, то один атом циркония будет окружен четырьмя атомами азота и двумя атомами кислорода (координационное число 6), а другие — четырьмя атомами кислорода и тремя статистическими атомами X (фиг. 91). Если для структуры оксинитрида сохранить группу симметрии исходной структурной матрицы, то атомы X, атомы кислорода и вакансии нельзя расположить упорядоченно в плоскостях, перпендикулярных тройным осям. При упорядоченном распределении анионов симметрия решетки должна понизиться за счет уничтожения тройных осей (фиг. 92).

Третий оксинитрид соответствует формуле  $Zr_7O_{11}N_2$ . По формуле он приближается к фазе  $Me_{14}O_{26}$ , и его ячейка соответственно должна быть вдвое больше по сравнению с ячейкой предыдущего оксинитрида. Это предположение оправдывается на практике: на рентгенограмме появляются новые линии, которые индицируются в удвоенной ячейке. В структуре, вероятно, существуют два типа координационных кубов: одни, в которых все вершины заняты атомами кислорода, и другие, вершины которых заняты четырьмя атомами азота, двумя атомами кислорода и двумя вакансиями.

Следует отметить, что оксинитриды являются промежуточными фазами системы  $ZrO_2 - Zr_3N_4$  (очень неустойчивый нитрид  $Zr_3N_4$  получен экспериментально), но не системы  $ZrO_2 - ZrN$ :



Таким образом, соединения, изоморфные промежуточным окисям лантаноидов  $Ln_nO_{2n-2}$  ( $Ln = Ce, Pr, Tb$ ), были найдены в системах  $MeO_2 - Me'O$ ,  $MeO_2 - Me'_2O_3$  (включая  $LnO_2 - Ln_2O_3$ ) и  $Zr - O - N$ .

Эти соединения, характеризующиеся упорядоченным расположением анионных вакансий, можно объединить между собой с помощью соотношения

$$Z = \frac{\text{Число занятых анионных узлов}}{\text{Число вакантных анионных узлов}}.$$

Это соотношение применимо к трем типам соединений: в системе  $\text{MeO}_2 - \text{Me}'\text{O}$  к  $\text{Me}'_2\text{Me}_{z-1}\text{O}_{2z}\square_2$  ( $\text{Me} = \text{Zr}^{4+}$  или  $\text{Ln}^{4+}$ ), в системе  $\text{MeO}_2 - \text{Me}'_2\text{O}_3$  к  $\text{Me}'_4\text{Me}_{z-3}\text{O}_{2z}\square_2$  ( $\text{Me} = \text{Zr}^{4+}$  или  $\text{Ln}^{4+}$ ) и в системе  $\text{Zr} - \text{O} - \text{N}$  к  $\text{Zr}_z\text{O}_{2z-6}\text{N}_4\square_2$ .

Таблица 17

$z$	$\text{Me}'_2\text{Me}_{z-1}\text{O}_{2z}\square_2$	$\text{Me}'_4\text{Me}_{z-3}\text{O}_{2z}\square_2$	$\text{Zr}_z\text{O}_{2z-6}\text{N}_4\square_2$
3		$\text{Ln}_2\text{O}_3$ , форма С	$\text{Zr}_3\text{N}_4$ (неизвестная структура)
4		$\text{Pr}_5\text{O}_8$ (?)	$\text{Zr}_2\text{ON}_2$
5		$\text{Ce}_6\text{O}_{10}$ (?)	
6	$\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$	$\text{Pr}_7\text{O}_{12}$	
7		$\text{Ln}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$	
8	$\text{Mg}_2\text{Zr}_6\text{O}_{14}$ (?)	$\text{Tb}_4\text{O}_7$	$\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$
9		$\text{Pr}_9\text{O}_{16}$ , $\text{Ce}_9\text{O}_{16}$	
10	« $\text{CaZr}_4\text{O}_9$ » $\text{CaHf}_4\text{O}_9$	$\text{Pr}_5\text{O}_9$ $\text{Ln}_2\text{Zr}_3\text{O}_9$ $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ $\text{Pr}_{11}\text{O}_{20}$ $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$	
11	$\text{CaZr}_5\text{O}_{11}$ (?)	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	
13			$\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$
$\infty$	$\text{ZrO}_2$	$\text{ZrO}_2$ $\text{CeO}_2$ , $\text{PrO}_2$ , $\text{TbO}_2$	$\text{ZrO}_2$

В табл. 17 приведены примеры соединений для различных значений  $Z$ .

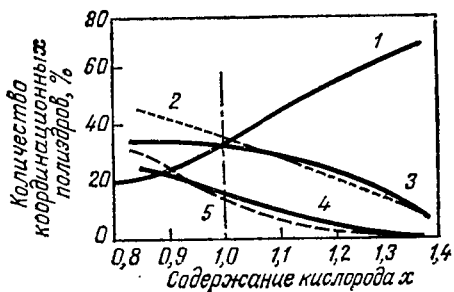
ВАКАНСИИ В ДВУХ ПОДРЕШЕТКАХ.  
ОКСИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IV И V ГРУПП

Весьма своеобразное явление нестехиометрии было обнаружено в ряде оксидов переходных элементов со структурой NaCl. Первой была изучена окись  $\text{TiO}_x$ , в которой содержатся одновременно вакансии и металла, и кислорода в широкой области составов. В результате пер-

вых исследований были установлены следующие факты:

1) область гомогенности простирается от  $TiO_{0,7}$  до  $TiO_{1,3}$ ;

2) внутри этой области состав зависит от относительной занятости узлов двух подрешеток, причем, как это следует из измерений плотности, ни одна из подрешеток не бывает полностью занята;



Ф и г. 93.

1 —  $[TiO_6]$ ; 2 —  $[OTi_6]$ ; 3 —  $[TiO_5\square]$ ; 4 —  $[TiO_4\square_2]$ ; 5 —  $[Ti-Ti_{12}]$  [6].

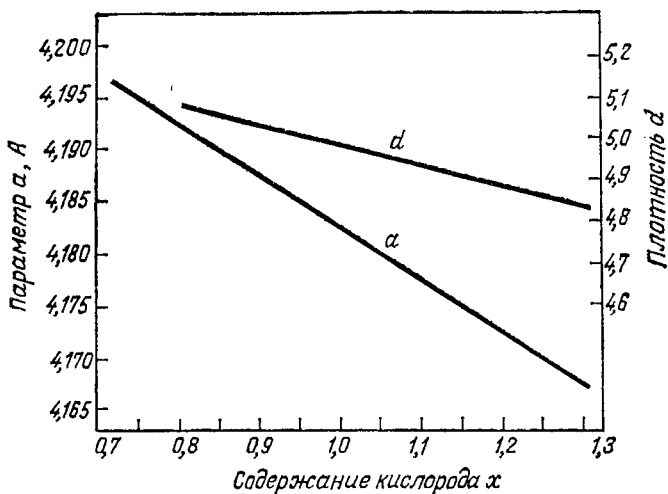
3) в фазе стехиометрического состава  $TiO$  в каждой из двух подрешеток существует по крайней мере 15% вакансий;

4) структура является кубической во всей области составов.

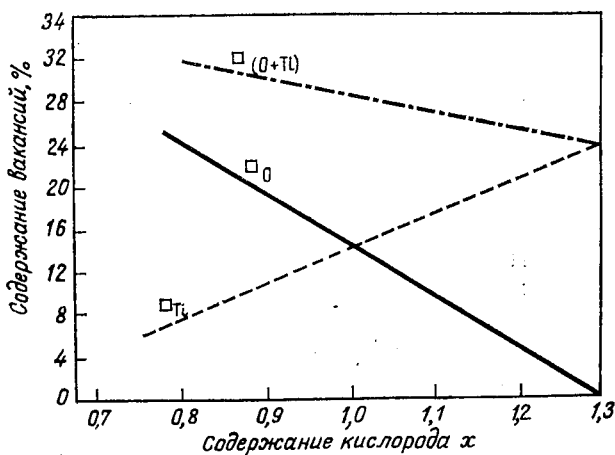
Итак, нам встретился интересный пример нестехиометрической фазы, в которой стехиометрический состав 1/1 не имеет особого значения: он образуется вследствие случайного равенства числа вакансий в обеих подрешетках.

Титан в этих фазах может быть координирован различным образом:  $TiO_6$ ,  $TiO_5\square$ ,  $TiO_4\square_2$ ,  $TiTi_{12}$  (металл). Число координированных по-разному атомов титана изменяется в зависимости от состава (фиг. 93).

Последние и более точные эксперименты, в которых проводились измерения и параметров кристаллической решетки, и плотностей (фиг. 94), позволили оценить число вакансий каждого типа для каждого состава (фиг. 95). Было установлено, что стехиометрический состав характеризуется одинаковым содержанием вакансий, близким



Ф и г. 94. Изменение параметра кристаллической решетки и плотности фазы  $TiO_x$  (по Банусу и Риду).



Ф и г. 95. Содержание вакансий титана и кислорода в фазе  $TiO_x$  (по Банусу и Риду).

к 15%. Число кислородных вакансий стремится к нулю при  $x = 1,30$ , тогда как число вакансий титана стремится к нулю только при  $x = 0,5$ . Последнее значение находится за пределами области гомогенности рассматриваемой фазы.

Основная проблема, возникающая в случае соединений этого типа, связана с определением порядка в расположении вакансий. В первом приближении при температуре выше  $1000^\circ\text{C}$  вакансии распределены случайно, и соединения имеют структуру типа NaCl. При более низкой температуре возникают различные упорядоченные состояния.

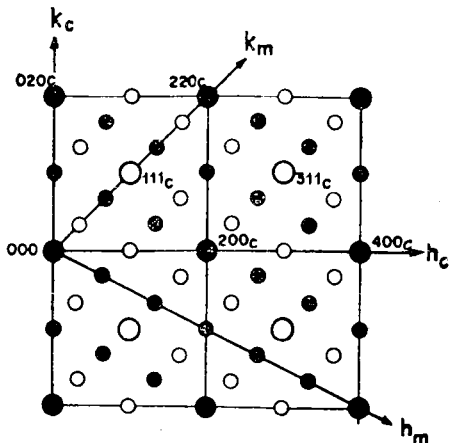
1. Рассмотрим явления, наблюдаемые вблизи стехиометрического состава  $\text{TiO}$ , т. е. в области  $\text{TiO}_{0,9} - \text{TiO}_{1,1}$ . Температура перехода равна примерно  $990^\circ\text{C}$ .

На рентгенограммах образцов, закаленных от  $1500^\circ\text{C}$ , постоянно наблюдаются модуляции диффузного фона, указывающие на существование ближнего порядка.

На рентгенограммах образцов, отожженных при  $950^\circ\text{C}$ , появляются многочисленные пятна сверхструктуры, что свидетельствует о существовании дальнего порядка. В этих же самых образцах с помощью электронного микроскопа были обнаружены небольшие эквиаксиальные области диаметром  $\sim 3$  мкм. Каждая область состоит из набора доменов в виде параллельных дорожек шириной  $300 - 1000 \text{ \AA}$ . Эти дорожки параллельны плоскости  $(1\ 1\ 0)$  ячейки NaCl.

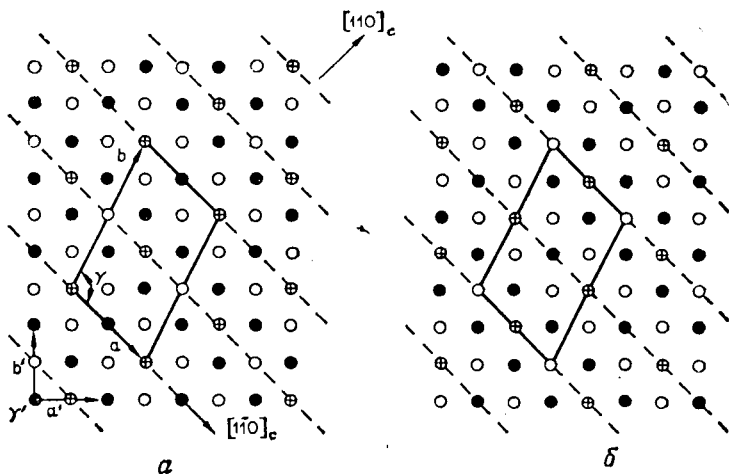
Упорядоченная фаза имеет моноклинную ячейку, которая образуется в результате деформации кубической ячейки (фиг. 96). В этой ячейке имеется 12 узлов титана и 12 узлов кислорода, из которых 16,7% вакантны ( $\sim 1/6$  часть). Сверхструктура возникает из-за отсутствия половины атомов титана или кислорода в одной из трех плоскостей, перпендикулярных направлению  $[1\ 1\ 0]$ . Таким образом, ячейка содержит две вакансии титана и две вакансии кислорода (фиг. 97).

При превращении неупорядоченной кубической структуры в упорядоченную моноклинную возникает промежуточная ромбическая структура, называемая переходной. В этой структуре вакансии расположены также в одной из трех плоскостей, перпендикулярных направлению  $[1\ 1\ 0]$ , но распределены в ней неупорядоченно.



Ф и г. 96. Обратная решетка упорядоченной  $\text{TiO}$  (ось  $l$  перпендикулярна плоскости  $hk$ ) (по Ватанабе).

● отражения при  $l = 0$ ; ○ отражения при  $l = 1$ ;  $c$  — исходная кубическая ячейка;  $m$  — упорядоченная моноклинная ячейка.

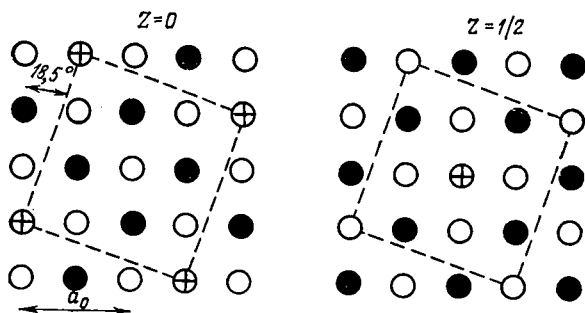


Ф и г. 97. Сверхструктура, предложенная для окиси  $\text{TiO}$  (а) и последовательных плоскостей  $(110)$  (б) (по Ватанабе).

● титан; ○ кислород; ⊕ вакансия.

2. В области составов, значительно отклоняющихся от стехиометрического, найдены две другие структуры: одна в образцах, богатых кислородом, и вторая в образцах, бедных кислородом.

а. В области  $\text{TiO}_{0,7} - \text{TiO}_{0,9}$  сверхструктура обусловлена только порядком расположения кислородных вакансий, число которых значительно превышает число вакансий титана. Они всегда находятся в одной из трех плоско-

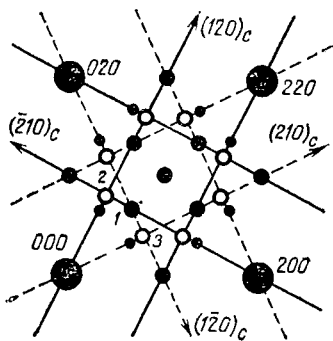


Ф и г. 98. Модель упорядоченной структуры  $\text{TiO}_{1,25}$  (по Ватанабе). Штрихами выделена тетрагональная ячейка; ● титан; ○ кислород; ⊕ вакансия.

стей (1 1 0) ячейки  $\text{NaCl}$ . Вакансии титана распределены случайно. Эта упорядоченная ромбическая структура, по-видимому, однотипна с переходной метастабильной структурой.

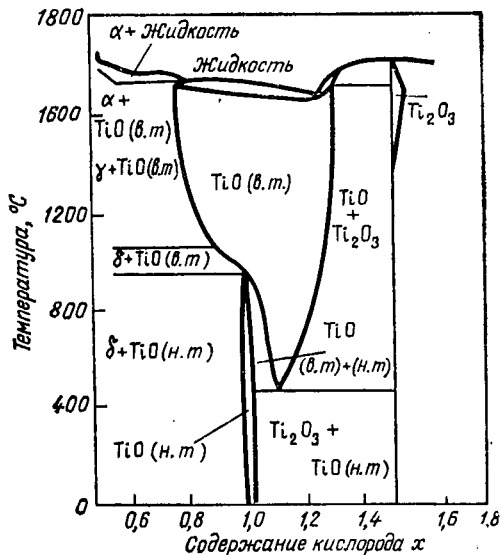
б. Вблизи состава  $\text{TiO}_{1,25}$  после отжига образцов при низкой температуре появляется тетрагональная модификация, объем которой в 2,5 раза больше объема ячейки  $\text{NaCl}$ . Следовательно, новая ячейка содержит по десять узлов титана и кислорода, причем два узла титана вакантны. Эти данные совпадают с результатами измерения плотности, согласно которым должно отсутствовать 22% атомов титана (фиг. 98). Сверхструктура подобна той, которая наблюдается в некоторых сплавах, например  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  или  $\text{Au}_4\text{Mn}$  ( $\text{Ti}$  соответствует  $\text{Ni}$ , а вакансии —  $\text{Mo}$ ). С помощью электронного микроскопа здесь была обнаружена доменная структура с доменами размером порядка





Ф и г. 99. Рентгенограмма  $TiO_{1,19}$  (по Ватанабе).

● основные линии; ● линии сверхструктуры  $TiO$ ; ○ линии сверхструктуры  $TiO_{1,25}$ .



Ф и г. 100. Диаграмма состояния системы  $Ti-O$  вблизи  $TiO_x$  (по Банусу и Риду).

н.т. — низкотемпературная форма; в.т. — высокотемпературная форма.

100 Å. Однако, поскольку форма доменов выражена неясно, их ориентацию уточнить не удастся. Эта структура устойчива при низкой температуре.

3. Определив основные упорядоченные состояния (устойчивые упорядоченные состояния соответствуют  $\text{TiO}$  и  $\text{TiO}_{1,25}$ ), рассмотрим структуру промежуточных фаз, например состав  $\text{TiO}_{1,19}$ . В результате очень подробного изучения рентгенограмм установлено, что на них имеются сверхструктурные отражения  $\text{TiO}$  и  $\text{TiO}_{1,25}$  (фиг. 99). Таким образом, доказано сосуществование двух упорядоченных фаз, которые располагаются тонкими чередующимися слоями, параллельно плоскости (2 1 0) ячейки  $\text{NaCl}$ . Более точное исследование показало, что упорядоченная структура  $\text{TiO}$  представлена в этом случае не моноклинной структурой, устойчивой при низкой температуре, а переходной ромбической структурой.

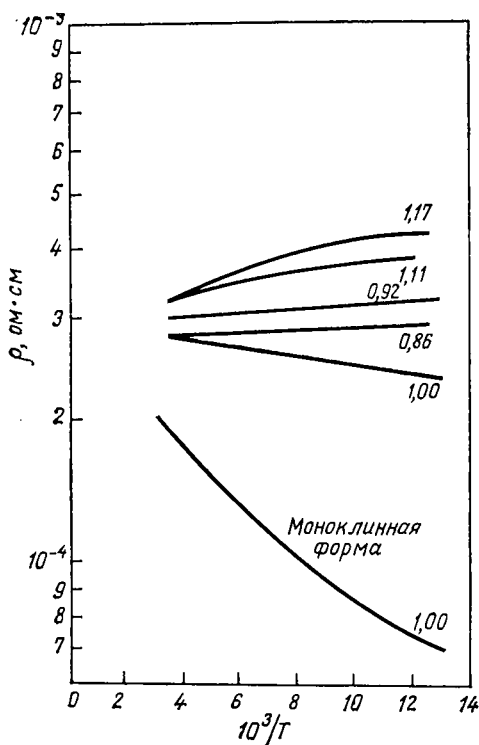
Точно расположить упорядоченные фазы на диаграмме состояния титан — кислород трудно. В связи с этим был предложен ориентировочный вариант диаграммы (фиг. 100). На ней имеется только один состав, плавящийся конгруэнтно и соответствующий  $\text{TiO}_{1,25}$ . Положение низкотемпературной моноклинной формы  $\text{TiO}$  определено также достаточно четко.

С нестехиометрией фазы  $\text{TiO}_x$  связан ряд интересных физических свойств. Рассмотрим лишь самые характерные из них.

Зависимость электрического сопротивления от температуры изучалась на закаленных образцах различных составов. Следует отметить, что во всех случаях, кроме стехиометрического состава, температурный коэффициент оказался отрицательным (фиг. 101). Энергия активации положительна для всех значений  $x$  и отрицательна при  $x=1$ . Очевидно, подобное явление обусловлено сохранением ближнего порядка в закаленных образцах, так как только в этом случае возможно установление порядка без диффузии. Стехиометрический состав характеризуется также минимальным значением магнитной восприимчивости. С другой стороны,  $\text{TiO}_x$  переходит в сверхпроводящее состояние. Температура перехода максимальна в случае стехиометрического состава (1,05K), тогда как

при отклонении от стехиометрии температура перехода становится ниже 0,08К.

Особенно интересные эксперименты были проведены при давлении 50—60 кбар и температурах 1100—1800 °С.



Ф и г. 101. Изменение электросопротивления  $\text{TiO}_x$  в зависимости от температуры при различных значениях  $x$ .

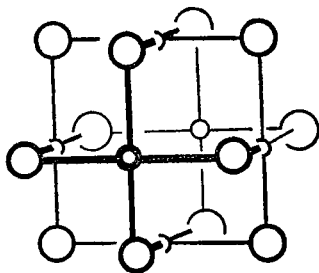
$T$  — температура, К.

В этих условиях происходит увеличение плотности на 0,6—2,5% и параметра решетки в среднем на 0,4%.

Неожиданное увеличение параметра решетки может быть объяснено только уничтожением вакансий. Для данного состава число вакансий уменьшалось приблизительно на 20%, при этом нельзя предположить дальнейшего

уменьшения числа вакансий. Наблюдалось и другое интересное явление: после отжига при атмосферном давлении происходит восстановление первоначальных параметров кристаллической решетки и плотности.

В результате термообработки под давлением изменяются и другие физические свойства. Так, наблюдается изменение температурного коэффициента электросопротивления для стехиометрического состава. Температурный коэф-



Ф и г. 102. Структура NbO.

фициент становится отрицательным. Итак, для этого стехиометрического состава наблюдаются еще большие аномалии, чем уже отмечалось. Но самым заметным является изменение температуры перехода в сверхпроводящее состояние для всех составов: она повышается до 1,5—2,2К.

Окись  $\text{VO}_x$ , область гомогенности которой простирается от  $x = 0,8$  до  $x = 1,3$ , обладает некоторыми свойствами, сходными со свойствами  $\text{TiO}_x$ . Но между этими соединениями существуют и значительные различия, особенно вблизи стехиометрического состава, которые, однако, не рассматриваются в этой книге.

Известен тип нестехиометрии, который впервые был найден на примере окиси ниобия NbO. В стехиометрическом составе NbO не занято по 25% анионных и катионных узлов ( $\text{Nb}_{0,75}\text{O}_{0,75}$ ), но область гомогенности этой фазы очень узкая ( $0,98 < x < 1,02$ ), а распределение вакансий всегда упорядоченное (фиг. 102).

Кристаллическая ячейка по своим размерам соответствует ячейке NaCl, но имеет более низкую симметрию, так что сходство между ними чисто формальное. Координационное число равно 4, а не 6, как в структуре NaCl. Каждый атом металла окружен четырьмя атомами кислорода, лежащими в одной плоскости. Неупорядоченная структура не была получена. Кроме того, установлено, что при термообработке под давлением число вакансий не уменьшается. Несмотря на кажущуюся аналогию с TiO и VO, окись NbO отличается от них, имея структуру особого типа.

## Глава 7

### КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ СДВИГ КАК ОДИН ИЗ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗ. ОКИСИ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IV, V И VI групп (Ti, V, Nb, Mo, W)

Уменьшение содержания кислорода в окисях переходных металлов не всегда приводит к образованию вакансий. Потеря кислорода может сопровождаться сжатием структуры вдоль некоторых кристаллографических плоскостей с последующим объединением полиэдров в направлении сдвига. Образующиеся таким путем фазы обычно называют фазами Магнели в связи с тем, что они были открыты в окисях таких переходных элементов, как титан и ванадий, Магнели и его сотрудниками.

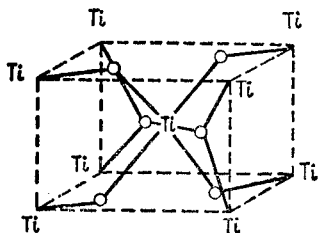
#### ОКИСИ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Структура типа рутила, в которой кристаллизуются двуокиси некоторых переходных металлов, в идеальном случае имеет тетрагональную элементарную ячейку, в которой атомы металлов октаэдрически окружены атомами кислорода, а октаэдры соединены вершинами и ребрами (фиг. 103). Возможны многочисленные деформации идеальной структуры в результате смещения атомов при образовании связей металл — металл. В структуре  $TiO_2$  кристаллизуются также двойные окиси  $AB_2O_6$  с упорядоченным расположением катионов  $A^{2+}$  и  $B^{5+}$ .

Отклонение от стехиометрии было отмечено у многих двуокисей: титана, ванадия, марганца, свинца и, по-видимому, хрома.  $MnO_2$  и  $PbO_2$  при повышении температуры распадаются до низших окисей. Из перечисленных окисей наиболее изучена  $TiO_2$ .

Область гомогенности фазы  $TiO_x$  заключена между значениями  $1,98 < x < 2$ . Первоначально предполагали

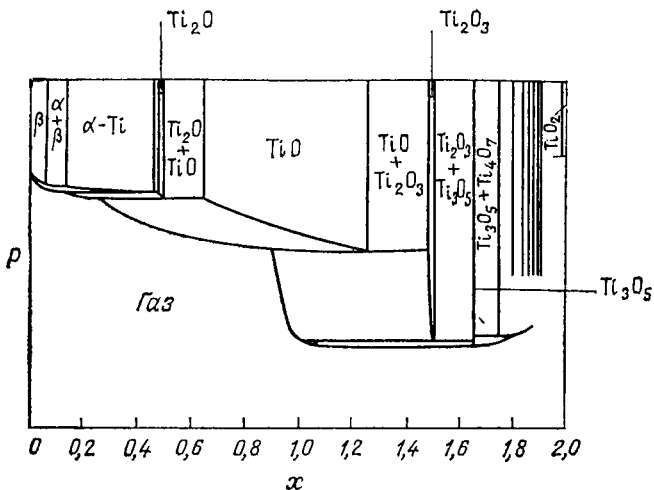
лось, что при потере кислорода удаление атомов кислорода из кристалла происходит хаотически, затем было показано существование в области  $1,7 < x < 1,9$  фазы с низкой симметрией. В настоящее время известно, что существует не меньше семи устойчивых окисей титана, образующихся в результате реакции между  $\text{TiO}_2$  и металлическим титаном. Все эти соединения имеют общую формулу  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n=4-10$ ). Проекция  $p-x$  при 1000 К диаграммы  $p-T-x$  для окисей титана изображена на



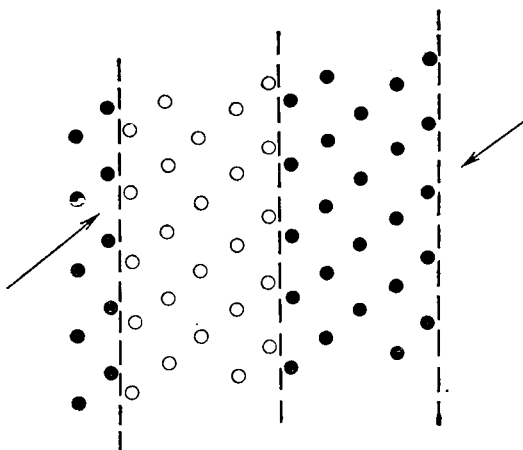
Ф и г. 103. Структура рутила  $\text{TiO}_2$ .

фиг. 104. Структуру рутила можно считать основным элементом структур гомологического ряда окисей титана. Аналогичный ряд структур был найден в окисях ванадия  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n=4-8$ ).

Хорошо определена структура фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_9$ , построенная из блоков со структурой рутила размером в пять октаэдров (фиг. 105). Каждая из фаз ряда имеет характерный для нее набор от 4 до 10 правильных октаэдров. В случае  $\text{TiO}_2$  основной структурный мотив простирается бесконечно без разрывов. В структуре низших окисей октаэдры на границах блоков имеют общие грани со смежными блоками, т. е. структурный мотив  $\text{TiO}_2$  прерывается параллельными и равноотстоящими плоскостями разрыва. В результате соединения кислородных октаэдров по граням атомы металла на границе блоков сближаются; при этом отношение кислород/титан уменьшается без образования кислородных вакансий. Совсем недавно был открыт новый ряд окисей  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $15 < n < 36$ ). Хорошо идентифицирована фаза  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ , но могут существовать и другие гомологи. Их очень трудно синтезировать, а интерпретация диаграмм очень сложна.



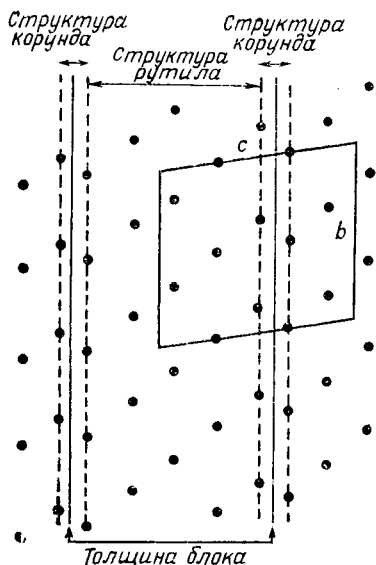
Ф и г. 104. Схематическая диаграмма  $p - x$  системы  $Ti - O$  ниже температуры плавления (по Гийе).



Ф и г. 105. Расположение атомов металла в структуре  $Ti_5O_9$ .



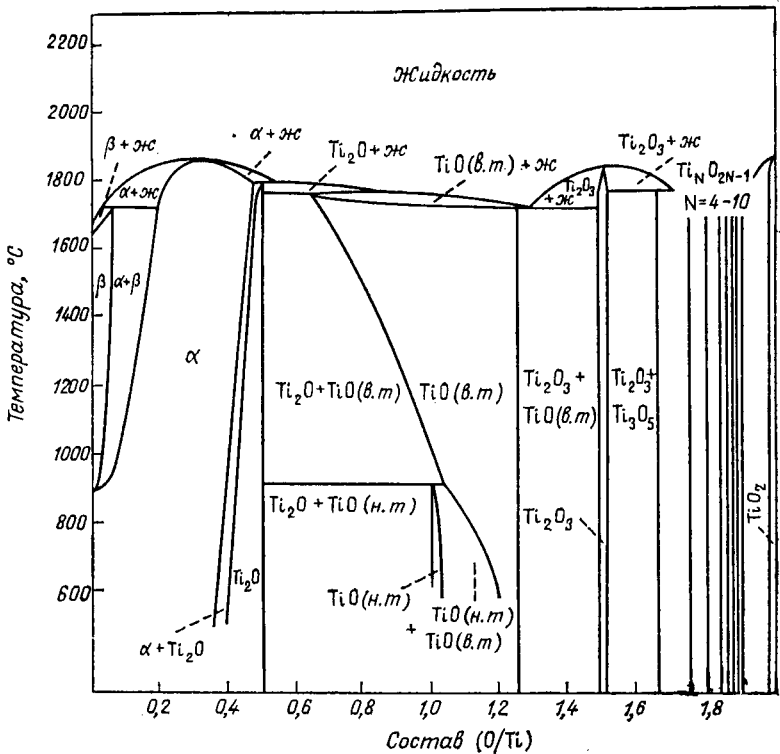
Следует отметить, что в месте соединения блоков образуется фрагмент структуры корунда, которую имеет окись  $Ti_2O_3$  (фиг. 106). Таким образом, низшие окиси титана со структурной точки зрения представляют собой промежуточные стадии от  $TiO_2$  к  $Ti_2O_3$ .



Ф и г. 106. Расположение атомов титана в направлении  $[100]$  в окиси  $Ti_5O_9$ .

Однако если рассматривать с этой же позиции окись  $Ti_3O_5$ , то она не подчиняется общим правилам. Эта окись существует в двух формах, одна из которых со структурой псевдобрукита построена из искаженных октаэдров  $TiO_6$ .

Диаграмма равновесия системы  $Ti - O$  представлена на фиг. 107. Замещение ионов  $Ti^{3+}$  в  $Ti_3O_5$  ионами  $Cr^{3+}$  приводит к аналогичному ряду  $Ti_{n-2}Cr_2O_{3n-1}$ . Существует непрерывный переход между  $Ti_7Cr_2O_{17}(MeO_{1,89})$  и  $MeO_{1,95}$  (неупорядоченная фаза типа  $TiO_2$ ).



Ф и г. 107. Диаграмма Ti — O.

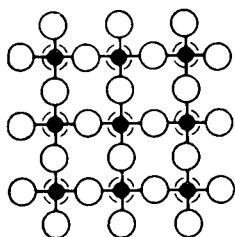
## ОКИСИ НИОБИЯ И СМЕШАННЫЕ ОКИСИ НА ИХ ОСНОВЕ

Для окиси  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  существует весьма сложный набор структур. Имеются сообщения о многочисленных модификациях, но об их действительной устойчивости мало известно. Наиболее устойчива моноклинная форма  $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{H})$ . Из многочисленных низших окисей сначала была обнаружена  $\text{NbO}_{2,417}$  и затем  $\text{NbO}_{2,46}$ .

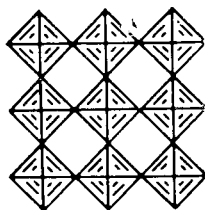
Окись  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  образует с окисями других металлов, например  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{WO}_3$ , многочисленные смешанные окиси, по структуре сходные с низшими окисями.

Наконец, при частичном замещении кислорода фтором происходит образование смешанных фаз  $NbO_xF_y$ , структуры которых относятся к тому же классу.

Рассмотрим обобщенно строение этих структур. Ниобий в окисях, как правило, имеет координационное число 6. Окружающие его октаэдры  $MeO_6$  связаны своими вер-



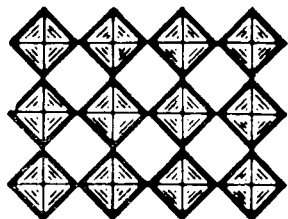
а



б

Ф и г. 108. Соединение октаэдров  $NbO_6$  их вершинами в идеальной структуре окисей ниобия [5].

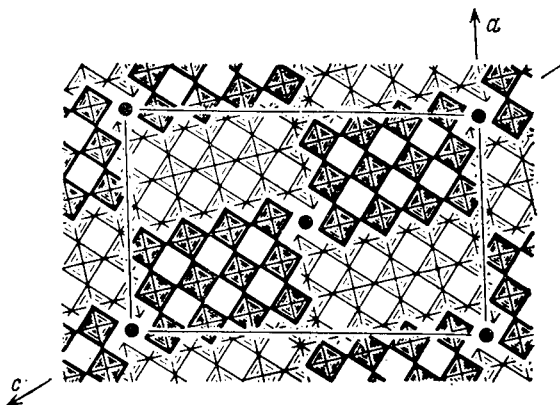
а — проекция: ○ атомы О, ● атомы Nb;  
б — схематическое изображение.



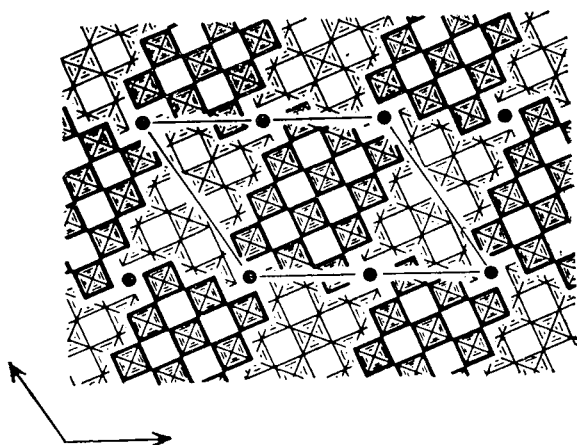
Ф и г. 109.  
(3 × 4) [5].

Блок

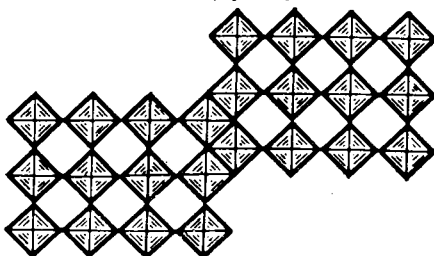
шинами в слое (фиг. 108). Совокупность связанных друг с другом октаэдров не простирается в плоскости слоя бесконечно по всему кристаллу, а ограничена небольшим числом  $n$  октаэдров в одном направлении и  $n'$  в другом (например,  $n = 3$ ,  $n' = 4$ , т. е. блок  $3 \times 4$ ). Такой блок может оставаться изолированным в плоскости слоя, не соединяясь вершинами, ребрами или гранями с соседними октаэдрами (фиг. 109). Эти блоки объединены в слое атомами металлов, расположенными в тетраэдрических положениях (фиг. 110 и 111). Обозначим изолированный блок октаэдров как  $(3 \times 4)_1$ . Блок может быть также связан с другим блоком октаэдров  $3 \times 4$  по ребрам октаэдров на концах блоков (фиг. 112). Блоки объединяются в результате кристаллографического сдвига. Группа из двух блоков в слое связана с другими группами атомов металлов в тетраэдрических положениях (фиг. 113). Обозначим



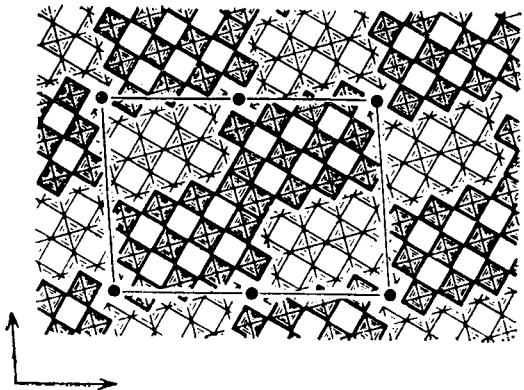
Ф и г. 110. Связь блока  $(3 \times 4)$  атомами в тетраэдрическом положении (●).



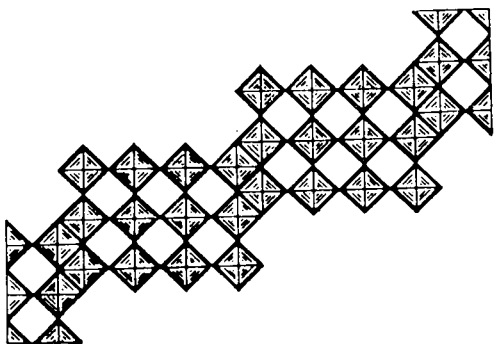
Ф и г. 111. Другой тип соединения блока  $(3 \times 4)$  атомами в тетраэдрическом положении (пример,  $WN_{12}O_{33}$ ) [5].



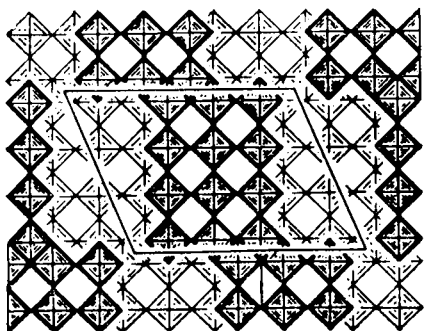
Ф и г. 112. Образование блока  $(3 \times 4)_2$ .



Ф и г. 113. Блок  $(3 \times 4)_2$ , связанный атомами в тетраэдрическом положении (●) (пример  $\text{TiNb}_2\text{O}_6$ ) [5].



Ф и г. 114. Образование цепи  $(3 \times 4)_\infty$ .



Ф и г. 115. Цепь  $(3 \times 4)_\infty$  в структуре (пример  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ ) [5].

группу из двух блоков как  $(3 \times 4)_2$ . Разумеется, возможны блоки  $(3 \times 4)_3$ ,  $(3 \times 4)_4$  и т. д., но для окисей ниобия они не были получены. Кроме того, блок может быть прочно связан по предыдущей схеме с другими блоками  $(3 \times 4)$  в бесконечные цепи. Обозначим их как  $(3 \times 4)_\infty$  (фиг. 114 и 115).

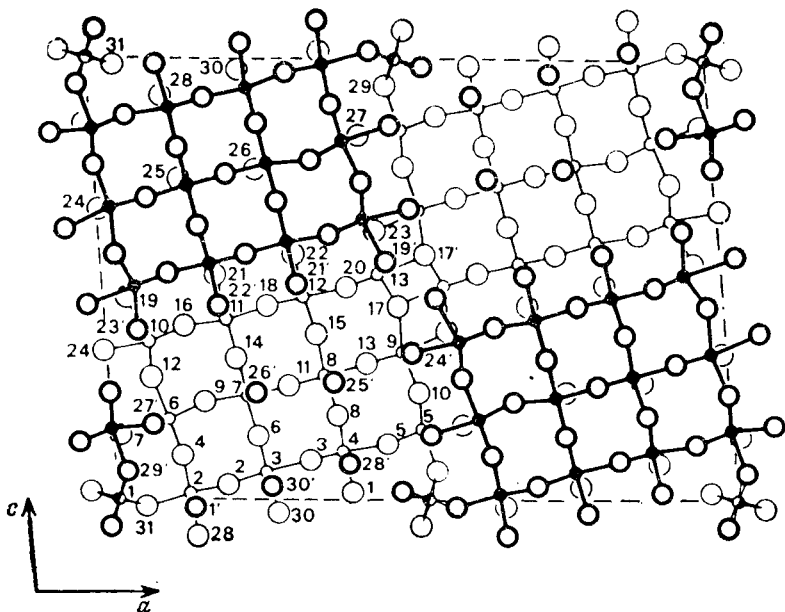
Каждый блок состоит из небольшого числа октаэдров. В известных структурах блоки содержат не меньше трех октаэдров в одном направлении и не более шести в другом ( $3 < n$  и  $n' < 6$ ).

Таким образом, заполнение слоев происходит по одной из указанных выше схем. Последовательные слои могут быть построены из одинаковых или различных блоков. Например, устойчивая форма  $Nb_2O_5$  образована слоем  $(3 \times 5)$ , следующим за слоем  $(3 \times 4)_1$ . Примеры такого рода структур приведены в табл. 18. Разумеется, представ-

Таблица 18

Последовательные слои	Природа блоков		Соединения
	слой 1	слой 2	
Идентичные	(фиг. 110 и 111)	$(3 \times 3)_1$	$PbNb_9O_{25}$
		$(3 \times 4)_1$	$WNb_{12}O_{33}$ и $W_4Nb_{26}O_{77}$
		$(4 \times 4)_1$	$W_4Nb_{26}O_{77}$ и $W_3Nb_{14}O_{44}$
$(4 \times 5)_1$		$W_5Nb_{16}O_{55}$	
$(5 \times 5)_1$		$W_8Nb_{18}O_{69}$	
(фиг. 113)	$(3 \times 4)_2$	$TiNb_{24}O_{62}$	
	$(3 \times 5)_2$	$Nb_{31}O_{77}F$	
(фиг. 115)	$(3 \times 3)_\infty$	$TiNb_2O_7$	
	$(3 \times 4)_\infty$	$Ti_2Nb_{10}O_{29}$	
	$(4 \times 4)_\infty$	$Nb_2O_5$ (форма N)	
Различные	$(3 \times 4)_\infty$	$(3 \times 3)_1$	$Nb_{24}O_{54}$
	$(3 \times 5)_\infty$	$(3 \times 4)_1$	$Nb_2O_5$ (форма H)
	$(3 \times 6)_\infty$	$(3 \times 5)_1$	$Nb_{17}O_{42}F$

ленные структуры являются идеализированными, т. е. в них не учтены возможные искажения. Так, можно сравнить идеализированную структуру  $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$  (фиг. 113) с реальной структурой, изображенной на фиг. 116.



Ф и г. 116. Реальная структура  $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$  [5].

○ атом О при  $y = 1/2$ ; двойной кружок — атом О при  $y = 0$ ; ○, ● атомы Nb;  
● атом Nb тетраэдрическом положении.

Для понимания общих принципов образования такого рода нестехиометрических фаз интересно установить взаимосвязь строения низших окисей ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$  и смешанных окисей в системах  $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{AO}_y (y < 5/2)$ , т. е. соединений, образованных окисью ниобия с окисями двух-, трех- и четырехвалентных металлов. По аналогии с окисями титана были предприняты попытки объединить эти соединения в гомологические ряды. Было установлено, что эти соединения можно подразделить по крайней мере на два ряда.

1. Ряд с общей формулой  $M_{3n}O_{8n-3}$ . Известны представители этого ряда с  $n$  от 3 до 6. Недавно открытая N форма  $Nb_2O_5$  соответствует члену ряда с  $n = 6$  ( $Me_{18}O_{45} = Me_2O_5$ ).

Особенно большое число соединений известно для  $n = 4$ , например низшая окись  $Nb_{12}O_{29}$ ; в системах  $Nb_2O_5-AO_2$ , в частности  $Nb_2O_5-TiO_2$ , соединение  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  (или  $5Nb_2O_5 \cdot 2TiO_2$ ); в системах  $Nb_2O_5-A_2O_3$  ( $A - Al, Ga$ ) соединения  $AlNb_{11}O_{29}$  (или  $11Nb_2O_5 \cdot Al_2O_3$ ); в системах  $Nb_2O_5-AO$  ( $A - Mg, Ni, Zn$ ) фазы  $Mg_{2/3}Nb_{11\frac{1}{3}}O_{29}$  (или  $17Nb_2O_5 \cdot MgO$ ).

Соединения  $Nb_{12}O_{29}$ ,  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ ,  $Mg_{2/3}Nb_{11\frac{1}{3}}O_{29}$  существуют в двух полиморфных формах — моноклинной и ромбической, которые отличаются ориентацией сдвига блоков. Соединения  $AlNb_{11}O_{29}$ ,  $Zn_{2/3}Nb_{11\frac{1}{3}}O_{29}$  и  $Ni_{2/3}Nb_{11\frac{1}{3}}O_{29}$  не имеют полиморфных форм.

2. Ряд общей формулы  $Me_{3n+1}O_{8n-2}$ , для которого получены представители, соответствующие  $7 < n < 9$ . Устойчивая модификация H- $Nb_2O_5$  входит в этот ряд с  $n = 9$ .

В табл. 19 представлена совокупность известных соединений двух рядов.

#### ОКСИ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Следует отметить, что исследованию окисей молибдена и вольфрама посвящена одна из самых лучших работ в области нестехиометрии. Тем не менее известны еще не все представители ряда этих окисей.

Окиси молибдена и вольфрама можно описать с помощью совокупности полиэдров  $MeO_6$  (октаэдр),  $MeO_4$  (тетраэдр) и  $MeO_7$  (пентагональная бипирамида), соединенных вершинами или ребрами. Структуры окисей  $MoO_3$  и  $WO_3$  являются производными от структуры  $ReO_3$ . В простой кубической решетке  $ReO_3$  кислородные октаэдры связаны своими вершинами с шестью соседними октаэдрами. В структуре  $WO_3$  правильный каркас из октаэдров всегда несколько искажен, причем характер искажения зависит от температуры. Соответственно по мере повышения температуры  $WO_3$  претерпевает несколько полиморфных пре-

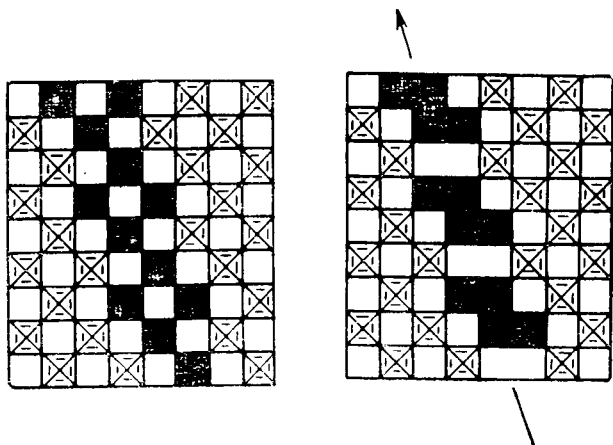


Окиси	Ряд $Me_{3n}O_{8n-3}$				Ряд $Me_{3n+1}O_{8n-2}$		
	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=9$
Низшие окиси		$Nb_{12}O_{29}$ ( $NbO_{2,417}$ ) Две модификации		$Nb_2O_5$ N	$Nb_{22}O_{54}$ ( $NbO_{2,454}$ )	$Nb_{25}O_{62}$ ( $NbO_{2,48}$ )	$Nb_2O_5$ H
Системы $Nb_2O_5-AO_2$	$TiNb_2O_7$	$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ Две модификации	$(TiNb_{14}O_{37})$			$(TiNb_{24}O_{62})$	
Системы $Nb_2O_5-A_2O_3$		$AlNb_{11}O_{29}$ $GaNb_{11}O_{29}$ Одна модификация	$(Al_{1/2}Nb_{141/2}O_{37})$ $(Ga_{1/2}Nb_{141/2}O_{37})$			$(Al_{1/2}Nb_{241/2}O_{62})$	
Системы $Nb_2O_5-AO$		$Mg_{2/3}Nb_{111/3}O_{29}$ Две модификации $Zn_{2/3}Nb_{111/3}O_{29}$ $Nb_{2/3}Nb_{111/3}O_{29}$ Одна модификация					

вращений триклинной формы в моноклинную и далее в ромбическую и тетрагональную.

Структура  $\text{MoO}_3$  в отличие от структуры  $\text{WO}_3$  имеет слоистое строение. Каждый слой образован в ней ломаной цепочкой октаэдров, имеющих общие ребра, а цепочки октаэдров соединены между собой общими вершинами.

Структуры низших окисей молибдена и вольфрама построены на основе двух этих типов.

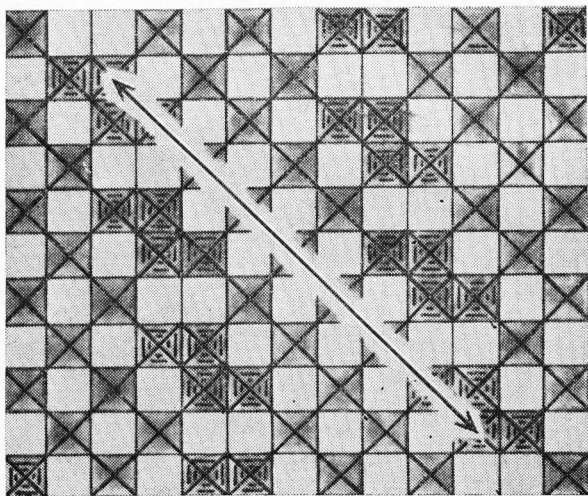


Ф и г. 117. Образование структур сдвига из октаэдров  $\text{MeO}_6$  структуры  $\text{ReO}_3$ .

**Тип  $\text{WO}_3$ .** Структурный мотив  $\text{ReO}_3$  простирается бесконечно в трех направлениях в окиси  $\text{WO}_3$ . Если же матричная структура бесконечна только в двух направлениях, а в третьем имеет конечную толщину, то возникают двумерные структурные блоки. Эти блоки могут соединяться в трехмерную структуру двумя путями. В первом случае они соединяются по ребрам октаэдров, образуя так называемую структуру сдвига (фиг. 117). Такие соединения имеют общую формулу  $\text{Me}_n\text{O}_{3n-1}$  ( $n=8-14$ ) (табл. 20). Плоскости сдвига повторяются через правильные интервалы, причем одна фаза отличается от другой своим характером периодичности, т. е. толщиной блоков структуры  $\text{ReO}_3$ . Например, структура  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  содержит группировки из девяти октаэдров (фиг. 118). Были полу-

чены смешанные окиси молибдена и вольфрама, относящиеся к этому ряду.

В структуре  $W_{20}O_{58}$  — наиболее характерного представителя ряда окисей общей формулы  $Me_nO_{3n-2}$  — группы из шести октаэдров соединены общими ребрами.



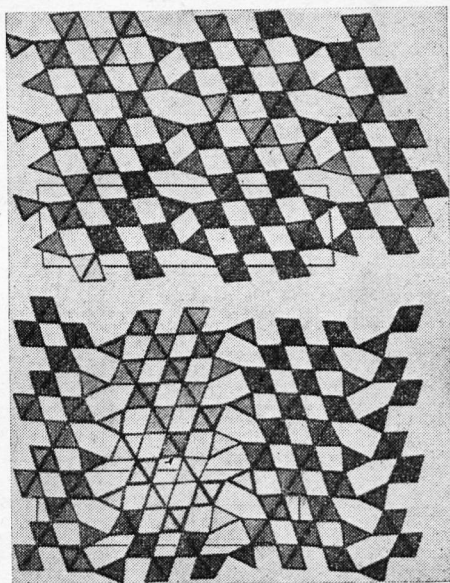
Ф и г. 118. Структура  $Mo_9O_{26}$  (ряд  $Mo_nO_{3n-1}$  с  $n=9$ ) (по Магнели и др.).

Показана группа из девяти октаэдров.

Объединение структурных блоков возможно и через координационные тетраэдры, как, например, в решетках двух полиморфных модификаций  $Mo_4O_{11}$  (фиг. 119). В обеих структурах блоки имеют одинаковый размер, но их относительная ориентация различна. Так, в моноклинной форме блоки располагаются параллельно друг другу, а в ромбической — под некоторым углом. Структура  $Mo_4O_{11}$  может быть положена в основу еще одного ряда, представители которого должны иметь структуры, отличающиеся друг от друга только размером основных блоков, но такие фазы пока не получены.

**Тип  $MoO_3$ .** Наиболее изученная структура  $Mo_{18}O_{52}$  образована из структуры  $MoO_3$  путем разбиения непре-

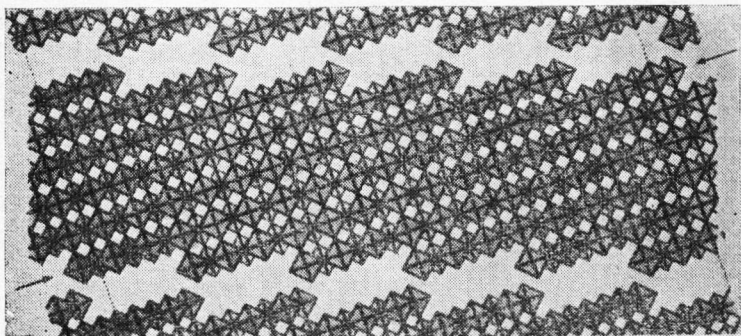
рывного слоя на отдельные полосы, несколько выклинившиеся друг относительно друга и сдвинутые вдоль одного ребра октаэдра, наклоненного к плоскости слоя (фиг. 120).



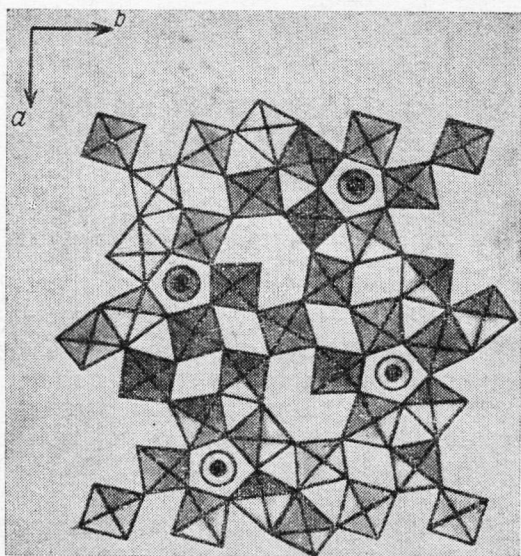
Ф и г. 119. Расположение полиэдров в двух формах  $Mo_4O_{11}$  — моноклинной и ромбической (по Магнели и др.).

Уменьшение содержания кислорода в данной фазе по сравнению с  $MoO_3$  компенсируется объединением по ребрам через определенные интервалы части кислородных октаэдров, расположенных вдоль одной линии. По существу это тоже структура сдвига, во многом похожая на предыдущие. Вероятно, образуется ряд фаз общей формулы  $Mo_nO_{3n-m+1}$ , где  $2n$  — число октаэдров в зигзагообразной линии октаэдров типа  $MoO_3$ ;  $2m$  — число концевых октаэдров; соединение с  $m=3$  соответствует ряду  $Mo_nO_{3n-2}$  ( $Mo_{18}O_{52}$ ), а соединение с  $m=4$  — ряду  $Mo_nO_{3n-3}$  ( $Mo_{25}O_{72}$ ).

**Другие типы структур.** В некоторых типах структур, например  $W_{18}O_{49}$ ,  $Mo_{17}O_{47}$  и  $Mo_5O_{14}$ , были найдены блоки в

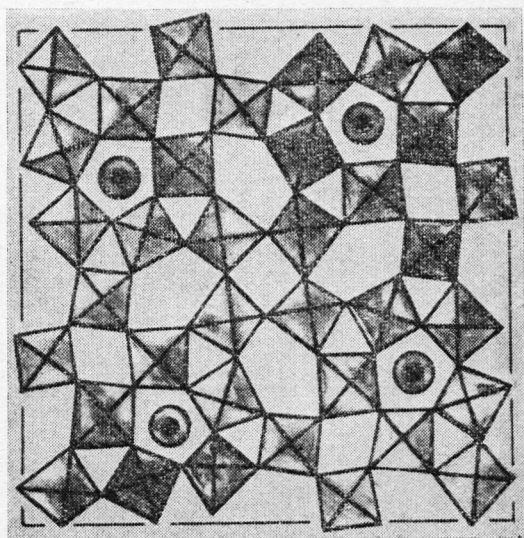


Ф и г. 120. Образование структуры  $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$  из идеальных слоев  $\text{MoO}_3$  (по Магнели и др.).



Ф и г. 121. Структура  $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$  (по Магнели и др.).  
 ● металл; ○ кислород.

форме колец из трех, четырех, пяти или шести октаэдров. Следует отметить, что в этом случае металл координирован семью атомами кислорода, расположенными в вершинах пентагональной бипирамиды, которая соединена общими ребрами с пятью октаэдрами (фиг. 121 и 122). Соединения  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  и  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ , подобные тетрагональным и гексагональ-



Ф и г. 122. Структура  $\text{Mo}_{10}\text{O}_{28}$  (по Магнели и др.).

● металл; ○ кислород.

ным вольфрамовым бронзам, имеют туннельную структуру, но в них туннели остаются не занятыми атомами щелочного металла.

В табл. 21 приведена классификация различных структурных типов окисей вольфрама и молибдена. Все эти соединения имеют определенный стехиометрический состав и упорядоченную структуру.

В настоящее время получены и подробно исследованы многие представители различных гомологических рядов соединений, образование которых связано с тем или иным вариантом структурного сдвига, но механизм сдвига окон-

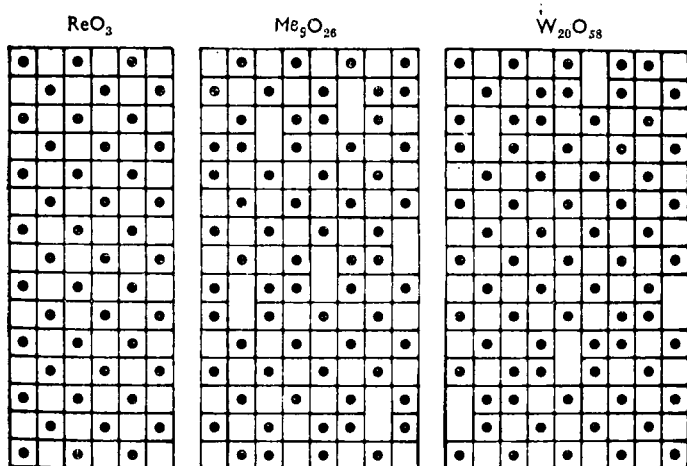
Соединения гомологического ряда  $Me_nO_{3n-1}$ 

$n$	8	9	10	11	12	14	$\infty$
Соединение	$Mo_8O_{23}$	$Mo_9O_{26}$	$(Mo, W)_{10}O_{29}$	$(Mo, W)_{11}O_{32}$	$(Mo, W)_{12}O_{35}$	$(Mo, W)_{14}O_{41}$	$WO_3$
Отношение Mo/W			1/4		1/2	1/1	

Таблица 21

Тип	Протяженность структуры	Полиэдры	Структура	Соединения
$ReO_3$	Трехмерная структура Бесконечные двумерные слои	Октаэдры Октаэдры Октаэдры и тетраэдры	Деформация блоков, связанных общими ребрами октаэдров на границах блока Блоки, связанные тетраэдрами	$WO_3$ (фиг. 117) Серия $(Me, W)_nO_{3n-1}$ $W_{20}O_{58}$ $Mo_4O_{11}$ (фиг. 119)
$MoO_3$	Бесконечные двумерные слои Одномерные цепи конечной протяженности	Октаэдры Октаэдры и тетраэдры	Октаэдры, связанные в направлении слоя вершинами, в другом направлении — ребрами Полосы $MoO_3$ , связанные тетраэдрами	$MoO_3$ $Mo_{18}O_{52}$ (фиг. 120)
		Октаэдры и пентагональные пирамиды	Кольца из трех, четырех, пяти и шести октаэдров	$Mo_{17}O_{47}$ (фиг. 121) $Mo_5O_{14}$ (фиг. 122) $MoW_{11}O_{36}$ $MoW_{14}O_{45}$ $W_{18}O_{49}$

чательно еще не выяснен. Недавно была предложена новая интересная интерпретация механизма сдвига. Рассмотрим ее на примере  $WO_3$ ,  $Mo_9O_{26}$  и  $W_{20}O_{58}$ , проекции структур которых на плоскость  $(001)$  представлены на фиг. 123.



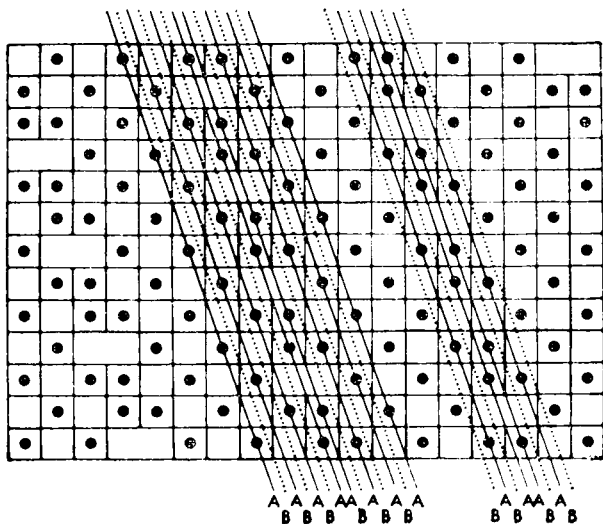
Ф и г. 123. Проекция структур  $WO_3$  ( $ReO_3$ ),  $Mo_9O_{26}$ ,  $W_{20}O_{58}$  на плоскость  $(001)$  (по Магнели и др.).

В структуре  $ReO_3$  имеются два типа плоскостей ( $\bar{1}20$ ): заполненные металлом и кислородом плоскости А, состав которых соответствует формуле  $MeO_2$ , и плоскости В, которые содержат только кислород. Эти плоскости в структуре  $ReO_3$  чередуются в последовательности АВАВАВ...

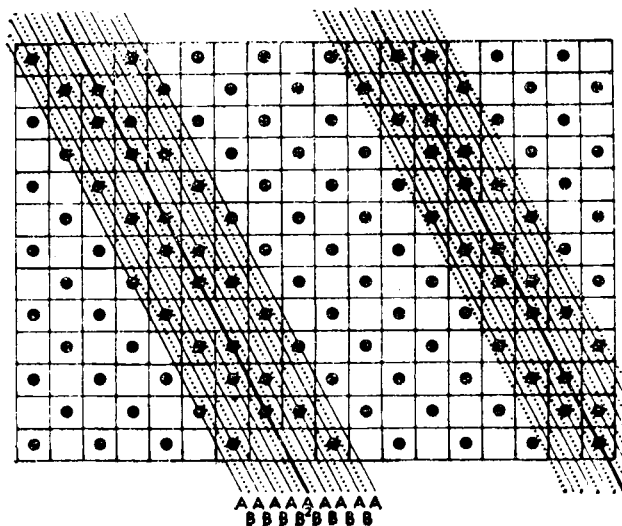
В структуре  $Mo_9O_{26}$  одна плоскость В отсутствует, поэтому устанавливается последовательность чередования плоскостей АВАВАВААВАВ... Следовательно, образование структуры  $Mo_9O_{26}$  из исходной структуры  $ReO_3$  происходит в результате удаления одной кислородной плоскости из правильного набора плоскостей ( $\bar{1}20$ ) (фиг. 124). Если выпадает одна из  $n$  плоскостей, то получается фаза общей формулы  $M_nO_{3n-1}$ .

Рассмотрим, наконец, плоскости типа ( $\bar{1}30$ ), которые в  $ReO_3$  образуют последовательность АВАВАВ...



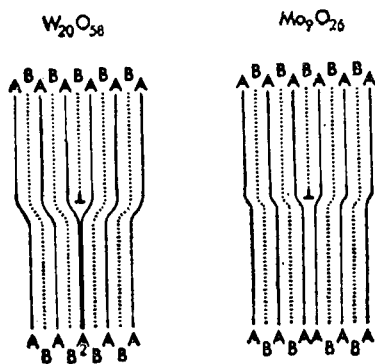


Ф и г. 124. Последовательность плоскостей  $(\bar{1} 2 0)$  в структуре  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  (по Магнели и др.).

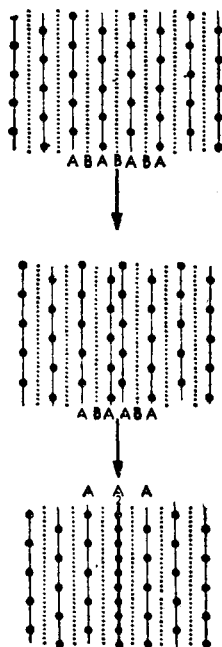


Ф и г. 125. Последовательность плоскостей  $(\bar{1} 3 0)$  в структуре  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$  (по Магнели и др.).

кости А содержат поровну металл и кислород (состав  $MO$ ), а плоскость В заполнена только кислородом. При удалении одной из плоскостей В две плоскости А объединяются в плоскости сдвига и образуют двойную плоскость А ( $A_2$ ) (фиг. 125 и 126). Возникновением таких дислокаций объясняется образование фаз со структурами, производными от  $ReO_3$  (фиг. 127).



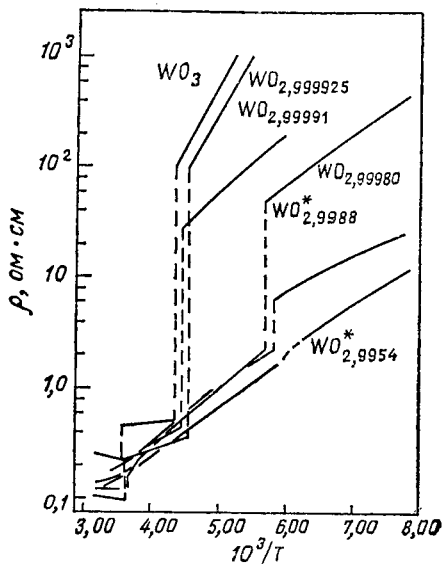
Ф и г. 126. Механизм образования фаз  $Mo_9O_{26}$  и  $W_{20}O_{58}$  (по Магнели и др.).



Ф и г. 127. Образование плоскости  $A_2$  в структуре  $W_{20}O_{58}$  (по Магнели и др.).

Было предложено несколько различных моделей для объяснения механизма образования структур сдвига непосредственно в процессе восстановления окисей типа  $ReO_3$  водородом. Основное различие между этими моделями состоит в интерпретации процесса ассоциации неупорядоченных кислородных вакансий, образующихся в начале восстановления, и их последующего упорядочения. После достижения определенной критической концентрации, часто очень низкой, вакансии объединяются вдоль

некоторого направления или плоскости. Следующий затем кристаллографический сдвиг уничтожает вакансии и разбивает структуру на отдельные части.



Ф и г. 128. Изменение удельного сопротивления кристаллов нестехиометрической окиси  $WO_3$  вдоль оси  $a$  в зависимости от температуры (по Сиенко и Бераку).

$T$  — температура, К; звездочкой отмечены кристаллы-двойники.

Структуру сдвига просто обнаружить при достаточно больших отклонениях от стехиометрии ( $WO_{2,90} = W_{20}O_{58}$ ;  $WO_{2,95} = W_{40}O_{118}$ ). Наоборот, если состав фазы  $WO_{3-x}$  близок к  $WO_3$ , то искажения структуры определяются с трудом. Так, в фазе  $W_{40}O_{118}$  плоскости сдвига отстоят друг от друга на вдвое большие расстояния  $x$ , чем в  $W_{20}O_{58}$ . При  $x < 0,01$  плоскости сдвига разделены блоками из многих сотен октаэдров. Интересные сведения о строении рассматриваемых фаз можно получить на основании их физических, и особенно электрических, свойств.

При данной температуре и, следовательно, для определенной кристаллографической формы  $WO_3$  (гл. 5) удельное сопротивление падает с уменьшением содержания кислорода (фиг. 128). Одновременно возрастает концентрация носителей  $n$ , определяемая с помощью эффекта Холла.

На основании значений проводимости  $\sigma = \eta e \mu$  и константы Холла  $R_H = -(1/\eta e)$  можно вычислить подвижность носителей. Установлено, что подвижность носителей тока уменьшается с уменьшением содержания кислорода. Подобные результаты даже для случая минимального  $x$  трудно объяснить, если предположить, что вакансии расположены неупорядоченно. Следует допускать, что порядок в расположении вакансий возникает уже при значении  $x \approx 0,0001$ . Наилучшая интерпретация электрических свойств возможна в предположении, что нестехиометрические фазы  $WO_{3-x}$  построены из блоков чистой  $WO_3$  и участков, содержащих дефекты. Перенос электронов от одного участка к другому осуществляется в результате скачка через зону, содержащую дефекты. Наконец, вполне вероятно, что между областью  $WO_3$  и областью с дефектами имеется некоторый потенциальный барьер, природа которого точно не установлена, но, видимо, близка к природе  $p - n$ -перехода.

## Глава 8

### НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, СВЯЗАННАЯ С ДЕФЕКТАМИ УПАКОВКИ. СТРУКТУРЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ОТ ПЕРОВСКИТА. ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ ФЕРРИТЫ

Этот тип нестехиометрии в принципе не отличается от предыдущего. Действительно, как было показано выше, структуру низших окисей титана можно рассматривать как чередующуюся последовательность структурных блоков  $TiO_2$  (типа рутила) и  $Ti_2O_3$  (типа  $Al_2O_3$ ). Однако эти блоки практически не отличаются друг от друга, так как они построены из координационных полиэдров вокруг ато-

Таблица 22

Формула	Природа блоков	Известные представители
$Vi_2O_3 (A_{n-1}B_nO_{3n+1})$ A—Ca, Sr, Pb, K, Na, Bi B—Ti, Nb, Ta	$Vi_2O_3 + ABO_3$ Перовскит	$1 < n < 5$
$A_nTi_6O_{10+n}$ A—Na, K	$A_2Ti_6O_{13} + A_2Ti_3O_7$	$n = 0, 3, 4$
$(ABO_3)_nAO$ A—Ca, Sr B—Ti, Zr	$AO + ATiO_3$ NaCl Перовскит	$1 < n < 3$
$xFe_2O_3, yBaO$	Переменная	
$H_{2n-2}V_nO_{3n-2}$	Толщина блоков изменяется случайным образом	$n = 4, 6, \infty$

ма одного и того же металла, но в разных состояниях окисления. Основное различие состоит только в способе сочленения кислородных октаэдров.

В этой главе рассматриваются смешанные соединения, в основном тройные, кристаллическая решетка которых образована некоторой последовательностью блоков, различных по структуре и составу.

Если в структуре соединения такие блоки объединяются произвольным образом, то образуются нестехиометрические фазы переменного состава. Но возможна и четко периодическая укладка блоков, и тогда возникает последовательность фаз определенного состава, имеющих общую формулу. Можно привести большое число соединений подобного типа, например окиси и оксигалогениды висмута, титанаты щелочных металлов, смешанные окиси со структурой перовскита, гексагональные ферриты бария, гидраты окисей ванадия.

В табл. 22 указано, из каких блоков построены некоторые из перечисленных фаз. В качестве наиболее характерных примеров рассмотрим смешанные окиси со структурой перовскита и гексагональные ферриты.

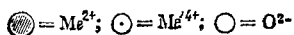
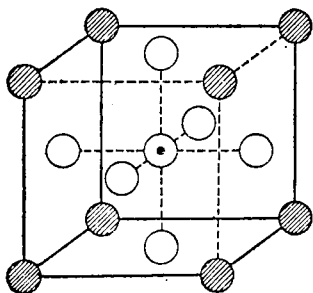
#### ТРОЙНЫЕ ОКИСИ СО СТРУКТУРАМИ, ПРОИЗВОДНЫМИ ОТ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТА

Окиси, образующиеся при взаимодействии окисей элементов IV группы (Ti, Zr, Hf, Th) и V группы (Nb, Ta) периодической таблицы с окисями щелочноземельных элементов (Ca, Sr, Ba), кристаллизуются в решетках, родственных структуре перовскита.

**Структура перовскита.** В простейшем случае структурные аналоги перовскита состава  $MeMe'O_3$  имеют простую кубическую кристаллическую решетку, вершины которой заняты ионами двухвалентного металла  $Me$ ; в центре решетки находится четырехвалентный ион  $Me'$ , а в центрах граней — ион кислорода (фиг. 129). Параметр такой решетки  $\sim 4 \text{ \AA}$ . Каждый двухвалентный катион  $Me$  окружен двенадцатью ионами кислорода, а каждый четырехвалентный катион  $Me'$  шестью ионами кислорода. Вокруг иона кислорода находятся четыре катиона  $Me$  и два катиона  $Me'$ . Катионы большего размера всегда занимают поло-

жения Me, соответствующие высоким координационным числам.

Теоретически между ионными радиусами атомов, образующих эту структуру перовскита, существует простое



Ф и г. 129. Идеальная элементарная ячейка перовскита.

соотношение:

$$R_{Me} + R_0 = \sqrt{2} (R_{Me'} + R_0).$$

Практически же возможны значительные отклонения от этого соотношения. Согласно Гольдшмидту,

$$R_{Me} + R_0 = t \sqrt{2} (R_{Me'} + R_0),$$

где  $t$  — фактор толерантности, который в реальных структурах колеблется в пределах 0,8—1,0.

По-видимому, именно размер ионов, а не их валентность определяет возможность образования структуры перовскита. Соединения такой структуры найдены в целом ряде систем:

3—3	Me (координационное число 12) — La	Me' (координационное число 6) — Al	LaAlO <sub>3</sub>
2—4	Me — Ca	Me' — Ti	CaTiO <sub>3</sub>
1—5	Me — Na	Me' — Nb	NaNbO <sub>3</sub>
0—6	Me	Me' — W	WO <sub>3</sub>

Соединения на основе окисей  $MeO$  и  $Me'O_2$ . В системе  $CaO - TiO_2$  найдены три соединения гомологического ряда  $Ca_nTi_{n-1}O_{3n-2}$  ромбической структуры со следующими параметрами решетки:

		$n$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$CaTiO_3$		$\infty$	5,381	5,443	7,645
$Ca_4Ti_3O_{10}$	$3CaTiO_3, CaO$	4	5,404	5,435	27,14
$Ca_3Ti_2O_7$	$2CaTiO_3, CaO$	3	5,412	5,426	19,50

В системе  $SrO - TiO_2$  известны следующие соединения:

$n$	$\infty$	4	3	2
Формула	$SrTiO_3$	$Sr_4Ti_3O_{10}$ $3SrTiO_3, SrO$	$Sr_3Ti_2O_7$ $2SrTiO_3, SrO$	$Sr_2TiO_4$ $SrTiO_3, SrO$
Структура	Кубическая	Тетрагональная	Тетрагональная	Тетрагональная

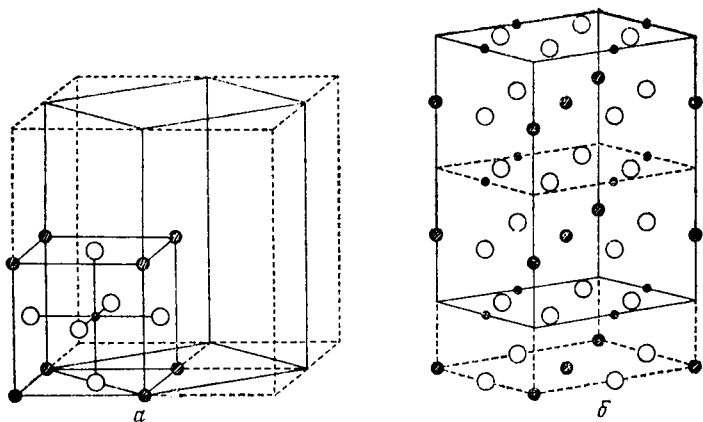
В системе  $SrO - ZrO_2$  соединения имеют тот же состав, но другую структуру:

$n$	$\infty$	4	3	2
Формула	$SrZrO_3$	$Sr_4Zr_3O_{10}$	$Sr_3Zr_2O_7$	$Sr_2ZrO_4$
Структура	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая	Тетрагональная

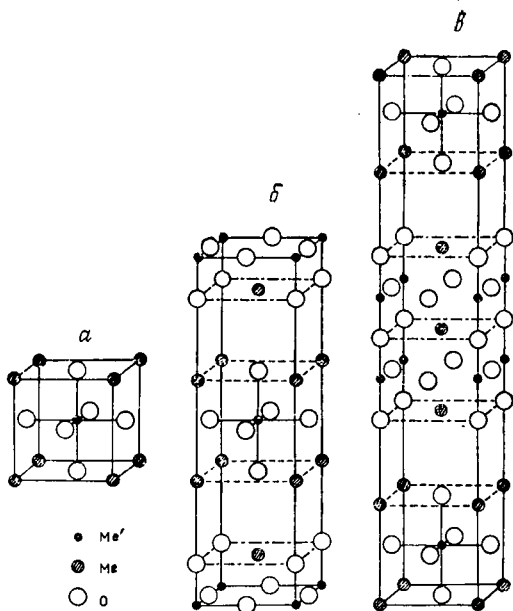
Структуры соединений  $MeMe'O_2$  можно разделить на две категории:

1) соединения с идеальной структурой перовскита, как в случае  $SrTiO_3$  ( $t=0,86$ ), и три соединения ряда





Ф и г. 130. Элементарная ячейка идеальной структуры типа перовскита.  
 Переход к ромбической ячейке (а); ромбическая ячейка (б).



Ф и г. 131. Идеальные структуры соединений  $\text{MeMe}'\text{O}_3$  (а),  $\text{Me}_2\text{Me}'\text{O}_4$  (б) и  $\text{Me}_3\text{Me}'_2\text{O}_7$  (в) [7].

$\text{Sr}_n\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$  ( $n = 2, 3, 4$ ), имеющих тетрагональную решетку;

2) соединения  $\text{MeMe}'\text{O}_3$  с искаженной структурой перовскита, к которым относятся  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{SrZrO}_3$  ( $t = 0,81$ ), и соединения  $\text{Me}_n\text{Me}'_{n-1}\text{O}_{3n-2}$  ( $n = 3, 4$ ), имеющие ромбическую решетку (фиг. 130).

**Структура соединений  $\text{Me}_n\text{Me}'_{n-1}\text{O}_{3n-2}$ .** Структуру этих фаз можно интерпретировать следующим образом. В решетке  $\text{Me}_2\text{Me}'\text{O}_4$  блоки перовскита  $\text{MeMe}'\text{O}_3$  расположены вдоль оси  $c$  и разделены двумя слоями окиси  $\text{MeO}$ . Элементарная ячейка содержит две формульные единицы  $\text{Me}_2\text{Me}'\text{O}_4$  (фиг. 131).

В  $\text{Me}_3\text{Me}'_2\text{O}_7$  два перовскитных блока заключены между двумя слоями  $\text{MeO}$ . Элементарная ячейка содержит две группировки  $\text{Me}_3\text{Me}'_2\text{O}_7$  (фиг. 131).

Структура  $\text{Me}_4\text{Me}'_3\text{O}_{10}$  построена из трех блоков типа перовскита, заключенных между двумя слоями  $\text{SrO}$ .

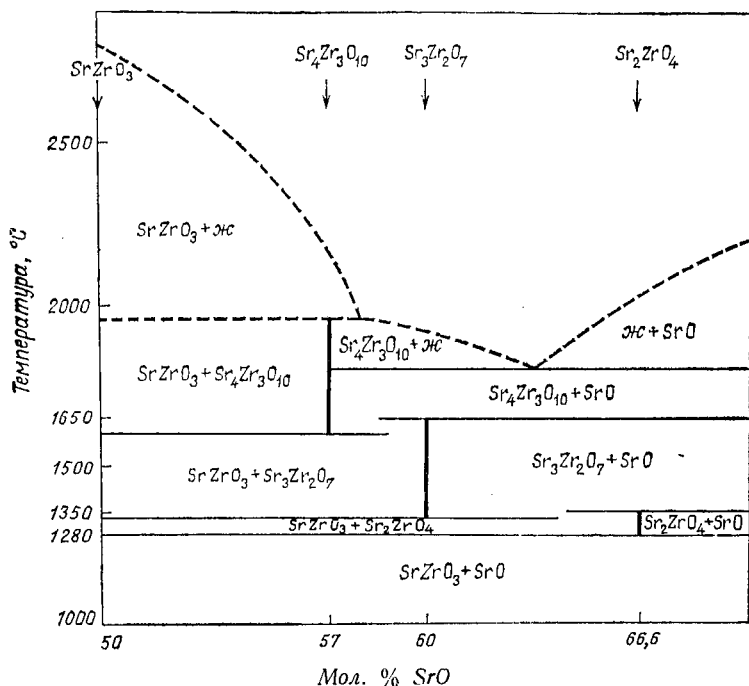
Следует отметить, что если основная структура перовскита деформирована, то отношение осей  $b/a$  в ромбической ячейке соединений  $\text{Me}_n\text{Me}'_{n-1}\text{O}_{3n-2}$  уменьшается по мере удаления от состава  $\text{MeMe}'\text{O}_3$ . Пример: система  $\text{SrO} - \text{ZrO}_2$ .

Соединение	$\text{SrZrO}_3$	$\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$	$\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}_2\text{ZrO}_4$
$n$		4	3	2
$b/a$	1,004 4	1,003 1	1,001 7	1

**Термическая устойчивость соединений  $\text{Me}_n\text{Me}'_{n-1}\text{O}_{3n-2}$ .** Рассмотрим в качестве примера систему  $\text{SrO} - \text{ZrO}_2$  (фиг. 132).

Единственным соединением, устойчивым до температуры плавления  $\sim 2800^\circ\text{C}$ , является  $\text{SrZrO}_3$  ( $n = \infty$ ). Соединение  $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$  ( $n = 4$ ) существует в интервале температур  $1650-1900^\circ\text{C}$ . При более низких температурах ( $1350-1650^\circ\text{C}$ ) устойчиво соединение  $\text{Sr}_2\text{ZrO}_4$  ( $n = 3$ ). И наконец, соединение  $\text{Sr}_2\text{ZrO}_4$  ( $n = 2$ ) устойчиво только при  $1280-1350^\circ\text{C}$ .

Таким образом, устойчивость соединений  $\text{Sr}_n\text{Zr}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$  возрастает с увеличением  $n$ . Со структурной точки зрения это означает, что термическая устойчивость возрастает по



Ф и г. 132. Диаграмма состояния системы двуокись циркония — окись стронция в области  $\text{SrZrO}_3$  —  $\text{SrO}$  [7].

мере увеличения числа блоков перовскита, разделяющих слои  $\text{SrO}$ .

#### ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ ФЕРРИТЫ

В системах  $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MeO}$  ( $\text{Me} - \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) образуются технически важные тройные магнитные соединения, которые характеризуются рядом структурных особенностей. Они имеют постоянный состав и по-

строены из большого числа различных структурных элементов.

Вполне возможно, что при высоких температурах на основе этих фаз существуют неупорядоченные структуры или твердые растворы, но они не поддаются закалке.

**Строение структурных блоков.** Структурные блоки представляют собой фрагменты кубической гранцентрированной (элемент S) или гексагональной (элемент R) плотнейших упаковок ионов кислорода, направленных вдоль оси  $c$  (фиг. 133). В блоке R один ион кислорода, расположенный в плоскости симметрии гексагональной призмы, замещается ионом бария такого же размера. Плоскость, содержащая барий, является также плоскостью симметрии для элемента R (фиг. 134). Далее для построения структуры используется элемент T (фиг. 134), который отличается от элемента R только тем, что замещение кислорода барием происходит сразу в двух последовательных слоях. Такой блок не имеет плоскости симметрии.

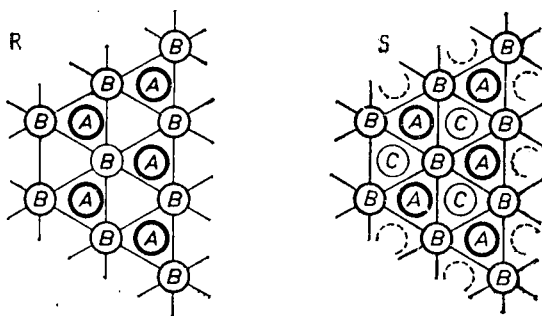
Расстояние между плоскостями, содержащими только ионы кислорода, составляет примерно  $2,30 \text{ \AA}$ . Расстояние между слоями, в которых имеется барий, будет составлять уже  $2,40 \text{ \AA}$ , так как ион  $\text{Ba}^{2+}$  несколько больше, чем ион  $\text{O}^{2-}$ . Расстояние между чисто кислородными и смешанными слоями составляет порядка  $2,35 \text{ \AA}$ .

Структурные элементы  $\text{R}^*$  и  $\text{S}^*$  образуются из элементов R и S путем вращения их на  $180^\circ$  вокруг оси  $c$ .

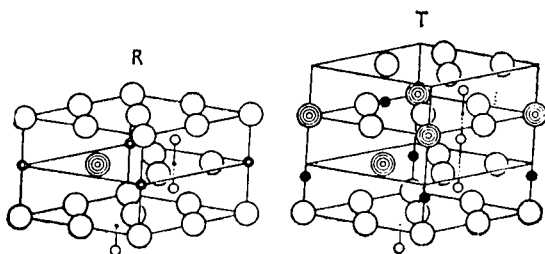
В этих различных блоках ионы металлов (за исключением бария) занимают три типа пустот: октаэдрические, тетраэдрические, как в шпинелях, и узлы с координационным числом 5, в которых металл окружен ионами кислорода по вершинам тригональной бипирамиды. Центры последних узлов находятся в слоях, содержащих ионы бария.

**Примеры конкретных соединений.** *а. Шпинели  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ .* Структура таких шпинелей построена из элементов S, упакованных вдоль оси  $c$  (фиг. 135). По оси  $c$  период идентичности соответствует шести интервалам между слоями кислорода, т. е.  $2,30 \times 6 = 13,8 \text{ \AA} \approx a\sqrt{3}$ , где  $a$  — параметр решетки шпинели.

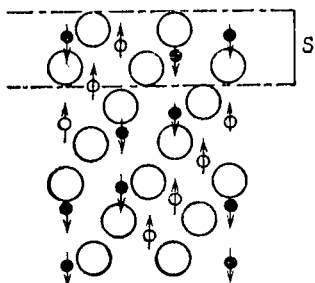
*б. Структура соединения  $\text{M} = \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , или  $\text{BaO}$ ,  $6 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ , изоструктурного магнето-плюмбиту, образована*



Ф и г. 133. Схема гексагональной (R) и кубической гранецентрированной (S) плотных упаковок.

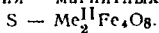


Ф и г. 134. Элементы R и T структуры гексагональных ферритов.

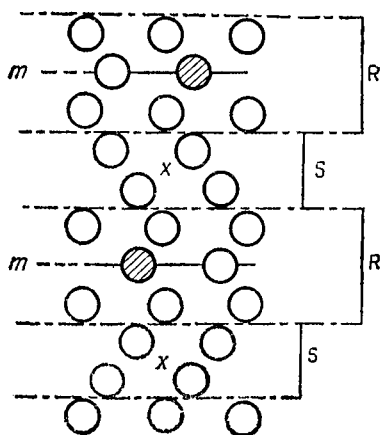


Ф и г. 135. Расположение элементов S в структуре шпинели.

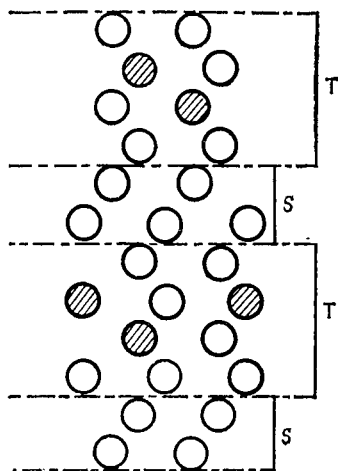
○ кислород; ●, ○ катионы в тетраэдрических и октаэдрических положениях; ↑ ориентация магнитных моментов;



из элементов S и R, чередующихся вдоль оси  $c$  в последовательности  $R^*S^*RS$  (фиг. 136). Поскольку в данном случае существуют плоскости симметрии, число слоев в элементарной ячейке равно 10, и параметр идентичности равен  $2,3 \times 10 \approx 23 \text{ \AA}$ .



Фиг. 136. Расположение элементов R и S в структуре  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . X — центр симметрии; m — плоскость симметрии;  $M = \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .



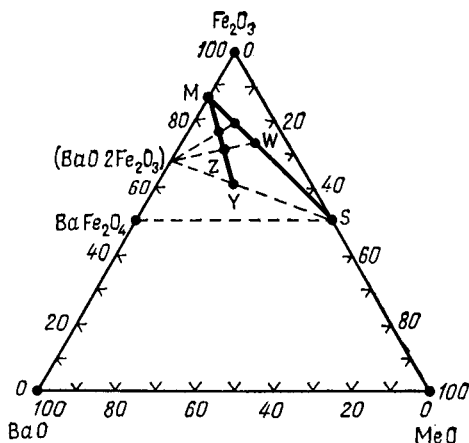
Фиг. 137. Расположение элементов S и T в структуре  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ . Y —  $\text{Ba}_2\text{Me}_2^{\text{II}}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ .

в. Структура соединения  $Y = \text{BaMeFe}_6\text{O}_{11}$  образована из элементов S и T, причем каждая группа TS повернута по отношению к соседней группе на угол  $120^\circ$  (фиг. 137). Параметр решетки  $c$  соответствует  $3 \times 6 = 18$  интервалам между слоями кислорода или  $\sim 42 \text{ \AA}$  ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ). Последнюю структуру схематически можно представить как  $(TS)_3$ .

Другие соединения системы легко выводятся из этих трех основных соединений:  $W = M + 2S$ ,  $Z = M + 2Y$ . Во всех случаях параметр  $a$  будет один и тот же, равный примерно  $5,88 \text{ \AA}$ .

Символ	Состав	Строение	Симметрия	Число слоев кислорода на ячейку	Параметр $c$ , Å $2,3\text{Å} < x < 2,45\text{Å}$
S	$\text{MeFe}_2\text{O}_4$	S	Ромбоэдрическая	6	$\approx 13,8$
M	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	$\text{RSR}^*\text{S}^*$	Гексагональная	10	$23,3 \approx 2(5 \times x)$
Y	$\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	$(\text{TS})_3$	Ромбоэдрическая	18	$43,5 \quad 3(6 \times x)$
W	$\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$	$\text{RS}_2\text{R}^*\text{S}^*$	Гексагональная	14	$32,8 \quad 2(7 \times x)$
Z	$\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	$\text{RSTSR}^*\text{S}^*\text{T}^*\text{S}^*$	Гексагональная	22	$52,3 \quad 2(11 \times x)$
X	$\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$	$(\text{RSR}^*\text{S}_2^*)_3$	Ромбоэдрическая	36	$84,1 \quad 3(12 \times x)$
U	$\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$	$(\text{RSR}^*\text{S}^*\text{T}^*\text{S}^*)_3$	Ромбоэдрическая	48	$113,1 \quad 3(16 \times x)$

Положение некоторых из рассматриваемых соединений на тройной диаграмме  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{MeO}$  показано на фиг. 138.



Ф и г. 138. Тройная диаграмма  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{MeO}$ .

$M = \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ;  $S = \text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$ ;  $W = \text{BaMe}_2\text{Fe}_{18}\text{O}_{27}$ ;  $Y = \text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ,  
 $Z = \text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

Следует отметить, что на примере этих соединений снова возникает вопрос о пределах применимости понятия «фаза». Что представляют собой соединения, структуры которых образованы одними и теми же элементами, расположенными в различной последовательности: однородную фазу, в решетке которой имеются дефекты упаковки, или многочисленные наборы дискретных сосуществующих соединений? Как показали последние эксперименты, даже в монокристаллах можно обнаружить сосуществующие дискретные соединения.

*Замечание.* В случае оксинитрида алюминия  $\delta$ , рассмотренного в гл. 6, видимо, имеет место переход между типами нестехиометрических фаз, обсужденных в гл. 6 и 7.



ЯВЛЕНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ В ДРУГИХ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Глава 9

НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ

Различные типы нестехиометрических фаз, известные для окисей, образуются также в сульфидных системах. Не останавливаясь на примерах подобных соединений, рассмотрим примеры новых типов халькогенидных фаз переменного состава.

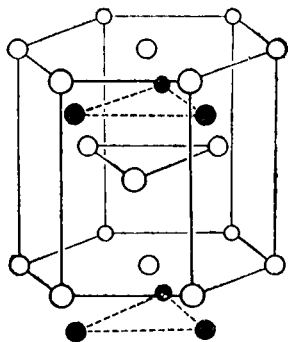
Соединения серы, селена и теллура с переходными металлами представляют собой типичные нестехиометрические фазы. Остановимся более подробно на соединениях переходных элементов первого периода, имеющих общую формулу  $B_nX$ , где  $n = 1/2 - 1$ . В основе структуры этих фаз обычно лежат структуры определенного состава двух типов:  $NiAs$  ( $n = 1$ ) и  $Cd(OH)_2$  ( $n = 1/2$ ).

В структуре  $NiAs$  анионы образуют плотную гексагональную упаковку, в которой катионы  $B$  занимают октаэдрические узлы, т. е. структура состоит из последовательных слоев  $B - X - B - X$  (фиг. 139). Каждый катион окружен шестью анионами по вершинам трехгранной призмы. Такой координационный полиэдр образуется, если верхнюю часть анионного октаэдра в структуре типа  $NaCl$  повернуть на  $60^\circ$ . Если с этой точки зрения сравнивать структуры  $NaCl$  и  $NiAs$ , то можно прийти к выводу, что в ионных соединениях при значительном электростатическом отталкивании между одноименными ионами более устойчивой должна быть структура  $NaCl$ . Действительно, в случае галогенидов щелочных металлов и окисей состава  $BX$  реализуется структура  $NaCl$ . Структуру  $NiAs$  имеют сульфиды, селениды и теллуриды состава  $BX$ .

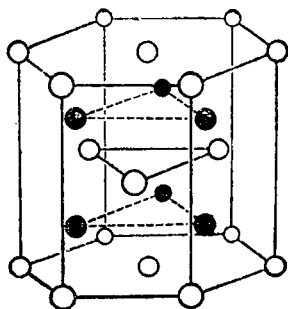
В структуре  $Cd(OH)_2$  или  $CdI_2$  анионная подрешетка такая же, как и в  $NiAs$ , но в катионной подрешетке половина атомов удалена, в результате чего возникает после-

довательность слоев — В — X' — X — В — X — X — ...  
... (фиг. 140).

Было установлено, что существует большое число фаз со структурами, промежуточными между двумя этими крайними случаями: в одних случаях происходит заполнение свободных узлов в структуре  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , в других возникают вакансии в структуре  $\text{NiAs}$ . Возможность удаления атомов металла только одного слоя из двух указывает



Ф и г. 139. Структура  $\text{NiAs}$ .  
○ As; ● Ni.



Ф и г. 140. Структура  $\text{CdI}_2$ .  
○ I; ● Cd.

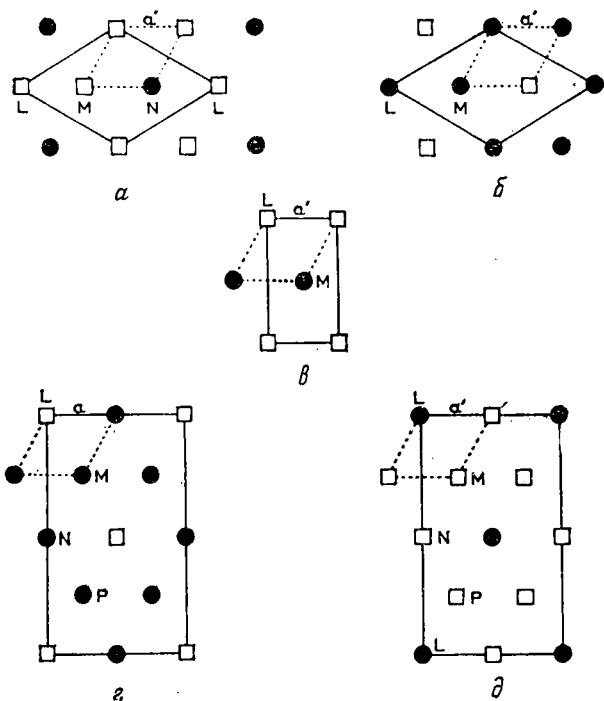
на то, что связи атомов, заполняющих оба этих слоя, неодинаковы. Именно в этом состоит особенность структурного перехода  $\text{NiAs} - \text{Cd}(\text{OH})_2$ , представляющего собой важный аспект проблемы нестехиометрии в этих соединениях.

Характерной особенностью сульфидных фаз является тенденция катионов и вакансий упорядочиваться в октаэдрических узлах структуры  $\text{NiAs}$ . Вычисления, проведенные в гл. 1, показывают, что энергия стабилизации вследствие такого расположения значительна.

На основании этих достаточно простых соображений можно предложить классификацию возможных типов промежуточных структур, которые образуются на основе псевдоячейки типа  $\text{NiAs}$  в результате чередования занятых и свободных катионных плоскостей.

В простейших случаях (фиг. 141) можно считать, что имеется следующее упорядочение вакансии в свободных

плоскостях: в соединении  $B_3X_4$  плоскости заполнены на  $1/2$ , в  $B_2X_3$  — на  $1/3$ , в  $B_5X_6$  — на  $2/3$ , в  $B_5X_8$  — на  $1/4$ , в  $B_7X_8$  — на  $3/4$ .



Ф и г. 141. Двумерные ячейки в вакантной плоскости (0 0 1) соединений  $B_2X_3$  (а),  $B_5X_6$  (б),  $B_3X_4$  (в),  $B_7X_8$  (г),  $B_5X_8$  (д) [1].  
— — — контуры псевдоячейки.

Таким образом, истинная трехмерная решетка построена из множества блоков матричной структуры NiAs с параметрами  $a'$  и  $c'$ . Различия между структурами отдельных фаз состоят в последовательности расположения вакантных плоскостей вдоль оси  $c'$ . В соответствии с этим параметр решетки должен быть кратным параметру субъединицы.

Рассмотрим указанные фазы в порядке их постепенного удаления от состава ВХ.

**ВХ.** В фазах ВХ характер связи, очевидно, является промежуточным между ионным и металлическим. Ионный характер наиболее резко выражен при максимальном отношении параметров  $c/a$ . При малых значениях  $c/a$  устанавливается сильное взаимодействие между атомами металла, расположенными друг под другом вдоль оси шестого порядка, в результате чего координационное число металла возрастает до 8. Величину отношения  $c/a$  и энтальпию образования соединений можно рассматривать как некоторую оценку степени ионности связи. Обе величины закономерно изменяются в одном направлении от соединения к соединению, что можно видеть в приведенной ниже таблице:

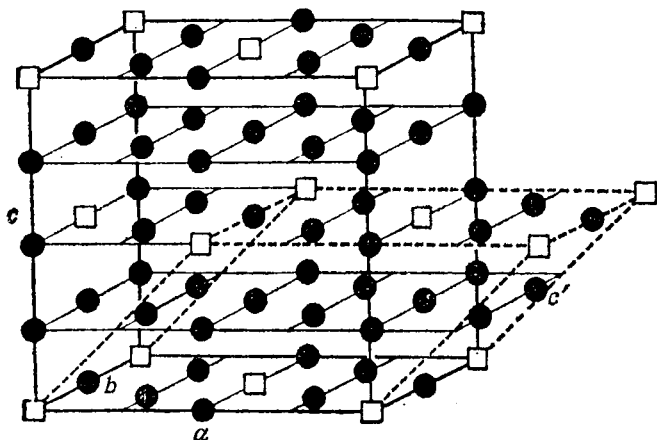
ВХ	$c/a$	$\Delta H$ , ккал/моль	Область гомогенности, ат. % X
VS	1,748	-22,5	?
FeS	1,63	-11,4	3,3
MnTe	1,618	-11,25	0,5
NiS	1,555	-14	1,46
CoS	1,538	-11	3
NiSe	1,461	-5	?
CoSe	1,463	-5	?
CoTe	1,381	-4,5	9,7
NiTe	1,350	-4,5	16,1

Установлено, что наибольшие отклонения от стехиометрии наблюдаются в фазах, для которых характерен металлический тип связи.

Сравнение вычисленных и измеренных плотностей показывает, что в соединениях стехиометрического состава, например VS, имеется значительное количество вакансий. Это объясняется в предположении, что кристаллическая решетка VS содержит две группировки  $V_{6/7}S_{6/7}$  и, следовательно, в структуре отсутствует один из каждых семи атомов. Аналогичные расхождения между измерен-

ными и вычисленными плотностями были найдены для TiSe, TiTe, CoTe, ZrTe.

Для ZrTe вычисленным значениям плотностей лучше всего соответствует формула  $Zr_{4/5}Te_{4/5}$ . Вероятно, вакансия, возникающая из-за отсутствия одного из семи ( $V_{6/7}S_{6/7}$ ) или из пяти ( $Zr_{4/5}Te_{4/5}$ ) атомов, располагается упо-



Ф и г. 142. Структура  $V_7\Box X_8$  (модификация  $c = 2c'$ ) [1].

□ вакансия; ● В.

рядочно, но при этом образуется сверхструктура очень большого размера, и ее обнаружение сопряжено с большими экспериментальными трудностями.

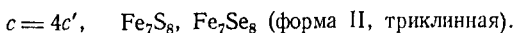
В случае TiSe и TiTe формула близка к  $Ti_{7/8}X_{7/8}$  и истинная гексагональная решетка имеет вдвое большие параметры, чем подрешетка NiAs.

В конечном счете одновременное отсутствие атомов В и X, видимо, является скорее правилом, чем исключением. С этой точки зрения структура NiAs фактически является метастабильной формой, и состав  $VX_{1,0}$  соответствует лишь границе области гомогенности фазы стехиометрического состава  $VX_{1,1}(V_7X_8)$ , которая образуется, когда заняты все анионные положения.

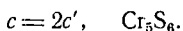
**$V_7X_8$ .** Эта фаза по составу соответствует минералу пирротину. В одной из кристаллических плоскостей струк-

туры пирротина отсутствует один из четырех атомов железа, вследствие чего решетка пирротина становится моноклинной.

Соединения состава  $B_7X_8$  можно подразделить на типы в соответствии с периодом решетки сверхструктуры вдоль оси  $c$ :

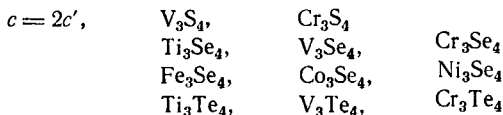


$B_5X_6$ . В этой фазе отсутствует каждый третий атом металла в одном из двух металлических слоев.



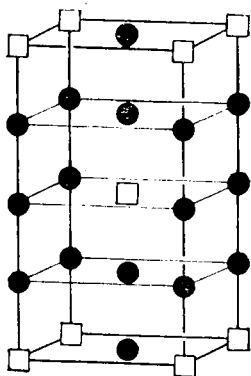
$B_3X_4$ . В каждом втором металлическом слое отсутствует один из двух атомов металла (фиг. 143). Этот тип структуры широко представлен в двойных и тройных сульфидах.

#### Двойные соединения



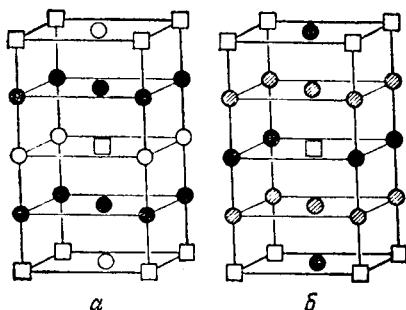
*Тройные соединения.* Известно большое количество соединений типа  $B_3X_4$  с двумя катионами. В структуре таких соединений состава  $BV_2X_4$  могут возникать вакансии для каждого из металлов. В изученных соединениях катионные вакансии в целом размещаются так же, как и в  $B_3X_4$ . Основной проблемой здесь является определение порядка распределения металлов  $B$  и  $B'$  по узлам катионной подрешетки. Существуют два вида катионных узлов: узлы  $P$  в заполненных плоскостях и узлы  $L$  в вакантных плоскостях, причем количество узлов  $P$  вдвое больше, чем узлов  $L$ . Возможны два варианта распределения катионов в решетке (фиг. 144): катионы  $B'$  находятся в узлах  $P$  и катионы  $B$  в узлах  $L$  (нормальная структура); катионы  $B$  и половина катионов  $B'$  занимают узлы  $P$ , а другая половина  $B'$  — узлы  $L$  (обращенная структура). Структуру нормального типа имеют  $FeCr_2Se_4$  и  $NiCr_2S_4$ , структуру обращенного типа —  $TiCr_2Te_4$ .

Очевидно, что подобная интерпретация структуры халькогенидов  $VB_2'X_4$  имеет много общего с описанием структуры шпинелей аналогичного состава. Между этими двумя типами структур существует и более тесная связь. В частности, некоторые сульфиды, например  $FeCr_2S_4$ , имеют структуру шпинели. Была установлена возможность полиморфных превращений халькогенидов из структуры  $NiAs$  в структуру шпинели.



Ф и г. 143. Структура  $V_3□X_4$  ( $c=2c'$ ) [1].

□ вакансия; ● В.

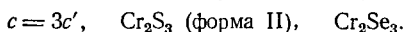
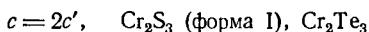


Ф и г. 144. Структура  $VB_2'X_4$  типа  $V_3□X_4$  [1].

*a* — нормальная; *б* — обращенная; ○ В; ● В'; заштрихованными кружками обозначены  $(B + B')/2$ .

$VB_2'X_4$  (тип  $NiAs$ )  $\rightleftharpoons VB_2'X_4$  (тип шпинели). Это превращение происходит при высокой температуре и повышенном давлении в случае  $FeCr_2S_4$ ,  $CoCr_2S_4$ ,  $CuCr_2Se_4$ ,  $CuCr_2Te_4$  и при изменении состава в фазах  $CuSe$ ,  $nCr_2Se_3$ . В пределах  $1 < n < 2,5$  реализуется структура шпинели, а при  $n > 2,5$  возникает структура  $V_3□X_4$ , производная от  $NiAs$ .

$V_2X_3$ . Примерами таких соединений служат

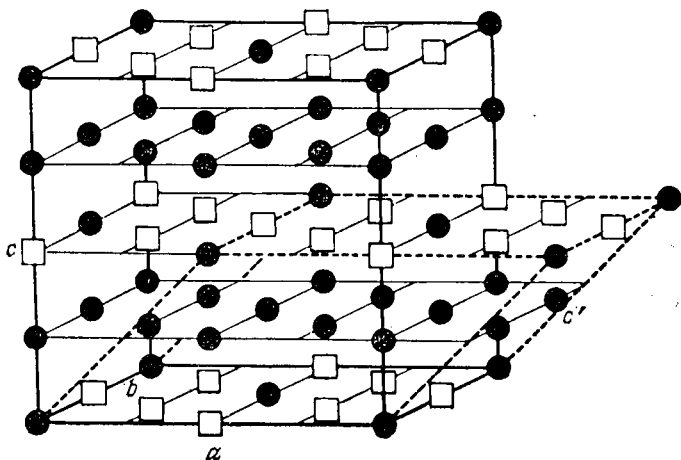


В их структуре в каждом из двух катионных слоев отсутствуют два атома металла из трех.

$V_5X_8$ . В этой фазе уже отсутствуют через слой три из четырех атомов металла (фиг. 145):



$VX_2$ . В этой фазе полностью удален один из двух катионных слоев, т. е. имеет место структура  $CdI_2$ .



Ф и г. 145. Структура  $V_5\Box_3X_8$  [1].

$\square$  вакансия;  $\bullet$  В.

При сравнении областей гомогенности нестехиометрических фаз типа  $CdI_2$  (табл. 24) можно видеть их заметное расширение в системах  $Co - Te$  и  $Ni - Te$ .

Таблица 24

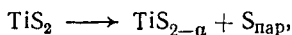
Области гомогенности фаз  $MeX_{2-x}$

	Состав $x$			
	Ti	V	Co	Ni
S	0,08—0,2			
Se	0—0,8	0—0,4		
Te	0—1	0,15—0,87	0,1—1	0—1



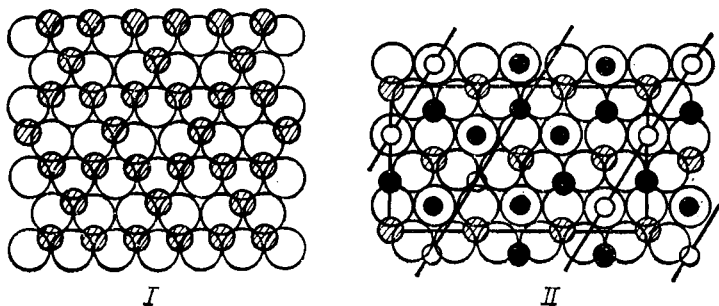
Если соединение кристаллизуется в решетке типа  $\text{CdI}_2$ , то это еще не значит, что оно будет иметь широкую область гомогенности даже тогда, когда оно образуется из близких по электроотрицательности элементов. Так, например, соединения платины  $\text{PtX}_2$  почти всегда имеют стехиометрический состав.

В большинстве случаев не удастся получить экспериментально соединения стехиометрического состава  $\text{BX}_2$ . Например,  $\text{TiS}_2$  распадается, начиная с  $800^\circ\text{C}$ , по реакции



причем величина  $\alpha$  будет тем больше, чем выше температура.

*Дефектные плоскости в вакантных сульфидах.* Хорошим примером сульфида с большим количеством вакансий



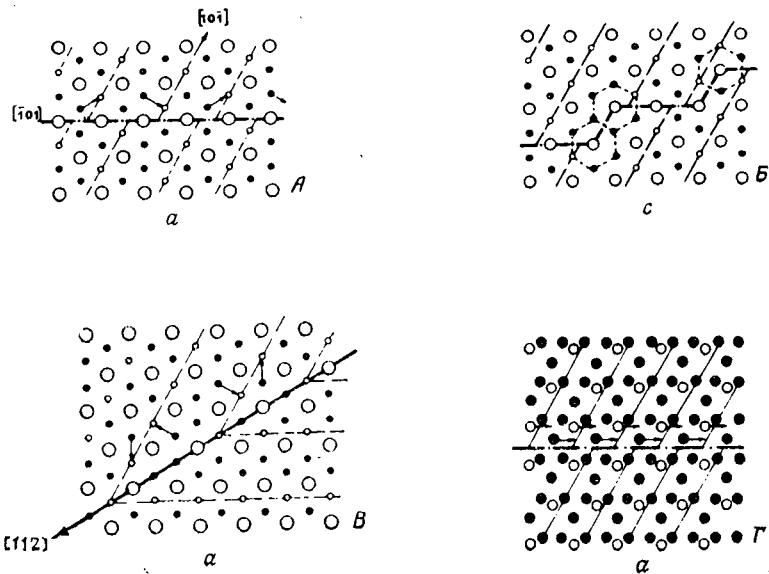
Ф и г. 146. Последовательные слои в структуре  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

*I* — слой октаэдров; *II* — смешанный слой;  $\circ$  сера;  $\circ$ ,  $\bullet$  тетраэдрический индий; заштрихованными кружками обозначен октаэдрический индий.

является  $\beta$ -форма сульфида индия  $\text{In}_2\text{S}_3$  со структурой шпинели. В структуре  $\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  в отличие от феррита  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гл. 6) вакансии металла имеются и в тетраэдрических, и в октаэдрических узлах. Плоскости вдоль направления  $[111]$  по-разному заполнены атомами индия. В одном из двух слоев заняты только октаэдрические положения, а в другом слое — и октаэдрические, и тетраэдрические (фиг. 146). Вакансии в каждом слое распола-

гаются упорядоченно, и нарушение порядка может быть вызвано появлением различных дефектных плоскостей.

Если процесс упорядочения одновременно начинается в кристаллографически неэквивалентных тетраэдрических



Ф и г. 147. Антифазные границы и двойники в  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

--- антифазные границы; — двойники.

узлах, то возможно образование антифазных областей, имеющих границу раздела (фиг. 147, А). При этом могут возникать двойники, если антифазная граница направлена вдоль прямой, связывающей тетраэдрические положения (фиг. 147, В). Антифазные границы могут располагаться и так, как показано на фиг. 147, Б. Координирование атомов металла на антифазной границе отличается от их координирования в целом по кристаллу, что и является причиной нестехиометрии.

Антифазные границы могут появляться также и в случае упорядочения октаэдрических вакансий (фиг. 147, Г).

В случае сульфида индия обнаружены два превращения — при 420 и 750 °С. Они объясняются нарушением порядка в распределении вакансий в обоих типах узлов (при 420 °С в тетраэдрических узлах и при 750 °С в октаэдрических узлах). С помощью электронного микроскопа удалось обнаружить два типа антифазных границ, которые становятся подвижными при 420 и 750 °С. Это служит прямым доказательством взаимосвязи между образованием дефектных плоскостей (антифазные границы) и упорядоченным распределением точечных дефектов (вакансии).

## Глава 10

### НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ГИДРИДЫ

Гидриды металлов несколько произвольно подразделяют на три категории: ковалентные, солеобразные и гидриды переходных металлов.

Ковалентные гидриды (аммиак) обычно имеют стехиометрический состав. Солеобразные гидриды (гидриды щелочных и щелочноземельных металлов) во многом сходны с галогенидами, так как размеры ионов  $H^-$  и  $F^-$  примерно одинаковы, но в случае этих соединений часто наблюдаются более значительные отклонения от стехиометрического состава, чем у галогенидов. Гидриды переходных металлов часто рассматривают как соединения включения, и для них весьма характерно нарушение стехиометрии.

Однако желательнее найти единую позицию для интерпретации свойств всей совокупности возможных фаз в системах металл — водород. Как показывает опыт, свойства гидридов резко изменяются в зависимости от характера связи, т. е. гидриды можно расположить в определенный ряд в соответствии с этим критерием. С одной стороны ряда будет находиться гидрид с ионной связью, например  $CaH_2$ , с другой стороны располагается палладий, который хорошо растворяет водород, но его металлические свойства при этом почти не изменяются. Не изменяется также и конфигурация расположения тяжелых атомов. Внутри ряда можно провести приблизительную классификацию: солеобразные гидриды ( $CaH_2$ ), гидриды лантаноидов и актиноидов ( $UH_3$ ), гидриды переходных металлов IV и V групп ( $ZrH_2$  и  $NbH$ ), гидриды палладия ( $PdH$ ).

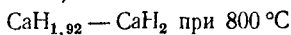
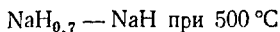
При обсуждении свойств гидридов не следует упускать из виду, что характер связи может изменяться как при переходе от одного типа соединения к другому, так и для

одной и той же диаграммы равновесия при переходе от одной фазы к другой, а внутри одной и той же фазы — в зависимости от концентрации ионов водорода.

#### СОЛЕОБРАЗНЫЕ ГИДРИДЫ

*При низкой температуре* отклонение от стехиометрии в солеобразных гидридах обычно очень невелико. В гидриде лития был найден небольшой дефицит водорода. В этом соединении типично ионного характера отклонение от стехиометрии можно объяснить образованием F-центров или появлением коллоидного лития.

*При высокой температуре* наблюдаются более значительные отклонения от стехиометрического состава. Состав гидридов может изменяться в следующих пределах:



Тип дефектов, ответственных за нестехиометрию, с достоверностью пока не установлен.

#### ГИДРИДЫ ЛАНТАНОИДОВ И АКТИНОИДОВ

**Лантаноиды** образуют ди- и тригидриды:

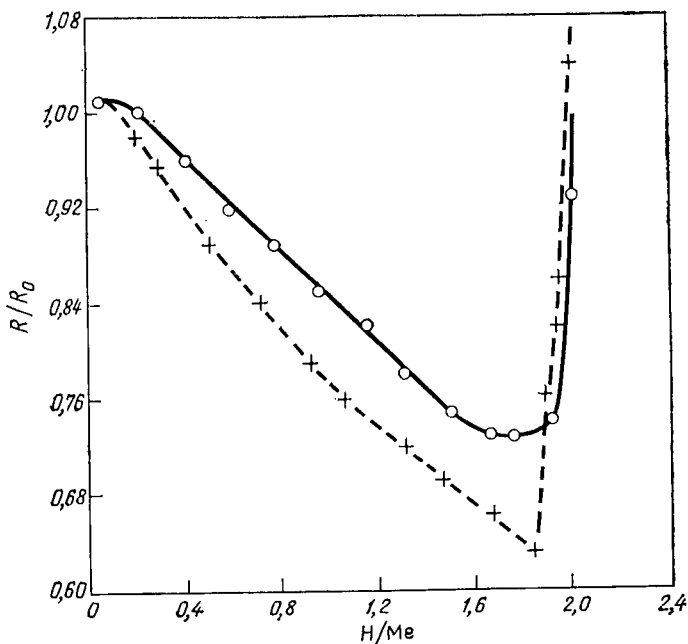
$\text{LaH}_2 — \text{LaH}_{3-\epsilon}$	$\text{SmH}_{1,92} — \text{SmH}_{2,55}$	$\text{SmH}_{2,59} — \text{SmH}_3$
$\text{CeH}_2 — \text{CeH}_{3-\epsilon}$	$\text{EuH}_2$	
$\text{PrH}_2 — \text{PrH}_{3-\epsilon}$	$\text{GdH}_{1,85} — \text{GdH}_{2,3}$	$\text{GdH}_{2,85} — \text{GdH}_3$
$\text{NdH}_2 — \text{NdH}_{3-\epsilon}$	$\text{TbH}_{1,90} — \text{TbH}_{2,15}$	$\text{TbH}_{2,81} — \text{TbH}_3$
	$\text{DyH}_{1,94} — \text{DyH}_{2,08}$	$\text{DyH}_{2,68} — \text{DyH}_3$
	$\text{HoH}_{1,95} — \text{HoH}_{2,24}$	$\text{HoH}_{2,64} — \text{HoH}_3$
	$\text{ErH}_{1,95} — \text{ErH}_{2,31}$	$\text{ErH}_{2,82} — \text{ErH}_3$
	$\text{TmH}_{1,99} — \text{TmH}_{2,41}$	$\text{TmH}_{2,76} — \text{TmH}_3$
	$\text{YbH}_2$	$\text{YbH}_{2,55}$
	$\text{LuH}_{1,85} — \text{LuH}_{2,23}$	$\text{LuH}_{2,78} — \text{LuH}_3$
	$\text{YH}_{1,91} — \text{YH}_{2,23}$	$\text{YH}_{2,77} — \text{YH}_3$

С точки зрения нестехиометрии эти соединения можно разделить на три категории.

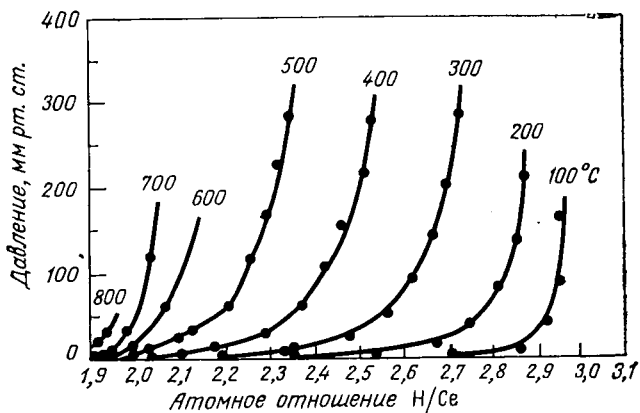
1. Стехиометрические соединения европия и иттербия, имеющие некоторые особенности, связанные с электронным строением атомов европия и иттербия. Эти металлы имеют устойчивые  $4f$ -оболочки, поэтому электроны этих оболочек не принимают участия в образовании связи. Структура солеобразных дигидридов иттербия и европия ромбическая, как у дигидридов щелочноземельных металлов. Однако под давлением водорода был получен высший гидрид иттербия состава  $\text{YbH}_{2,55}$  со структурой флюорита.

2. Гидриды элементов второй половины ряда от самария до лютеция, образующие нестехиометрические дигидриды со структурой флюорита. Например, область соединения самария простирается от  $\text{SmH}_{1,93}$  до  $\text{SmH}_{2,55}$ . При более высоком содержании водорода образуется тригидрид  $\text{MeH}_3$  с гексагональной плотной упаковкой атомов водорода. Эти нестехиометрические тригидриды самария имеют недостаток водорода, например  $\text{SmH}_{2,59} - \text{SmH}_3$ . Соединения иттрия имеют аналогичный состав. Скандий образует также дигидрид со структурой флюорита, который содержит незначительный избыток водорода ( $\text{ScH}_{2,027}$ ). Тригидрид скандия не был получен.

3. Дигидриды элементов первой части ряда также имеют структуру флюорита. Их нестехиометрия обусловлена избытком водорода, причем структура этих фаз не изменяется вплоть до состава  $\text{MeH}_3$ . С помощью дифракции электронов удалось установить, что дополнительные атомы водорода располагаются в октаэдрических пустотах кубической гранецентрированной решетки металла. При составе  $\text{MeH}_3$  все тетраэдрические и октаэдрические положения заняты. Параметр решетки уменьшается по мере увеличения содержания водорода от  $\text{MeH}_2$  до  $\text{MeH}_3$ . Он начинает уменьшаться до того, как достигается состав  $\text{MeH}_2(\text{MeH}_{1,85})$ . Это означает, что октаэдрические пустоты начинают заполняться, когда еще не заполнены все тетраэдрические пустоты. Таким образом, в структуре  $\text{MeH}_2$  имеются одинаковые числа водородных вакансий и атомов водорода в междоузлиях (дефекты решетки по Френкелю).



Ф и г. 148. Изменение электросопротивления в системах металл — водород в зависимости от содержания водорода (по Дау).  
 ○ Ce — H; × Pr — H.



Ф и г. 149. Изотермы равновесия гидриды церия—водород (по Малфорду и Холли).

Концентрации дефектов составляют примерно 2—5%. Можно приблизительно оценить энергетические затраты, связанные с образованием дефектов: для образования дефекта по Френкелю необходимо затратить 12,9 ккал/моль, внедрение межузельного атома сопровождается затратами 2,4 ккал/моль. Следовательно, для образования водородной вакансии необходимо 10,5 ккал/моль.

Дигидриды, дефицитные по водороду, обладают металлической проводимостью, но при увеличении содержания водорода сверх состава  $MeH_2$  они становятся полупроводниками. На основании этого можно сделать вывод, что атомы водорода, расположенные в октаэдрических и тетраэдрических узлах, различаются по характеру химической связи.

Рассмотрим электрические свойства гидридов в системах церий — водород и празеодим — водород (фиг. 148). Электросопротивление образцов этих систем, состоящих из двух фаз (металл, насыщенный водородом, и гидрид с недостатком водорода), уменьшается по мере увеличения общего содержания водорода, т. е. электросопротивление гидрида меньше, чем у металла. С другой стороны, вблизи состава  $MeH_{1,9}$  сопротивление очень резко повышается до значения, соответствующего стехиометрическому составу. Это указывает на то, что с этого состава начинается заполнение октаэдрических пустот водородом.

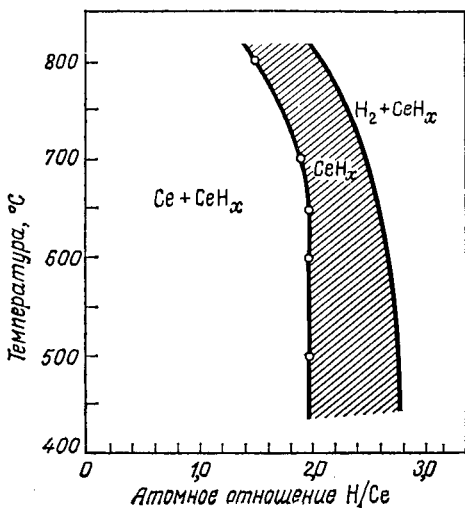
Независимо от типа гидрида его область гомогенности при постоянной температуре увеличивается с повышением равновесного давления водорода над твердым веществом (фиг. 149) и при постоянном давлении уменьшается с ростом температуры (фиг. 150).

**Актиноиды.** Среди актиноидов известны нестехиометрические гидриды тория, урана и плутония.

Существуют два гидрида тория: дигидрид, по составу близкий к  $ThH_2$ , с тетрагональной решеткой и гидрид  $Th_4H_{15}$  с кубической объемноцентрированной решеткой. Оба они представляют собой нестехиометрические соединения. Область гомогенности дигидрида при 500 °C простирается от  $ThH_{1,7}$  до  $ThH_{2,3}$ . При 800 °C нижней границей является  $ThH_{1,5}$ . Механизм нестехиометрии этих фаз достоверно не установлен, но можно полагать, что водо-



род занимает октаэдрические пустоты, как в гидридах лантаноидов. Область гомогенности гидрида  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  при  $350^\circ\text{C}$  простирается до  $\text{Th}_4\text{H}_{13}$ .



Ф и г. 150. Диаграмма равновесия системы  $\text{Ce} - \text{H}$  для давления водорода, близкого к атмосферному (по Малфорду и Холли).

Уран при обыкновенной температуре образует тригидрид почти стехиометрического состава, но при  $650^\circ\text{C}$  область его гомогенности расширяется до  $\text{UH}_{2,84}$ .

Дигидрид плутония тоже имеет нестехиометрический состав, и область его гомогенности изменяется от  $\text{PuH}_{1,88}$  при  $600^\circ\text{C}$  до  $\text{PuH}_{1,75}$  при  $800^\circ\text{C}$ . Он может насыщаться водородом до  $\text{PuH}_{2,74}$ . При еще большем содержании водорода, начиная с  $\text{PuH}_{2,9}$ , образуется гексагональный тригидрид. Следовательно, поведение плутония близко к поведению тяжелых лантаноидов.

#### ГИДРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Дигидриды элементов IVA группы имеют структуру флюорита, т. е. их базисная формула соответствует  $\text{MeH}_2$ . Однако в действительности содержание водорода в этих

гидридах всегда меньше стехиометрического. Стехиометрические гидриды неустойчивы и распадаются с образованием тетрагональной фазы. Этот распад по своей природе, видимо, аналогичен переходам типа порядок — беспорядок или может быть обусловлен изменением характера химической связи.

Гидрид титана (кубический)	$TiH_{0,9} - TiH_{1,99}$
Гидрид циркония (кубический)	$ZrH_{1,5} - ZrH_{1,6}$
(тетрагональный)	$ZrH_{1,7} - ZrH_{1,99}$
Гидрид гафния (кубический)	$HfH_{1,65} - HfH_{1,8}$
(тетрагональный)	$HfH_{1,86} - HfH_{2}$

Ближе всего к стехиометрии находится гидрид титана, имеющий состав  $TiH_{1,975}$ . Возможно, что такое нарушение стехиометрии вызвано присутствием примесей. При повышенной температуре максимальное содержание водорода в фазе уменьшается.

Получены также низшие гидриды переходных металлов, например  $HfH_{0,4}$ .

Ромбические гидриды металлов V группы следует рассматривать скорее как твердые растворы водорода в металле. Их состав никогда не соответствует  $MeH$  (в лучшем случае  $MeH_{0,9}$ ).

#### гидриды палладия

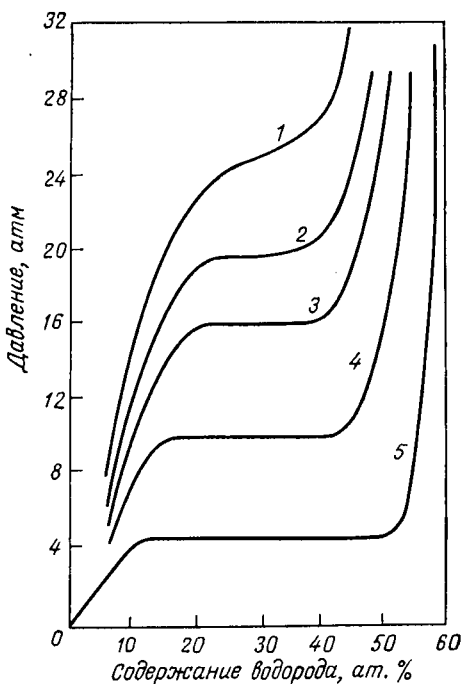
Структура этих гидридов соответствует заполнению октаэдрических пустот в структуре металлического палладия. Их область гомогенности простирается от  $PdH_{0,58}$  до  $PdH_{0,7}$  при обыкновенной температуре и от  $PdH_{0,34}$  до  $PdH_{0,61}$  при 290 °C.

Металл	$a, \text{Å}$	Гидрид	$a, \text{Å}$
Ce	5,16	$CeH_2$	5,58
Ac	5,31	$AcH_2$	5,67
Pd	3,89	$PdH$	4,03

Только в случае гидридов трех металлов — церия, актиния и палладия — их структура совпадает со структурой металла. Однако во всех случаях параметр решетки значительно возрастает с увеличением количества водорода.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ГИДРИДОВ

Проведение исследований с целью построения диаграмм состояния систем металл — водород сопряжено с очень большими трудностями. В таких системах, как правило,



Ф и г. 151. Изотермы абсорбции в системе Pd — H [4].  
Температура, К: 1 — 586; 2 — 568; 3 — 553; 4 — 523; 5 — 473.

образуются гидридные фазы, структуры которых совпадают со структурой чистого металла и которые часто рассматриваются как твердый раствор водорода в металле

( $\alpha$ -фаза). В области с высоким содержанием водорода существуют одна или несколько фаз, структура которых отлична от структуры чистого металла.

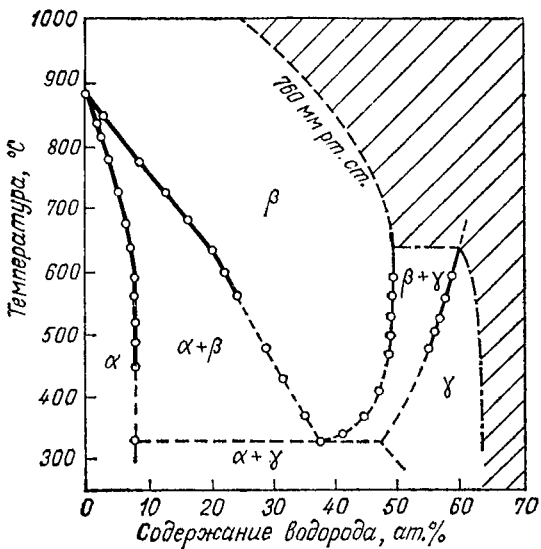
Фазы, расположенные на диаграмме рядом, при данных температуре и давлении могут находиться в равновесии, образуя инвариантные системы. Границы областей существования этих фаз меняются в зависимости от температуры и давления. Отсюда следует, что в общем ошибочно приписывать какой-либо фазе конкретные значения граничных концентраций, так как все измерения относятся только к определенным температуре и давлению. Видимо, имеют смысл только концентрации, к которым стремятся границы фаз при непрерывном изменении внешних условий. Но такая тенденция во многих случаях проявляется недостаточно четко.

Рассмотрим три хорошо изученных примера.

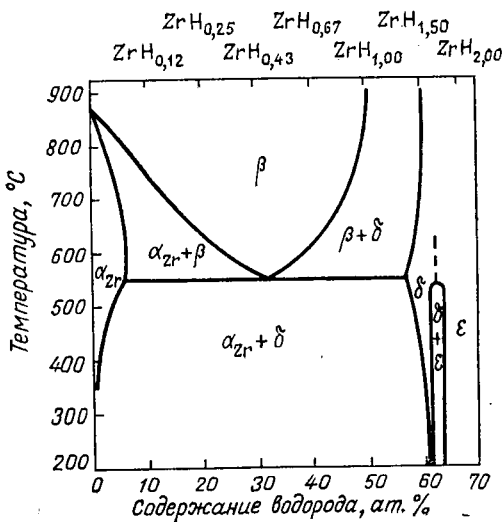
**Система палладий — водород.** Изотермы абсорбции представлены на фиг. 151. Двухфазные области, существующие при обыкновенной температуре, сужаются и постепенно исчезают с увеличением температуры и давления водорода (фиг. 152). Следует отметить увеличивающееся сближение областей  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Граничный состав соответствует  $\text{Pd}_2\text{H}$ .

Только в системе палладий — водород структуры всех гидридных фаз построены на основе структуры металла. Как и в чистом металле, атомы палладия во всех случаях образуют кубическую гранецентрированную решетку. В двухфазных областях при низких температурах и давлениях в равновесии находятся фазы с одинаковыми структурами, но с различными параметрами. Парамагнетизм гидридов уменьшается по мере увеличения содержания водорода и полностью исчезает в составе  $\text{PdH}_{0,6}$ , в котором отсутствуют свободные электроны. Со структурной точки зрения граничный состав должен соответствовать  $\text{PdH}_{0,5}$ .

**Система цирконий — водород.** Водород образует твердые растворы в обеих полиморфных формах циркония — гексагональной  $\alpha$ -форме и высокотемпературной кубической гранецентрированной  $\beta$ -форме. Известны и другие фазы: гексагональный  $\gamma$ - $\text{Zr}_2\text{H}$  (вероятно, метастабильный),



Ф и г. 152. Диаграмма состояния системы Pd — H [4].



Ф и г. 153. Диаграмма состояния системы Zr — H.

кубический гранцентрированный  $\delta$ -ZrH и тетрагональный гранцентрированный  $\varepsilon$ -ZrH<sub>2</sub>. Существование некоторых из них еще точно не установлено.

При исследовании диаграммы Zr — H (фиг. 153) изучалось давление разложения фаз ZrH<sub>x</sub> при 500 °С. Из полученных результатов следует, что до ZrH<sub>0,045</sub> единственной фазой является  $\alpha$ -цирконий. Далее следует двухфазная область  $\alpha + \beta$  между ZrH<sub>0,04</sub> и ZrH<sub>1,40</sub>. Между ZrH<sub>1,4</sub> и ZrH<sub>1,56</sub> находится  $\delta$ -фаза, которая между ZrH<sub>1,56</sub> и ZrH<sub>1,64</sub> сосуществует с  $\varepsilon$ -фазой. Область гомогенности  $\varepsilon$ -фазы лежит между ZrH<sub>1,64</sub> и ZrH<sub>1,965</sub>. Видимо, существует также  $\gamma'$ -фаза, которая является переходной между  $\alpha$ - и  $\delta$ -фазами.

Система была уточнена при исследовании, проведенном с помощью дифракции нейтронов на системе цирконий — дейтерий. Замещение водорода дейтерием в этом случае имеет то преимущество, что амплитуда рассеяния дейтерия выше, чем для водорода, а его спин меньше. В обеих системах образуются одинаковые фазы. Результаты этого исследования привели к следующим выводам:

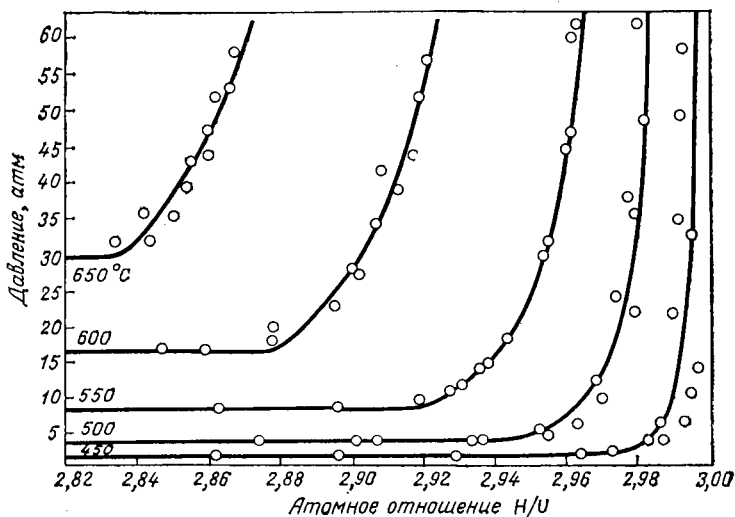
1) область гомогенности первичного твердого раствора водорода в цирконии значительно меньше, чем предполагалось ранее;

2) при обыкновенной температуре существует  $\delta$ -фаза со структурой типа флюорита, область гомогенности которой простирается от 60 до 62 ат. % дейтерия; в ней занято менее 75 % узлов подрешетки дейтерия;

3)  $\varepsilon$ -фаза находится между 63 и 66,5 ат. % дейтерия и приближается к стехиометрическому составу ZrD<sub>2</sub>. Она образуется при заполнении дейтерием более 75% узлов флюоритного мотива.  $\varepsilon$ -Фаза имеет тетрагональную структуру с возрастающим отношением осей  $c/a$  по мере увеличения концентрации дейтерия.

**Система уран — водород.** Изотермы абсорбции изображены на фиг. 154. В этом случае четко прослеживается граница состава UH<sub>3</sub>. Соединение UH<sub>3</sub> является промежуточным между гидридами внедрения и солеобразными гидридами. Хотя это соединение является хорошим проводником, в нем имеется очень мало связей металл — металл, что можно видеть, сравнивая расстояния уран — уран в

его структуре с соответствующими расстояниями в металле. Однако в структуре  $UH_3$  имеются расстояния уран—уран, которые слишком велики по сравнению с нормальными расстояниями между атомами урана, но слишком малы, чтобы можно было считать, что между атомами ура-



Ф и г. 154. Изотермы абсорбции в системе U — H.

на находится внедренный водород, не образующий дополнительных связей. Эти расстояния указывают на существование связи повышенной кратности U — H — U, обусловленной перекрыванием s-орбиталей водорода с орбиталями двух ближайших и диаметрально противоположных атомов урана. Существование таких водородных мостиков совместимо с металлическим характером фаз, в особенности с их электропроводностью. С помощью их направленного характера можно объяснить хрупкость кристаллов соединения.

## Глава 11

### НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ КАРБИДЫ, НИТРИДЫ И БОРИДЫ

Карбиды переходных металлов благодаря своей исключительной огнеупорности (их температуры плавления превышают  $3500^{\circ}\text{C}$ ) и высокой твердости (твердость порядка  $3000\text{ кг/мм}^2$ ) являются очень важными в техническом отношении материалами. Эти материалы очень часто образуют нестехиометрические фазы. Наиболее интересными свойствами обладают карбиды элементов IV, V и VI групп. Известно очень большое число карбидов различного состава ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и т. д.), однако здесь будут рассмотрены только монокарбиды  $\text{MeC}$ .

Монокарбиды элементов IV и V групп ( $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ) имеют структуру типа  $\text{NaCl}$ , а элементов VI группы ( $\text{MoC}$ ,  $\text{WC}$ ) — структуру типа  $\text{NiAs}$ .

#### ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ КАРБИДОВ

Необходимо указать на трудности, связанные с исследованием нестехиометрии в этих огнеупорных соединениях.

1. Азот и кислород при высокой температуре очень легко замещают в карбидах углерод. Поэтому карбиды следует получать в жестких условиях, исключающих возможность их загрязнения.

2. Испарение одного из компонентов при очень высоких температурах приводит иногда к непредвиденным изменениям состава. Например, из фазы  $\text{ZrC}_{1-x}$ , содержащей менее 47% C, при высокой температуре испаряется цирконий. Та же самая фаза, более богатая углеродом, сначала теряет углерод.

3. Химические и структурные исследования, как правило, проводятся на закаленных образцах. Методы закал-



ки приемлемы для изучения явлений, протекающих при умеренных температурах, но совсем не подходят для изучения процессов при очень высокой температуре, так как в этом случае скорости превращений слишком высоки, чтобы можно было считать, что состояние системы при за-калке сохраняется неизменным.

С учетом этих замечаний рассмотрим области гомогенности монокарбидов, определенные различными авторами (табл. 25).

Таблица 25

Карбид	Плавление		Область гомогенности	
	максимальная температура, °C	состав, % C	максимальная протяженность, % C	температура, °C
TiC	3250	50	32—50	1750
ZrC	3420	46	38,5—49	2850
HfC	3830	47,5	34—49,3	2240
VC	2650	44	37—45	2165
NbC	3500	46	37—50	3100
TaC	3900	46	38—50	3300
MoC	2600	42	39—43	2550
$\beta$ -WC	2800	48	37—48	
$\alpha$ -WC	2750	50	Стехиометрический	

Анализ данных табл. 25 показывает, что все карбиды являются нестехиометрическими с очень широкой областью гомогенности (часто более 10% C), которая обычно находится с одной стороны от состава MeC и может достигать состава MeC<sub>0,6</sub>. В то же время карбиды стехиометрического состава могут быть получены очень редко. Таким образом, карбиды представляют собой соединения, вакантные по углероду.

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАКАНСИЙ В СТРУКТУРЕ КАРБИДОВ

В связи с повышенной концентрацией вакансий возникает вопрос о характере их распределения в кристалле карбидов (упорядоченное или неупорядоченное).

В случае карбида ванадия для решения этой проблемы был использован метод ядерного магнитного резонанса. Исследование проводилось во внешнем магнитном поле на ядрах  $^{51}\text{V}$  при температурах жидкого азота и жидкого гелия на образцах карбида  $\text{VC}_y$  при  $y = 0,66$  (нижняя граница области гомогенности);  $0,7$ ;  $0,8$ ;  $0,84$  и  $y_{\text{макс}}$  ( $0,87 < y_{\text{макс}} < 0,88$ ).

По мере уменьшения концентрации углерода от  $y_{\text{макс}}$  до  $y = 0,66$  в спектре последовательно наблюдаются четыре линии. Каждая из этих линий соответствует кристаллографически неэквивалентным ионам ванадия. В одном случае ионы ванадия имеют в качестве ближайших соседей шесть атомов углерода, в другом — пять атомов углерода и одну вакансию, далее — четыре атома углерода и две вакансии и, наконец, три атома углерода и три вакансии. Соотношение интенсивностей линий от каждого сорта ванадия пропорционально их количеству. В спектре образца, соответствующего  $y_{\text{макс}}$ , имеются две линии. Первую (0) относят к узлу, окруженному 6C, другую (1) — к узлу с координацией 5C + □. Интенсивность линий (1) составляет 75% общей интенсивности. Следовательно, на шесть анионных узлов решетки приходится 0,75 вакансии, или 12,5%, что очень хорошо согласуется с недостатком углерода по химической формуле  $0,12 < 1 - y < 0,13$  ( $0,87 < y_{\text{макс}} < 0,88$ ).

Если считать, что атомы углерода и вакансии размещены в кристаллической решетке полностью неупорядоченно, то можно рассчитать при заданном числе вакансий  $(1-y)$  относительное число атомов ванадия, имеющих то или иное координационное окружение. Вероятность для атома ванадия  $P(n)$  иметь  $n$  вакансий среди шести ближайших соседей ( $0 < n < 6$ ) равна:

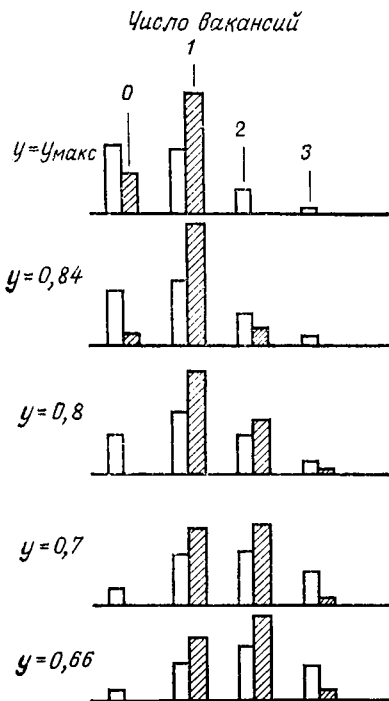
$$P(n) = C_n^6 (1-y)^n y^{6-n}.$$

Экспериментально установлено, что соотношения интенсивностей линий в спектре ЯМР отличаются от вычисленных в предположении статистического распределения вакансий, т. е. вакансии распределены упорядоченно (фиг. 155).

Следует отметить, что число координационных полиэдров с большим числом вакансий существенно меньше,

чем их должно было бы быть при случайном распределении. Кроме того, число полиэдров, в которых отсутствуют вакансии, уменьшается с увеличением дефектности значительно быстрее, чем при статистическом распределении.

Полученные результаты можно понять, если предположить, что между вакансиями существует значительное отталкивание. В результате вакансии размещаются в решетке некоторым регулярным образом. Как правило, за исключением  $y_{\text{макс}}$ , атомы ванадия окружены 5С и □ или 4С и 2 □. Вакансии упорядочиваются так, чтобы по возможности отсутствовали октаэдры из 6С. Это полностью возможно только при  $y = \frac{5}{6} = 0,833$ , что хорошо



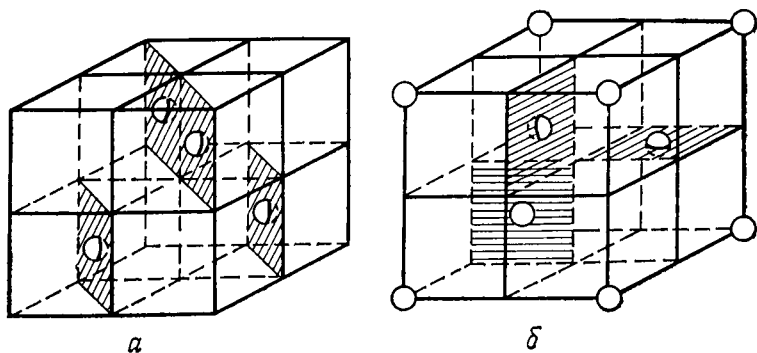
Фиг. 155. Интенсивности линий в ЯМР-спектре  $VC_y$ : экспериментальные (заштрихованы) и теоретические при статистическом распределении вакансий.

согласуется с результатами экспериментов при  $y = 0,84$  и  $0,8$ .

С другой стороны, для образца, наиболее богатого углеродом ( $y(0,87 < y_{\text{макс}} < 0,88)$ ), интенсивности линий от ванадия, не имеющего в своем окружении вакансий и имеющего одну вакансию, относятся друг к другу как 1 : 3. Этот образец построен только из координационных полиэдров типа (6С) и (5С, □). В соответствии с химической формулой при  $y = 0,875 (= \frac{7}{8})$  одна вакансия приходится на семь атомов углерода. Отсюда число полиэдров с одной вакансией равно  $6 \times \frac{1}{8} = \frac{3}{4}$  общего числа,

а без вакансии оно равно  $\frac{1}{4}$ . Как и в эксперименте, отношение их чисел составляет  $\frac{1}{3}$ .

Такой простой расчет позволяет предположить существование сверхструктуры с дальним порядком. Ребро истинной элементарной ячейки должно быть удвоено по сравнению с ребром ячейки типа NaCl. Объем новой ячейки увеличен по сравнению с исходной в 8 раз; она содержит 32 атома ванадия и 32 анионных узла, занятых атомами углерода или вакансиями. Наиболее сильные линии



Фиг. 156. Возможные расположения вакансий в координационном полиэдре вокруг ванадия.

а — модель I; б — модель II.

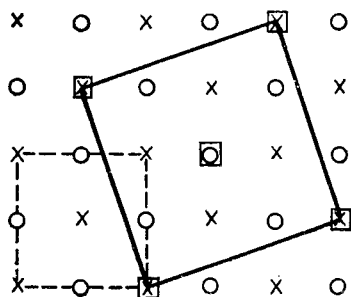
сверхструктуры наблюдаются на рентгенограммах образца состава  $VC_{0,89}$ , очень близкого к теоретическому составу  $VC_{0,875}$ .

Возможны только две модели распределения вакансий, при которых сохраняется кубическая симметрия решетки, и ни один атом ванадия не будет иметь в качестве ближайших соседей более одной вакансии (фиг. 156, а и б). Экспериментальные результаты лучше всего согласуются с моделью на фиг. 156, б: три вакансии находятся внутри ячейки и одна в ее вершине (каждая вакансия в вершине считается за  $\frac{1}{8}$ ). Расположение вакансий указывает на сильное отталкивание между ними. Атомы ванадия в решетке несколько смещены в противоположную сторону от вакансий.

## НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В НИТРИДАХ

Нитриды металлов, за исключением нитридов лантаноидов, схематически можно разделить на две группы:

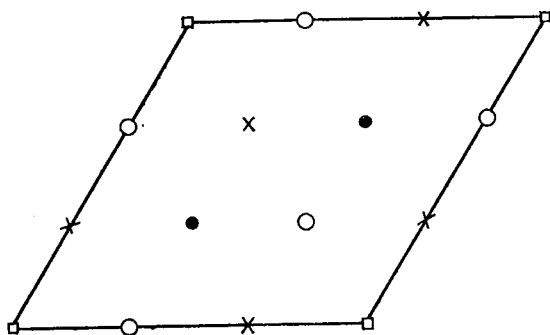
1. Нитриды с высоким электросопротивлением, в которых реализуется ионно-ковалентная связь (ионная — в нитриде  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , ковалентная — в нитриде  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).



Ф и г. 157. Проекция атомов тантала структуры нитрида  $\text{Ta}_4\text{N}_5$  на плоскость  $(001)$  [5].

× Та в 0; ○ Та в  $1/2$ ; □ вакансия металла; — — — ячейка  $\text{Ta}_4\text{N}_5$  (параметр  $a$ ); — — — псевдоячейка типа NaCl (параметр  $a'$ ).

2. Нитриды с очень хорошей, как в металлах, электропроводностью. В этом случае связь носит металлический характер (например,  $\text{TiN}$ ).



Ф и г. 158. Проекция атомов тантала структуры нитрида  $\text{Ta}_5\text{N}_6$  [5].

□ вакансия металла в  $0$  и  $1/2$ ; ○ Та в  $1/4$ ; × Та в  $3/4$ ; ● Та в  $0$  и  $1/2$ .

Некоторые переходные металлы образуют два типа нитридов: цирконий —  $\text{ZrN}$  и  $\text{Zr}_3\text{N}_4$ , торий —  $\text{ThN}$  и  $\text{Th}_3\text{N}_4$ , тантал —  $\text{Ta}_x\text{N}_y$  (металлический) и  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ .

Особенно интересно явление нестехиометрии проявляется в нитридах тантала.

1. Нитрид  $Ta_3N_5$  — диамагнитное соединение неизвестной структуры — имеет электросопротивление  $10^2$  Ом. Область гомогенности этого нитрида простирается до  $Ta_3N_{4,67}$ ; его нестехиометрия связана с наличием дефектов по азоту.

2. Нитрид  $Ta_4N_5$ , образующийся при разложении нитрида  $Ta_3N_5$ , кристаллизуется в тетрагональной решетке, производной от решетки типа NaCl (пространственная группа  $I 4/m$ ) (фиг. 157), в которой имеются упорядоченно распределенные вакансии тантала по отношению к составу TaN.

3. Нитрид  $Ta_5N_6$ , который также образуется при разложении  $Ta_3N_5$ , тоже имеет вакантную по танталу относительно состава TaN структуру, в гексагональной ячейке которой атомы азота занимают октаэдрические узлы и существует упорядоченное расположение вакансий (возможные пространственные группы симметрии  $P 6_3/mcm$  и  $P 6c2$ ). Можно описать  $Ta_5N_6$  в пространственной группе  $P 6_3/mcm$ , считая, что имеются две кристаллографически неэквивалентные группы тантала с кратностью позиций 6 и 4 (фиг. 158).

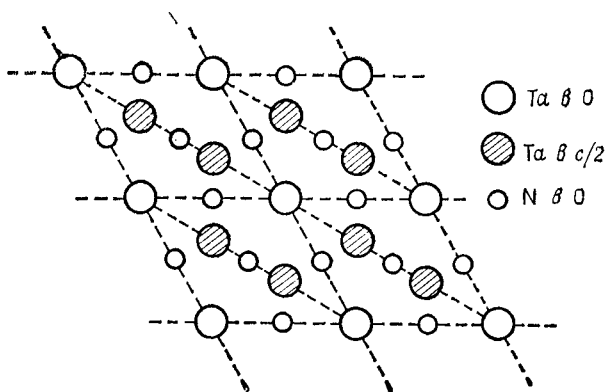
4. Нитрид  $\epsilon$ -TaN — гексагональный (фиг. 159) строго стехиометрический ( $N/Ta = 1$ ).

5. Нитрид  $\delta$ -TaN — гексагональный типа WC, в котором междуузельные атомы азота занимают центры призм, образованных атомами металла. Этот нитрид всегда имеет дефицит по азоту (состав от  $TaN_{0,8}$  до  $TaN_{0,9}$ ) (фиг. 160).

6. Нитрид  $\gamma$ - $Ta_2N$ , в котором атомы тантала образуют плотную гексагональную упаковку, а атомы азота статистически занимают приблизительно половину тетраэдрических узлов структуры вюрцита ( $TaN_{0,4}$  до  $TaN_{0,5}$ ).

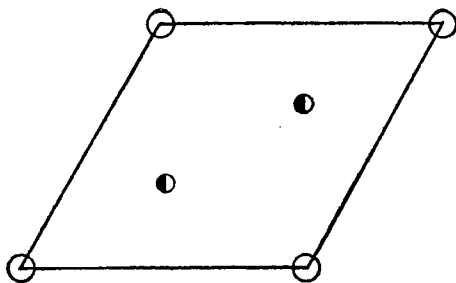
За исключением нитрида  $Ta_3N_5$ , остальные пять нитридов имеют металлический характер. Структуры этих нитридов отличаются друг от друга, но все они генетически связаны со структурой TaN. Из всех нитридов только  $\epsilon$ -TaN является стехиометрическим соединением. В  $\gamma$ - и  $\delta$ -TaN нестехиометрия обусловлена недостатком азота, вакансии которого распределены в структурах этих фаз

случайным образом. Наоборот, нестехиометрия нитридов  $Ta_4N_5$  и  $Ta_5N_6$  связана с появлением дефектов тантала. Вакансии тантала распределены упорядоченно в куби-



Ф и г. 159. Проекция структуры нитрида  $\epsilon$ -TaN на плоскость (001) [5].

ческой гранецентрированной ( $Ta_4N_5$ ) и гексагональной плотной упаковке ( $Ta_5N_6$ ) атомов металла.



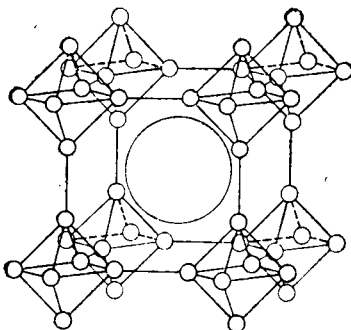
Ф и г. 160. Проекция структуры нитрида  $\delta$ -TaN на плоскость (00,1) [5].

○ Ta в 0 и 1; ● N в  $1/2$  (занято 40% положений).

#### НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В БОРИДАХ

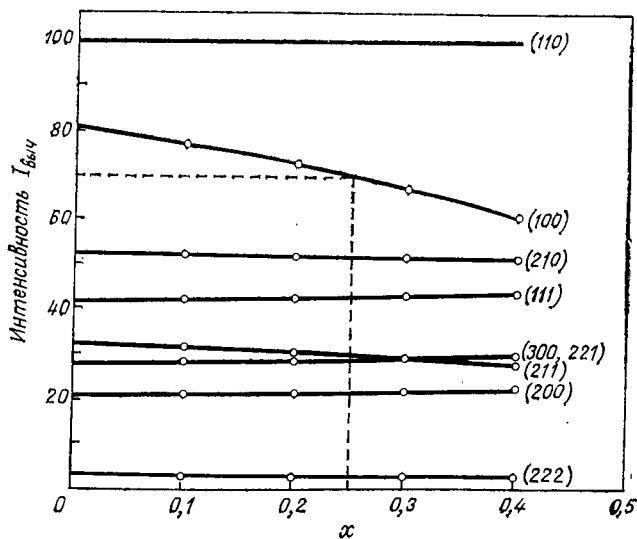
Изучение явления нестехиометрии в боридах сильно затруднено из-за различного характера химических связей, образуемых бором в его соединениях. Однако именно на примере боридов можно с успехом продемонстриро-

вать возможности применения, помимо рентгеноструктурного анализа, и других методов для определения областей гомогенности нестехиометрических фаз.



Ф и г. 161. Структура типа  $\text{CaB}_6$ .  
○ Ca; ○ B.

Уже давно высказывались предположения, что в бориды  $\text{MeB}_6$  типа  $\text{CaB}_6$  (фиг. 161) возможны нарушения стехиометрического состава, но определенные доказательства

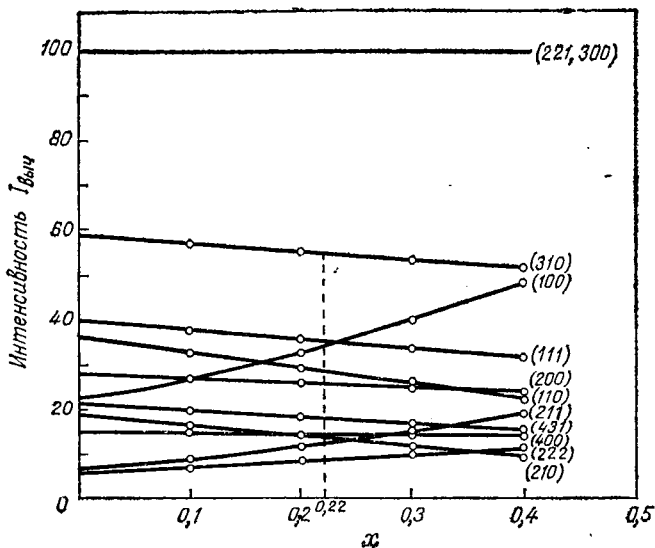


Ф и г. 162. Изменение интенсивностей рентгеновских дифракционных рефлексов в зависимости от отклонения от стехиометрии (по Эгурно).

$$I_{\text{ВЫЧ}} = f(x).$$



этого отсутствовали. Так, считалось, что в случае гексаборида лантана возможно отклонение от стехиометрии вплоть до состава  $\text{La}_{0,82}\text{B}_6$ . Еще раньше при изучении гексаборида тория  $\text{ThB}_6$  было найдено, что его параметр кристаллической решетки изменяется при изменении отноше-



Ф и г. 163. Изменение интенсивностей нейтронных дифракционных рефлексов в зависимости от отклонения от стехиометрии (по Этуроно).

$$I_{\text{выч}} = f(x).$$

ния бора к торию от 6 до 10, т. е. когда  $x$  в формуле  $\text{Th}_{1-x}\text{B}_6$  изменяется от 0 до 0,4. Анализ интенсивностей дифракционных отражений на рентгенограммах боридов тория показал, что к появлению вакансии бора чувствительны только линии (1 0 0) и (2 1 1) (фиг. 162). В то же время на нейтронограммах каждое отражение чувствительно к изменению числа вакансий (фиг. 163). Таким образом, в этом случае появляется очень эффективный метод для точного определения области гомогенности гексаборида тория, которая простирается от  $\text{ThB}_6$  до  $\text{Th}_{0,78}\text{B}_6$ , что было подтверждено и другими методами.

## Глава 12

### НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

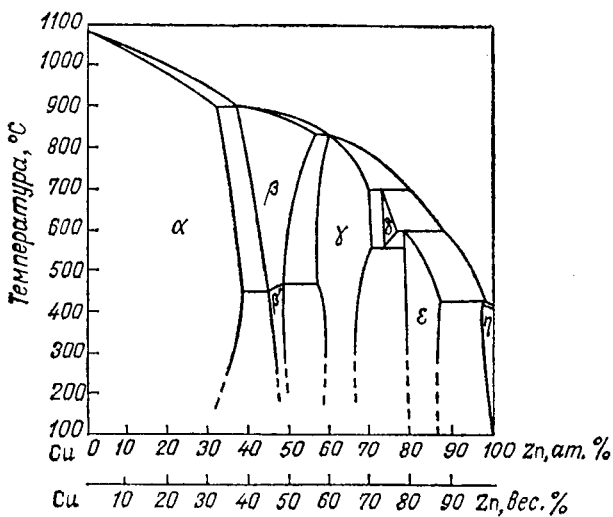
При рассмотрении неорганических соединений переменного состава нельзя не остановиться на интерметаллических фазах. Интерметаллические соединения редко имеют дискретный состав и, как правило, существуют как нестехиометрические фазы с определенной областью гомогенности. В качестве примера можно привести образование интерметаллических фаз в таких простейших системах, как медь — цинк или медь — алюминий (фиг. 164 и 165).

В рамках настоящей книги невозможно даже кратко обсудить общую проблему нестехиометрии интерметаллических соединений — столь велика и разнообразна эта глава химии твердого тела. В связи с этим приходится ограничиться изучением лишь нескольких примеров, которые вносят новые важные элементы в наши представления о явлении нестехиометрии.

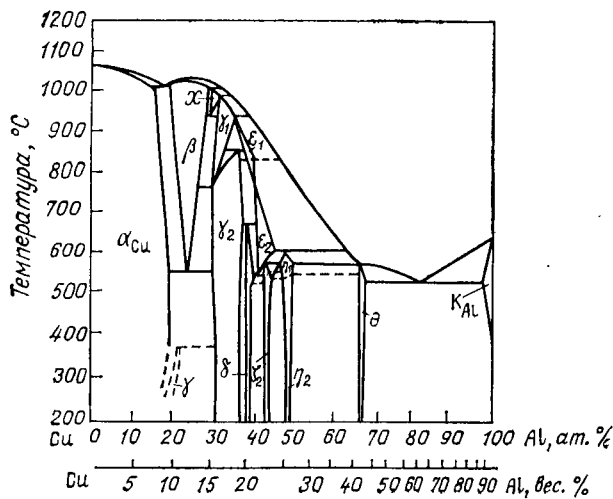
Упрощенно можно считать, что образование интерметаллического соединения и ширину его области гомогенности определяют в основном три фактора:

1. Химический фактор, связанный с понятием электроотрицательности. Если разность электроотрицательностей между двумя металлами значительна, например если соединение образовано электроположительным щелочным или щелочноземельным металлом и электроотрицательным элементом IV, V или VI группы, то формула соединения будет соответствовать обычным правилам валентности, и его строение можно интерпретировать на основе ионной модели.

2. Размерный фактор. Очевидно, что в соединении АВ возникновение нестехиометрии в результате замещения части атомов А атомами В будет тем меньше, чем больше



Ф и г. 164. Диаграмма состояния системы медь — цинк.



Ф и г. 165. Диаграмма состояния системы медь — алюминий.



различаются по размеру атомы обоих элементов. Вообще строение некоторых интерметаллических соединений в первом приближении можно рассматривать с чисто геометрической точки зрения.

3. Электронный фактор, обусловленный той же природой, что и металлическая связь. Если в соединении АВ элемент В вносит в металлическую связь больше электронов, чем А, то возможность замещения В элементом А ограничивается способностью электронных зон принимать новые электроны.

В большинстве случаев все эти три основных фактора проявляются одновременно, и существование, и ширина области гомогенности интерметаллических соединений определяются их совокупностью. Когда невозможно выделить влияние каждого из факторов на свойства интерметаллических фаз, интерпретация результатов эксперимента сильно затруднена. Однако в отдельных случаях преобладание одного из факторов над остальными становится настолько очевидным, что в первом приближении несущественными факторами можно пренебречь.

В соединениях, состоящих из металлов, значительно различающихся по электроотрицательности, встречаются явления, подобные рассмотренным выше (например, в нестехиометрических сульфидах). Эти фазы часто кристаллизуются в структуре типа арсенида никеля, и их область гомогенности простирается от состава АВ (структура NiAs) до АВ<sub>2</sub> (структура CdI<sub>2</sub>) (табл. 26).

На этой же структурной основе возможно образование фаз с избытком атомов А, иногда даже вплоть до состава А<sub>2</sub>В. В этом случае избыточные атомы внедряются в тетраэдрические пустоты. Например, фаза NiSb может содержать до 54,4 % атомов никеля.

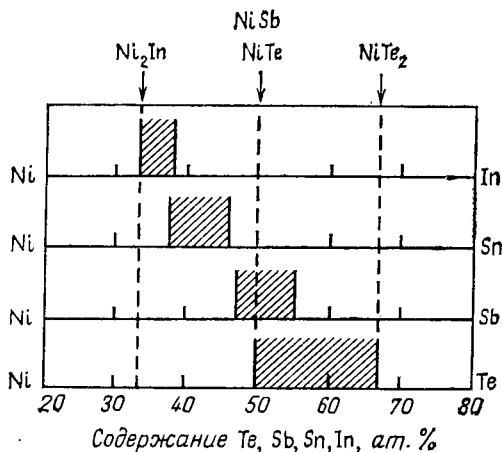
Стехиометрический состав может не входить в область гомогенности, как, например, в случае FeSe, FeSb (от 52 до 58 ат. % Fe). При усилении металлического характера элемента В происходит смещение области гомогенности к высокому содержанию элемента А (табл. 27, фиг. 166). Следует отметить, что в общем нельзя предвидеть изменение ширины области гомогенности в зависимости от разностей электроотрицательностей двух элементов. И как ни парадоксально, области гомогенности часто тем протя-

Таблица 27

	Se	Te	As	Sb	Bi	Sn	In
Ni, %	33,4—50	33,4—50	50	45—54	52—58	54—62	62—66,6
Co, %	33,4—50	33,4—50	50	51—57		55—60	
Fe, %	43—47	<50	50	52—58		55	

женнее, чем больше разности электроотрицательностей.

Одной из наиболее интересных проблем, связанных с сочетанием элементов в интерметаллических фазах, является вопрос об изменении характера связи в пределах



Ф и г. 166. Изменение положения области гомогенности нестехиометрической фазы (тип NiAs) в зависимости от элемента В.

одной системы при переходе от соединения к соединению. Например, в системе никель — сера, в которой фаза Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> обладает металлическими свойствами, фаза NiS<sub>2</sub> проявляет солеобразный характер, а фаза NiS является типичным интерметаллическим соединением.

Когда преобладающим является размерный фактор, возможности нарушения стехиометрического состава за

счет замещения одного атома другим сильно ограничены. Это характерно, например, для фаз Лавеса типа  $AB_2$ . Однако в этих фазах возможны отклонения от стехиометрии, обусловленные другими факторами, в частности концентрацией электронов.

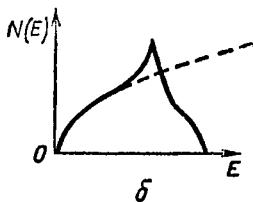
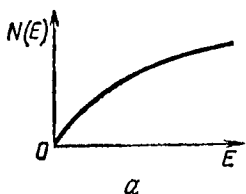
#### МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Еще в классических работах Юм-Розери было показано, что в сплавах, образованных элементами  $IV$  группы (медь, серебро, золото) с элементами  $IIA$ ,  $IIIB$  и  $IVB$  групп и переходными металлами, состав интерметаллических фаз связан с электронной концентрацией, т. е. отношением числа электронов, участвующих в металлической связи (число валентных электронов), к общему числу атомов, или, другими словами, с числом валентных электронов, приходящихся на один атом. Таким образом, в системе медь — цинк первая промежуточная фаза ( $\beta$ ), расположенная вблизи состава  $CuZn$ , соответствует концентрации электронов  $3/2$ . Вторая промежуточная фаза ( $\gamma$ ), находящаяся вблизи состава  $Cu_5Zn_8$ , соответствует концентрации электронов  $21/13$ .  $\epsilon$ -Фаза имеет концентрацию электронов, близкую к  $7/4$ . Такие же значения концентрации электронов наблюдаются и в соединениях системы медь — алюминий:  $\beta$ -фаза имеет состав  $Cu_3Al$ ,  $\gamma$ -фаза — состав  $Cu_4Al_4$  и т. д. В системе, содержащей кремний, существуют соединения  $Cu_5Si$ ,  $Cu_{31}Si_8$ ,  $Cu_3Si$ .

Во всех трех системах  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\epsilon$ -фазы имеют одинаковые кристаллические структуры: кубическую объемно-центрированную, кубическую типа  $\gamma$ -латуни и плотнейшую гексагональную соответственно.

С другой стороны, строение металлов достаточно корректно может быть описано с помощью зонной теории Бриллюэна. Электроны, участвующие в образовании металлической связи, занимают близкие уровни энергии, которые образуют квазинепрерывные зоны. Однако в энергетическом спектре имеются запрещенные зоны, которые возникают из-за наличия периодического потенциального поля, создаваемого положительно заряженными ионами в узлах кристаллической решетки. Следовательно, в

$\vec{k}$ -пространстве ( $k = 2\pi/\lambda$ ) границы разрешенных зон (зон Бриллюэна) соответствуют симметрии решетки: это полиэдры, грани которых параллельны кристаллографическим плоскостям. Электроны, участвующие в образовании металлической связи, занимают, начиная с низшего, последовательно различные уровни энергии, причем каждый уровень в соответствии с принципом Паули может быть заполнен не более чем двумя электронами с различными спинами. Таким образом, если в образовании металлической связи участвуют  $n$  электронов, то при абсолютном нуле они занимают  $n/2$  низших уровней энергии, тогда как все высшие уровни остаются свободными. Последний занятый уровень называется уровнем Ферми.



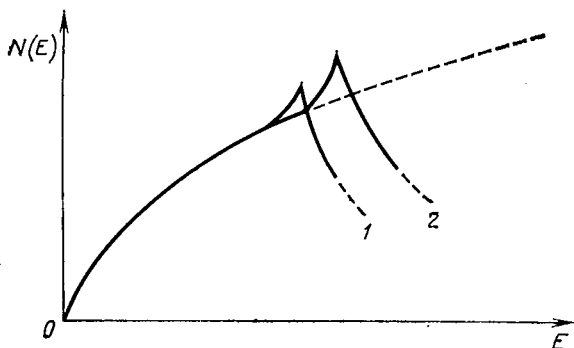
Ф и г. 167. Изменение плотности состояний  $N(E)$  в зоне Бриллюэна в зависимости от энергии.

В энергетическом спектре зоны число квантовых состояний, приходящихся на единичный интервал энергии (или плотность состояний), находится в зависимости от энергии. В начале зоны кривая плотности состояний имеет форму параболы (фиг. 167, а), но вблизи границы зоны плотность состояний быстро возрастает, затем падает и исчезает на границе зоны (фиг. 167, б). Поскольку полиэдры, образующие границы зоны, зависят от кристаллической структуры, ход кривой плотности состояний, особенно вблизи границы зоны, также зависит от структуры кристалла.

Например, из двух кристаллических структур — кубической гранецентрированной (1) и кубической объемноцентрированной (2) (фиг. 168) — последняя на границе зоны имеет большую плотность состояний и, следовательно, вмещает в первой зоне Бриллюэна больше электронов. Таким образом, если имеется соединение с гранецентри-



рованной кубической структурой, то электроны сначала заполняют низшие уровни энергии, затем с увеличением числа занятых уровней электроны начинают заполнять уровни вблизи верхней границы зоны. Но так как здесь плотность состояний резко падает, то происходит резкое возрастание энергии электронов. Это приводит к неустойчивости данной фазы и образованию другой структуры, в которой возможно заполнение первой зоны большим числом электронов.



Ф и г. 168. Изменение плотности состояний  $N(E)$  в первой зоне Бриллюэна двух возможных кристаллических структур.

Подобная ситуация наблюдается, например, в системе медь — цинк. При замещении атома цинка, два электрона которого участвуют в образовании металлической связи, атомом меди, который вносит в эту связь только один электрон, происходит уменьшение концентрации электронов. Расчет показывает, что кубическая гранецентрированная структура энергетически устойчива до концентрации электронов, равной 1,36. При этом значении поверхность Ферми (граница занятых уровней при абсолютном нуле) начинает соприкасаться с поверхностью первой зоны Бриллюэна. По мере повышения концентрации электронов энергетически более выгодной становится кубическая объемноцентрированная структура ( $\beta$ -фаза). Эта структура устойчива вплоть до концентрации электронов 1,48. Для  $\gamma$ -фазы граничная концентрация равна 1,54, а в

случае  $\varepsilon$ -фазы 1,69. Согласно эмпирическому правилу Юм-Розери, промежуточные  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\varepsilon$ -фазы образуются при отношениях числа валентных электронов к числу атомов, равных  $3/2(1,50)$ ,  $21/13(1,62)$  и  $7/4(1,75)$  соответственно. Экспериментальные значения предельных концентраций электронов на один атом для этих фаз следующие:

	Граница $\alpha$ -фазы	Граница $\beta$ -фазы	$\gamma$ -фаза	$\varepsilon$ -фаза
Джонс	1,36	1,48	1,54	1,69
Юм-Розери		1,50	1,62	1,75
Cu — Zn	1,38	1,48	1,58—1,66	1,78—1,87
Cu — Al	1,41	1,48	1,63—1,77	
Cu — Sn	1,27	1,49	1,60—1,63	1,73—1,75
Ag — Zn	1,38		1,58—1,63	1,67—1,90
Ag — Cd	1,42	1,50	1,59—1,63	1,65—1,82
Ag — Al	1,41			1,55—1,80

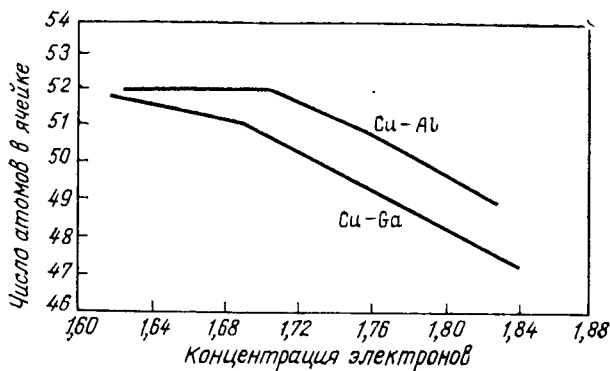
Как видно из этой сводки, существует хорошее соответствие между значениями, вычисленными Джонсом и Юм-Розери, и экспериментальными данными.

Таким образом, очевидно, что нестехиометрия для фаз такого типа связана с их чувствительностью к изменениям структуры и концентрации электронов. Следует отметить, что аналогичные аргументы могут быть использованы при анализе области гомогенности первичного твердого  $\alpha$ -раствора. Так, пределы растворимости в меди элементов II группы (один дополнительный электрон на атом), III группы (два дополнительных электрона) и IV группы (три дополнительных электрона) находятся в соотношении  $1; 1/2; 1/3$ .

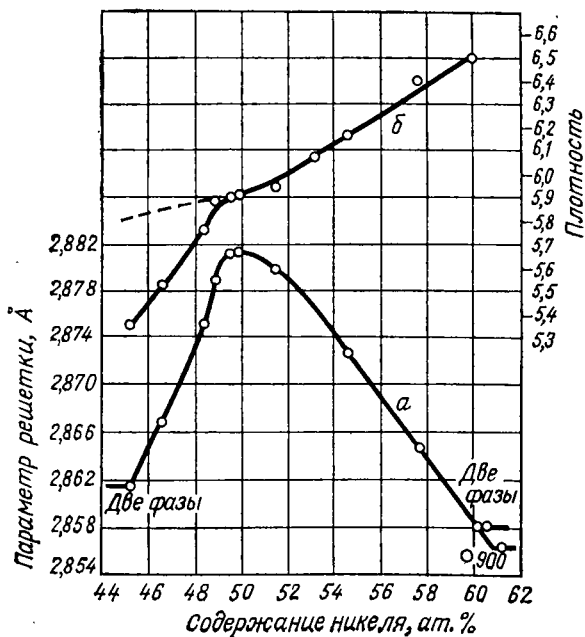
Влияние концентрации электронов на ширину области гомогенности  $\gamma$ -фаз наиболее резко проявляется в систе-

мах медь — алюминий и медь — галлий. Строение этих фаз было проанализировано путем сравнения их плотностей, вычисленных на основании рентгеноструктурных данных и измеренных экспериментально. В системе Cu—Al  $\gamma$ -фаза образуется при концентрации электронов 1,63. По мере увеличения содержания алюминия и соответственно повышения концентрации электронов число атомов в ячейке начинает отклоняться от теоретического значения, равного 52. Когда концентрация электронов достигает значения 1,7, число атомов в ячейке уменьшается. Следовательно, полная структура  $\gamma$ -фазы с 52 атомами не может существовать при концентрации электронов выше 1,7, когда на ячейку приходится 88 электронов. Как только концентрация электронов превышает 1,7, в кристаллической решетке фазы образуются вакансии (фиг. 169).

Подобное явление наблюдается также в случае  $\beta$ -фазы, например в системе никель — алюминий, где  $\beta$ -фаза располагается в области состава NiAl. Если содержание никеля выше 50%, то часть атомов алюминия в решетке замещается атомами никеля. Но так как никель тяжелее алюминия и его атомы имеют меньший размер, то плотность соединения соответственно возрастает, а параметр кристаллической решетки уменьшается (фиг. 170). Со стороны никеля граница  $\beta$ -фазы соответствует 61 ат. % Ni. Если же  $\beta$ -фаза будет содержать избыток алюминия, то следует ожидать уменьшения плотности и увеличения параметра решетки. Однако на практике наблюдается очень резкое уменьшение плотности (более быстрое, чем должно быть при простом замещении никеля на алюминий) и одновременно уменьшение параметра решетки. Сравнительное изучение измеренных и вычисленных плотностей приводит к предположению об удалении части атомов никеля из нормальных положений решетки. Таким образом, относительное увеличение содержания алюминия происходит за счет образования вакансий никеля. Фаза, наиболее бедная никелем (42,25 ат. %), содержит 8% вакансий. Таким образом, в данном случае фактором, определяющим изменение состава внутри области гомогенности, является предельное число электронов на ячейку, при котором данная структура сохраняет свою стабильность.

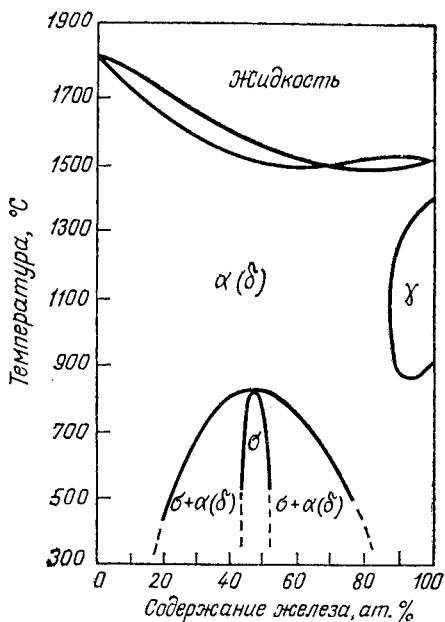


Ф и г. 169. Изменение концентрации электронов в фазах типа  $\gamma$ -латуни (по Юм-Розери и Рейнору).



Ф и г. 170. Изменение параметра кристаллической решетки (а) и плотности фазы NiAl (б) (по Липсону и Тейлору).

Другим интересным примером нестехиометрии, связанным с электронным фактором, являются хорошо известные металлургам  $\sigma$ -фазы, образуемые между переходными металлами. Наиболее характерным примером может служить система железо — хром (фиг. 171). В слож-



Фиг. 171.  $\sigma$ -Фаза в системе Fe — Cr.

ной тетрагональной структуре  $\sigma$ -фазы на ячейку приходится 30 атомов, причем в структуре не могут быть выделены кристаллографически неэквивалентные позиции, занимаемые атомами каждого вида.

Положение области гомогенности  $\sigma$ -фазы сильно изменяется от диаграммы к диаграмме. Так, для  $\sigma$ -фаз, образующихся на основе хрома или ванадия, положение областей гомогенности закономерно смещается по мере увеличения числа  $d$ -электронов второго элемента. Совершенно очевидно, что положение  $\sigma$ -фазы и ширина области ее

гомогенности определяются концентрацией электронов или, точнее, числом  $d$ -электронов, участвующих в образовании связи.

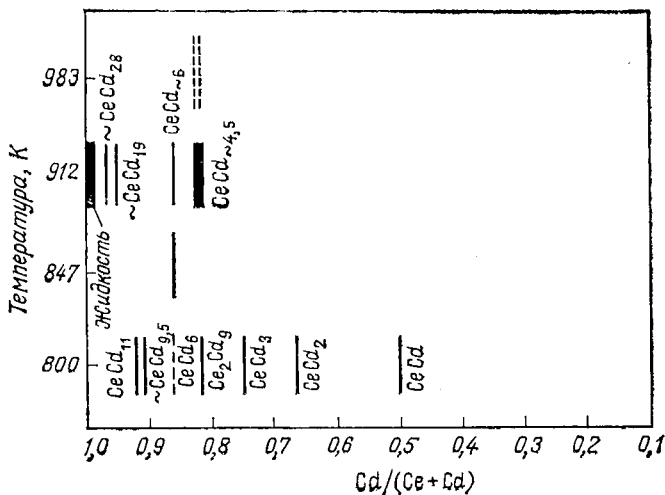
Система	Область гомогенности $\sigma$ -фазы
Cr — Mn	17—28 ат. % Cr
Cr — Fe	43—50
Cr — Co	53—58
V — Mn	17—28 ат. % V
V — Fe	48—52
V — Ni	55—65
W — Fe	50—60 ат. % W

Таким образом, нестехиометрия в интерметаллических системах во многом обусловлена электронным строением металлов, т. е. определяется теми же характеристиками, что и металлическая связь.

#### ПРОЯВЛЕНИЕ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ДРУГИХ АСПЕКТОВ ЯВЛЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИИ. МИКРОФАЗЫ

В качестве примера рассмотрим совершенно уникальную по своим свойствам систему церий — кадмий, которая недавно была подробно исследована. Предполагалось, что в указанной системе имеется несколько промежуточных соединений (фиг. 172), среди которых при обыкновенной температуре устойчиво соединение  $Ce_2Cd_9$ . При нагревании соединение  $Ce_2Cd_9$  переходит в неупорядоченную фазу « $CeCd_{4,5}$ ». Считалось, что упругость пара кадмия над этой фазой изменяется непрерывно в зависимости от состава. Детальные исследования показали, что это не совсем так. В действительности вблизи состава  $CeCd_{4,5}$  при высоких температурах в некоторой области гомоген-

ности существует нестехиометрическая фаза с неупорядоченным распределением дефектов, которая при низкой температуре распадается на очень большое число микрофаз. Кривая давления пара кадмия также распадается на ряд отрезков, каждый из которых соответствует одной



Ф и г. 172. Соединения в системе Ce — Cd [1].

микрофазе. Очень большое число микрофаз было обнаружено при  $639^\circ\text{C}$  в области составов между  $Ce_{0,1872}Cd_{0,8128}$  и  $Ce_{0,1814}Cd_{0,8186}$ . Так, например, в области составов между  $Ce_{0,18611}Cd_{0,81389}$  и  $Ce_{0,18679}Cd_{0,81321}$  число микрофаз достигает 25 (табл. 28). Величина концентрационного интервала между фазами равна  $0,00000343 \times n$ , где значения  $n$  составляют следующий ряд: 8, 11, 7, 7, 7, 10, 8, 7, 8, 11 . . . . Таким образом, минимальное различие между фазами соответствует мольной доле кадмия, равной  $0,000024!$  Это соответствует изменению содержания кадмия в сплаве порядка  $1,25 \cdot 10^{-2}$  вес. %.

Таблица 28

$\frac{\text{Cd}}{\text{Ce}+\text{Cd}}$	$n$	$\frac{\text{Cd}}{\text{Ce}+\text{Cd}}$	$n$	$\frac{\text{Cd}}{\text{Ce}+\text{Cd}}$	$n$
0,813 886		0,813 663	7	(0,813 437)	8
0,813 859	8	0,813 636	8	(0,813 409)	8
0,813 821	11	0,813 598	11	0,813 372	11
0,813 797	7	0,813 574	7	0,813 348	7
0,813 773	7	0,813 550	7	(0,813 324)	7
0,813 749	7	0,813 526	7	0,813 300	7
0,813 715	10	0,813 492	10	0,813 265	10
0,813 687	8	0,813 464	8	0,813 238	8
				0,813 214	7

Этот совершенно исключительный пример еще раз показывает, какой должна быть точность методов при исследовании систем, способных образовывать микрофазы.



### НЕКОТОРЫЕ НЕОБЫЧНЫЕ АСПЕКТЫ ЯВЛЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИИ

#### Глава 13

#### КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ

В ряде случаев, как это уже неоднократно делалось, начиная с гл. 5, для описания нестехиометрических соединений очень удобно использовать представления об основной структуре (структура-хозяин) и внедренных в нее дополнительных элементах (элементы-гости). В частности, такой подход был использован при описании бронз. Однако эта концепция применима только в том случае, если имеется существенное различие в характере связей, которые, с одной стороны, обеспечивают устойчивость решетки-хозяина и, с другой стороны, удерживают в ней внедренные атомы или молекулы.

В данной главе с этой точки зрения будут рассмотрены различные соединения, которые можно определить как комплексы включения. Структурным элементом, внедренным в решетку-хозяина, в таких комплексах могут быть не только ионы или атомы, как в бронзах, но и целые молекулы, например молекулы воды. Если уж упоминать о воде, то надо сказать, что нельзя проводить резкую грань между гидратами одного определенного состава и аквакомплексами включения. Можно привести примеры гидратов, в которых наблюдается постепенное увеличение действия сил связи между решеткой основной структуры и молекулами воды. Соответственно происходит переход от гидратов с переменным содержанием воды к соединениям строго определенного состава, в которых количество воды, связанной с решеткой-хозяином, постоянно. В этом случае уже нельзя рассматривать отдельно решетку-матрицу и внедренные в нее молекулы воды, так как теперь они составляют единое целое. Структура гидрата уже не может существовать при удалении части воды.

Область химии, посвященная изучению комплексов включения, очень обширна, и на эту тему написаны фундаментальные монографии. В настоящей главе мы ограничимся рассмотрением только наиболее характерных примеров.

Комплексы включения очень упрощенно по характеру распределения внедренных молекул в остов решетки-хозяина можно разделить на следующие группы:

Размещение внедренных молекул	Примеры
В изолированных полостях	Клатраты
В туннелях в одном направлении	Соединения включения мочевины
Между слоями в двух направлениях	Соединения включения графита
В каналах трехмерного каркаса	Цеолиты

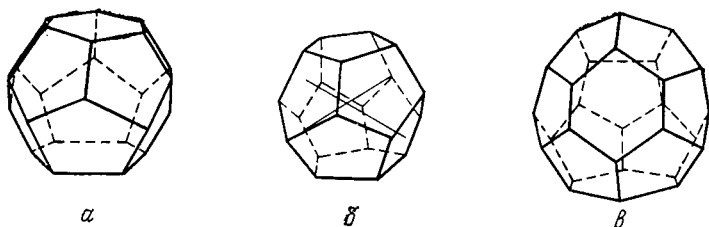
молекулы в изолированных полостях

Рассмотрим в качестве примера гидраты газов, которые обсуждаются обычно реже, чем клатратные фазы на основе гидрохинона.

Первым гидратом газа, полученным экспериментально, был гидрат хлора. В настоящее время известно довольно много гидратов газов на основе самых различных газов.

Эти соединения могут иметь структуру двух типов. В каждом из них основной структурной единицей является пентагон-додекаэдр. Такой блок состоит из 20 молекул воды, находящихся в вершинах координационного полиэдра и связанных между собой водородными связями. Каждая молекула воды связана с тремя молекулами того же самого полиэдра и с одной молекулой соседнего полиэдра. При этом вокруг кислорода образуется почти правильный тетраэдр из атомов водорода. С помощью пентагон-додекаэдров нельзя образовать плотнейшую упаковку. Однако она может быть сформирована из пентагон-додекаэдров в сочетании с тетрадекаэдрами (12 пентагональных граней и 2 гексагональные грани) или гекса-

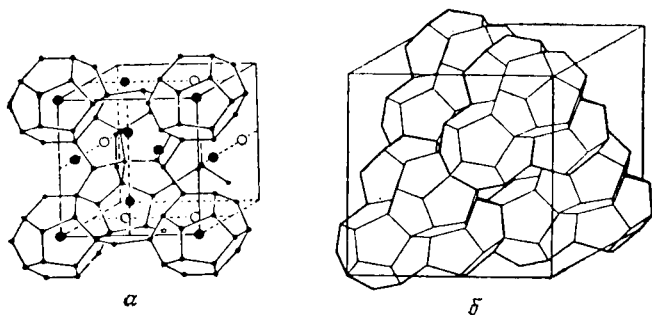
декаэдрами (12 пентагональных граней и 4 гексагональных грани) (фиг. 173). Два типа гидратов (I и II) различаются набором полиэдров (фиг. 174). Обе структуры кубические с параметрами решетки примерно 12 и 17 Å соот-



Ф и г. 173. Координационные полиэдры, встречающиеся в структуре гидратов газов.

*а* — тетрадекаэдр; *б* — пентагональный додекаэдр; *в* — гексадекаэдр.

ветственно. В гидратах типа I додекаэдры занимают вершины и центры куба, образуя следующие полости: две додекаэдрические (объем  $169 \text{ \AA}^3$ ) и шесть тетрадекаэдри-



Ф и г. 174. Расположение полиэдров в гидратах газов типа I (*а*) и II (*б*) [1].

ческих (объем  $216 \text{ \AA}^3$ ), т. е. элементарная ячейка содержит 46 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и 8 полостей.

Элементарная ячейка гидратов типа II содержит 136 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , 16 додекаэдрических (объем  $169 \text{ \AA}^3$ ) и 8 гексадекаэдрических полостей (объем  $250 \text{ \AA}^3$ ) (всего 24 полости).

Если в гидратах типа I все полости заняты, то образуются гидраты состава  $5^{3/4}\text{H}_2\text{O}\cdot\text{M}$  (M — внедренная молекула): если заняты только самые большие полости, то состав гидрата соответствует формуле  $7^{2/3}\text{H}_2\text{O}\cdot\text{M}$ .

Если в гидратах типа II заняты все полости, то соединение имеет формулу  $5^{2/3}\text{H}_2\text{O}\cdot\text{M}$ , если заняты только самые большие полости — формулу  $17\text{H}_2\text{O}\cdot\text{M}$ .

В полости могут внедряться самые различные молекулы малых ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и т. д.) или больших размеров ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  и др.).

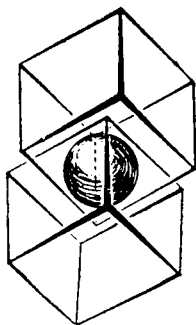
Могут образовываться также смешанные гидраты, например  $17\text{H}_2\text{O}\cdot\text{M}\cdot 2\text{N}$ , в которых M — молекула большого размера (M —  $\text{COS}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_4$  и др.) и N — молекула меньшего размера ( $\text{H}_2$ ).

Влияние соотношения между размерами полостей и молекул газов на тип образующихся гидратов включения может быть проиллюстрировано на приведенных ниже примерах.

## «Диаметр» молекул, Å

				$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ 7,5	
Диаметр полостей Å	7				Большие полости II
	6		$\text{CHCl}_3$ 6,44	$\text{C}_3\text{H}_8$ 6,9	
		$\text{Br}_2$ 5,68	$\text{CH}_3\text{O}$ 6,06		$\text{CH}_3\text{Br}$ 5,33
	$\text{CH}_3\text{Br}$ 5,33				
5	$\text{Cl}_2$ 5,17			Малые полости I	
4	$\text{H}_2\text{S}$ 4,10		$\text{H}_2$ 4,10	Малые полости II	
		Гидраты газов	Гидраты жидкостей	Смешанные гидраты	Гидраты не образуются

По такому же типу структуры образуются клатраты гидрохинона. Основной мотив этих соединений составляют молекулы гидрохинона, расположенные по вершинам правильного шестиугольника, стороны которого образованы водородными связями. Второй мотив проникает в первый таким образом, что приводит к образованию полостей. Свободный объем этих полостей примерно такой



Фиг. 175. Схема строения комплекса включения в гидрохиноне.

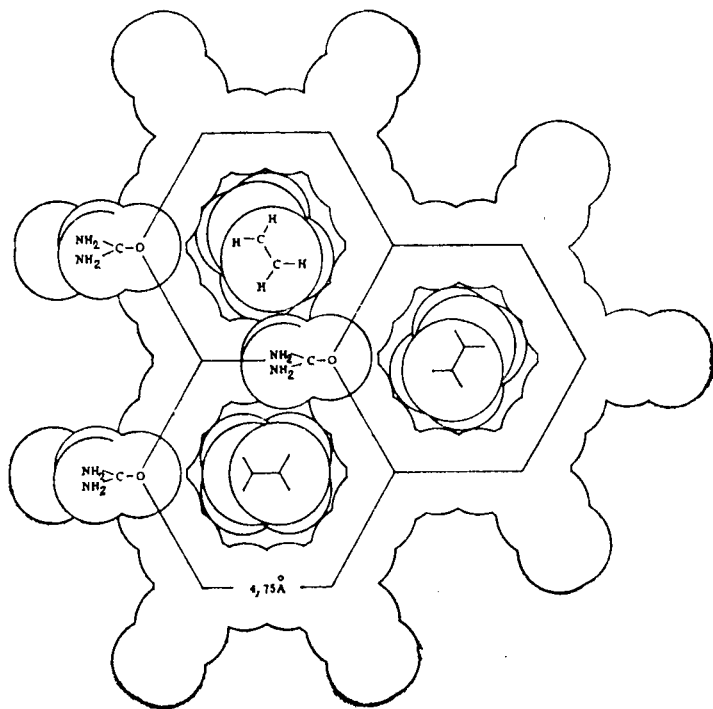
же, как у сферы диаметром 4,2 Å (фиг. 175). В этих полостях могут размещаться молекулы соизмеримых размеров:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , аргон и т. д.

#### МОЛЕКУЛЫ, ВНЕДРЕННЫЕ В ТУННЕЛИ

Рассмотрим в качестве примера комплексы включения на основе мочевины и тиомочевины и органических соединений с длинными цепями. Такие комплексы были открыты совершенно случайно в 1940 г. при изучении действия мочевины на белки молока. В определенных условиях с помощью мочевины удавалось провести разделение жиров. В связи с этим мочевины можно использовать для определения содержания жиров в молоке. Позднее был открыт новый класс комплексов тиомочевины с насыщенными углеводородами с разветвленной цепью, нафталинами, четыреххлористым углеродом и кетонами.

Структура этих комплексов отличается от структуры клатратов тем, что молекулы-гости располагаются в них не в изолированных полостях, а в параллельных каналах типа туннелей. Молекулы мочевины образуют каналы,

способные вместить плоские зигзагообразные молекулы углеводов. Каждая элементарная ячейка комплекса содержит шесть молекул мочевины, которые образуют взаимопроникающие спирали, в центре которых находят-

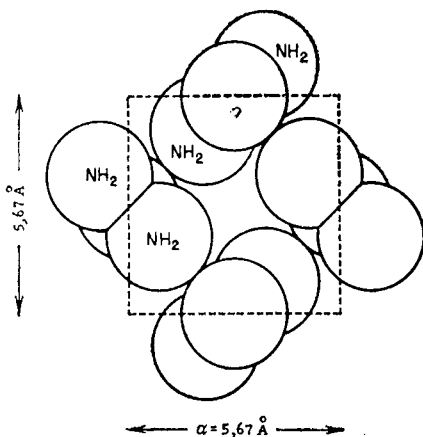


Ф и г. 176. Часть структуры комплекса мочевины — насыщенный углеводород (по Смитю).

ся молекулы углеводорода (фиг. 176). Эта структура отличается от тетрагональной структуры чистой мочевины; она является гексагональной (фиг. 177). В отсутствие молекул углеводов структура комплекса разрушается, и происходит переход к структуре мочевины. Объем углеводорода в комплексе мало отличается от объема, занимаемого им в кристаллическом состоянии. По-видимому, между молекулами мочевины и углеводорода отсутствуют сильные взаимодействия, но наблюдается усиление водо-

родных связей между атомами водорода аминогрупп мочевины и атомом кислорода другой молекулы мочевины.

Можно рассчитать состав комплекса мочевины — углеводород в зависимости от длины углеродной цепи. Если



Ф и г. 177. Структура мочевины (по Викову).

принять, что длина связи С—С составляет 1,54 Å, угол С—С—С равен 129°28', а радиус СН<sub>3</sub>- группы 2 Å, то длина углеводородной цепи определяется формулой

$$L(\text{Å}) = 1,256(n - 1) + 4,$$

где  $n$  — число атомов углерода в прямой углеводородной цепи. Зная, что период решетки по оси  $c$  в комплексах мочевины — углеводород равен 11,01 Å и что в ячейке имеется шесть молекул мочевины, можно вычислить мольное отношение мочевины и углеводорода:

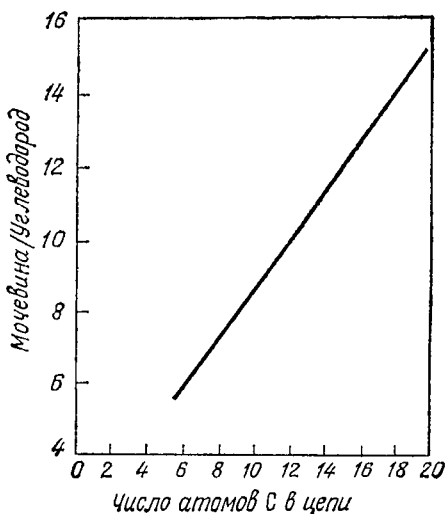
$$m = 0,684(n - 1) + 2,175.$$

Измеренные значения хорошо согласуются с вычисленными значениями (фиг. 178).

Эти результаты ясно указывают на нестехиометрический характер комплексов мочевины. Согласие между вычисленными значениями  $m$  для различных значений  $n$  в общем настолько хорошее, что найденные значения

можно использовать для определения длины линейных молекул.

Действительно, как показывает структурный анализ комплекса, каждой молекуле мочевины соответствует отрезок канала длиной 1,83 Å. Если не принимать во вни-



Ф и г. 178. Изменение отношения мочевины/насыщенный углеводород (по Шленку).

вание концевые молекулярные группировки углеводов, то отношение числа молекул мочевины к числу атомов углерода должно быть постоянно и равно 0,69. При увеличении длины цепи насыщенного углеводорода влияние концевых групп становится незначительным, и состав комплекса приближается к указанной величине. Именно по этой причине наблюдается практически линейная зависимость между отношением числа молекул мочевины к числу присоединенных молекул углеводорода и числом атомов углерода в углеводородной цепи.

Помимо комплексов мочевины с насыщенными углеводородами, известны также аддукты с жирными кислотами, спиртами, сложными эфирами, олефинами и т. д. Для некоторых видов комплексов между образующими



их компонентами существуют простые соотношения; например, для жирных кислот и спиртов

$$m \approx 0,71n + 1,08 \text{ (кислоты),}$$

$$m \approx 0,66n + 1,55 \text{ (спирты).}$$

Между вычисленными и экспериментальными значениями имеется очень хорошее согласие. С другой стороны, эти соотношения близки к таковым для углеводов с такой же длиной молекул.

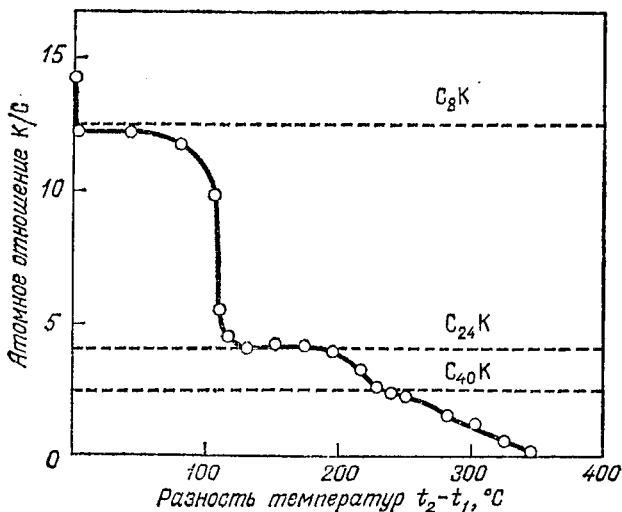
Плотность комплексов можно рассчитать, так же как и состав, на основании кристаллографических данных. Плотность тетрагональной модификации мочевины  $d = 1,323$ , плотность пустого комплекса без углеводорода соответствует 0,956. Если из общего объема вычесть объем каналов, то плотность остова из мочевины будет равна 1,34, т. е. близкой к плотности чистой мочевины.

Комплексы включения тиомочевины по своим свойствам подобны комплексам мочевины. Однако, если мочевина в таких соединениях присоединяет, как правило, насыщенные углеводороды с длинными прямыми цепями, то более крупные по размеру туннели в решетке тиомочевины могут заполняться разветвленными углеводородами, молекулы которых слишком объемны и не могут быть включены в каналы мочевины. Вследствие этого действие мочевины и тиомочевины оказывается различным. Соединения, образующие обычно аддукты с мочевиной, не дают их с тиомочевиной. Это связано с тем, что комплексы тиомочевины с небольшими молекулами мало устойчивы из-за увеличения расстояний и соответственно уменьшения вандерваальсовых сил между молекулами тиомочевины и углеводов.

Упаковка молекул тиомочевины в комплексе имеет ромбоэдрическую симметрию и во многом напоминает соответствующее расположение мочевины. Элементарная ячейка комплексов содержит шесть молекул тиомочевины и имеет параметр вдоль оси  $c$ , равный 12,5 Å. Молекулы-гости располагаются в решетке по спирали. Основное отличие тиокомплексов состоит в появлении в них эффекта сжатия, который почти отсутствует в случае комплексов с углеводородами с разветвленной цепью, но становится значительным в комплексах с соединениями дициклогексила.

## СЛОИСТЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ

Рассмотрим пример комплексов графита. Такого рода комплексы образуются в результате внедрения атомов или молекул (щелочных металлов, галогенов, кислород-содержащих кислот или галогенидов) между слоями графита.

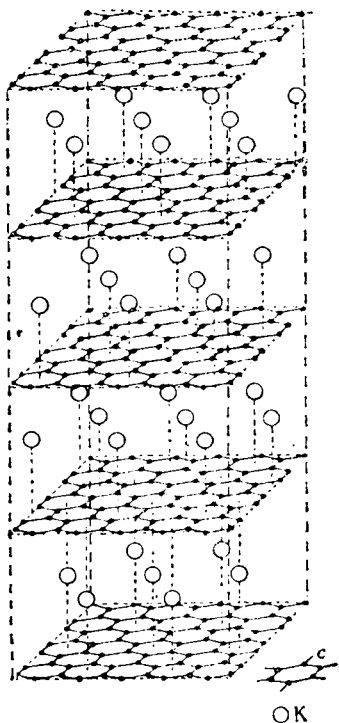


Ф и г. 179. Изобара комплекса графит — калий (по Уббелюде).

**Комплексы с щелочными металлами.** Эти соединения имеют состав  $C_8Me$ ,  $C_{16}Me$ ,  $C_{24}Me$ ,  $C_{36}Me$ ,  $C_{40}Me$ ,  $C_{64}Me$ . Последовательность образования таких фаз хорошо видна из анализа изобар в системе калий — углерод (фиг. 179).

В структуре  $C_8K$  каждый слой углерода отделен от следующего слоем атомов калия. Атомы металла располагаются по вершинам треугольников над центрами чередующихся гексагональных колец, состоящих из атомов углерода (фиг. 180). В комплексах  $C_{16}Me$  атомы щелочного металла расположены таким же образом, но только между каждой парой слоев графита, т. е. в последовательности графит — графит — металл — графит — графит — и т. д. Аналогично построены соединения  $C_{24}Me$  и

$C_{64}Me$ . В последнем случае один металлический слой приходится на восемь углеродных слоев. В результате внедрения щелочного металла между слоями графита

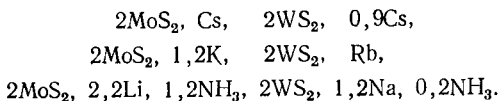


происходит увеличение межплоскостных расстояний. Однако расширение решетки будет меньше, чем в том случае, если бы щелочной металл находился в комплексе в виде иона. Подобный эффект наблюдается в слоистых силикатах. Очевидно, при ионизации щелочного металла происходит перенос электронов в зону проводимости графита, в результате чего происходит увеличение электронной проводимости. Электросопротивление  $C_8K$  в направлении оси  $a$  имеет величину, среднюю между соответствующими значениями для никеля и алюминия, но намного меньшую, чем у графита. Элект-

Ф и г. 180. Структура  $C_8K$  (по Уббелоде).

росопротивление в направлении оси  $c$  является более высоким, но оно все же меньше, чем у графита.

Внедрение щелочных металлов между слоями наблюдается также и в слоистых сульфидах  $MoS_2$  и  $WS_2$ , например:



В этом случае очень сильно увеличиваются расстояния между слоями (расстояние в чистом  $WS_2$  равно

12,35 Å). Увеличение расстояний между слоями для калия, рубидия и цезия при их внедрении в  $WS_2$  соответствует 4,03, 4,84 и 5,53 Å. Такое увеличение расстояний возможно, если щелочной металл находится в виде нейтральных атомов, а не ионов.

**Комплексы с галогенами.** Самыми известными являются комплексы бром — графит, которые имеют лучшую электропроводность, чем графит. В этом комплексе электроны оттянуты из валентной зоны графита, в результате чего образуются положительно заряженные дырки. Увеличение расстояния (3,70 Å) немного меньше ван-дерваальсова радиуса брома и гораздо меньше диаметра иона  $Bг^-$ . Между изотермами абсорбции и десорбции брома графитом имеется значительный гистерезис, связанный с тем, что часть брома необратимо закрепляется на углероде. Количество абсорбированного брома и величина гистерезиса в значительной степени зависят от размера зерен графита. В предельном случае состав комплекса соответствует формуле  $C_8Bг$ .

Известны соединения графита с фтором состава  $CF_{0,676}$  —  $CF_{0,998}$ , которые являются изоляторами. Вероятно, фторидные комплексы отличны по своей природе от других галогенидов графита. Область состава простирается от  $CF_{0,676}$  до  $CF_{0,998}$ . Имеются данные о синтезе фторида  $C_4F$ .

Слоистые комплексы графита можно разложить, освободив матричную решетку от абсорбированных молекул. Только в случае брома невозможна полная регенерация.

**Комплексы с кислотами.** Могут быть получены комплексы с кислородсодержащими кислотами, например комплексы состава  $C_{21}^+HSO_4^- \cdot H_2SO_4$ , в которых ионы  $HSO_4^-$  или молекулы  $H_2SO_4$  внедряются в решетку графита, в результате чего его проводимость увеличивается. Такие соединения образуются при обработке графита концентрированной серной кислотой в присутствии подходящих окислителей (азотной кислоты, трехоксида хрома, перманганата калия и др.). Аналогичным образом при окислении графита фтором в присутствии безводной  $HF$  можно получить комплекс, который имеет предельный состав  $C_{21}^+HF_2^- \cdot 2H_2F_2$ .

**Молекулярные комплексы.** Эти комплексы весьма многочисленны и могут содержать галогениды, оксигалогениды, окиси и сульфиды. В этом случае внедренные молекулы легко десорбируются без разложения.

Наиболее изучен комплекс с  $\text{FeCl}_3$ , в котором содержание хлорида может достигать 56%. В комплексе с максимальным содержанием  $\text{FeCl}_3$  возможные для заполнения слои заняты только на 92%. Как и следовало ожидать, эти комплексы обладают повышенной электропроводностью. Изменение знака коэффициента Холла показывает, что в данном случае имеет место перенос электронов от графита к хлориду железа.

В случае хлорида алюминия комплекс, по-видимому, имеет формулу  $\text{C}_m^+[\text{AlCl}_4^- + n\text{AlCl}_3]$ . Наиболее богатый  $\text{AlCl}_3$  комплекс с соотношением графита и хлорида алюминия 1 : 9 имеет интенсивную голубую окраску. Найдены также соединения с соотношением указанных компонентов 1 : 18 и 1 : 36.

В результате реакции в газовой фазе образуются соединения графита с оксихлоридом хрома предельного состава  $\text{C}_{40}\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , при реакции с жидким  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  — соединения состава  $\text{C}_{12}\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Однако эти реакции необратимы, что, возможно, связано с полимеризацией образующихся продуктов, или происходит образование истинных химических соединений.

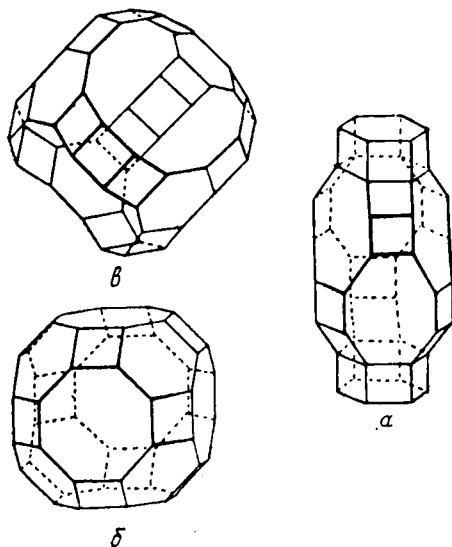
Если в качестве элемента внедрения используется сульфид или хлорид, то образующий их металл переходит в более высокое валентное состояние.

Возможно образование комплексов включения также на основе графитоподобной модификации нитрида бора. Известны соединения с  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ . Комплексы с бромом неизвестны. Очевидно, вследствие чередующейся полярности атомов азота и бора усиливается связь между последовательными слоями и уменьшается возможность внедрения.

#### КАРКАСНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ

Как пример таких комплексов можно привести обширную группу цеолитов — алюмосиликатов, в структуре которых имеются полости трех различных типов.

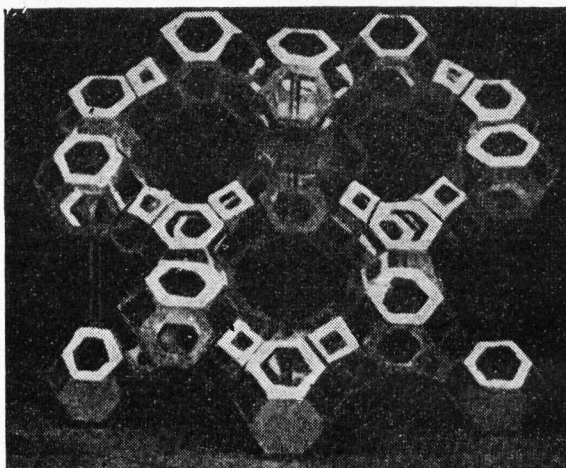
В трехмерном алюмосиликатном каркасе могут возникать связи различного характера. Шабазит и гмелинит  $(\text{CaNa}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , анальцит  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и фойяцит  $(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  являются примерами соединений, прочность связи в которых одинакова во всех направлениях. Известны также структуры,



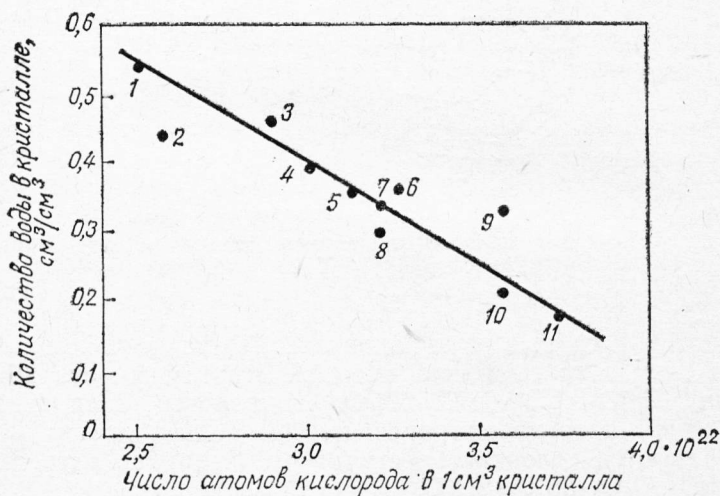
Ф и г. 181. Форма полостей в шабазите (а), сите Линде А (б) и фойяците (сито Линде Х, в) (по Барреру).

в которых связь в двух направлениях значительно прочнее, чем в третьем (пластинчатые структуры): стильбит  $(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . И наконец, если связь в одном направлении прочнее, чем в двух других, то образуются волокнистые структуры, например натролит  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Конфигурации полостей могут быть самыми различными (фиг. 181 и 182). Между плотностью цеолитного каркаса, выражаемой  $\frac{1}{V}$  числом атомов кислорода на единицу объема кристалла, и его способностью поглощать воду, которая выражается количеством фиксированной



Ф и г. 182. Расположение полиэдров в фойяците (по Барреру).



Ф и г. 183. Соотношение между плотностью кислородного каркаса цеолитов и их способностью поглощать воду (по Барреру).

1 — фойяцит; 2 — сито Линде А; 3 — шабазит; 4 — левинит; 5 — эрионит; 6 — филлипсит; 7 — гармотом; 8 — эдингтонит; 9 — томсонит; 10 — натролит; 11 — анальцит.

воды на единицу объема (фиг. 183), существует практически линейная зависимость.

Огромную поверхность этих материалов (в предположении образования поверхностного монослоя, насыщенного, например, азотом) можно сравнить с классическими адсорбентами:

Сито Линде 10X	1030 м <sup>2</sup> /г
Сито Линде 5Å	800
Шабазит	750
Уголь	1060
Силикагель	600
Активированная окись алюминия	~300

Цеолиты широко применяются в качестве молекулярных сит. Если сравнить размеры пустот в решетке цеолитов с вандерваальсовыми радиусами различных молекул, то хорошо видны перспективы использования этих материалов для разделения молекул небольшого размера.

Минимальный размер полости, Å	Вандерваальсов радиус, Å	
	атомы	молекулы
Цеолит синтетический 5 (сито А)	He 2	CH <sub>4</sub> 4,4
Шабазит 3,7	Ar 3,8	CF <sub>4</sub> 5,3
Гмелинит 3,4	Xe 4,37	

Цеолитные комплексы включения представляют собой типичные фазы переменного состава. Ниже приводятся максимальные пределы поглощения для некоторых из этих комплексов.

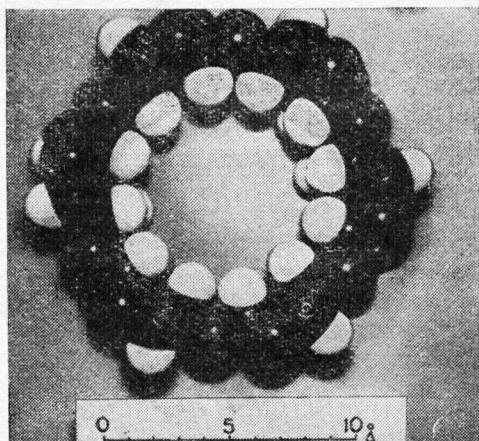
	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> Cl	SO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Сито А	25—29	19—20	14—16	5,5		10	
Шабазит	12—14	7,7	6	2	4,3		
Фойяцит	28—32		17—18	7,5			5,4



Интересно провести сравнение объема пустот, приходящихся на единицу объема решетки-хозяина для различных типов рассмотренных выше комплексов ( $\text{см}^3/\text{см}^3$ ):

Клатраты гидрохинона	$\sim 0,05-0,09$
Мочевина—насыщенные углеводороды	$\sim 0,37$
Тиомочевина—углеводороды	$\sim 0,41$
Гидраты	$\sim 0,46$
Цеолиты	От 0,18 (анальцит) до 0,54 (фойяцит)

Особый интерес представляют комплексы включения на основе циклодекстринов — циклических полимеров глюкозы, состоящих из шести, семи или восьми групп-



Ф и г. 184. Полости в структуре  $\alpha$ -циклодекстринов (по Барреру).

ровок, производных от глюкозы ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстрины) (фиг. 184). Это своеобразный пример образования свободного объема в пределах только одной молекулы, причем его размеры таковы, что в нем может разместиться дополнительная молекула.

В отличие от других комплексов, устойчивость которых обусловлена образованием вторичных связей между основной решеткой и внедренными молекулами, кольцеобразная структура циклодекстринов образована связями между отдельными молекулами глюкозы, т. е. формирование решетки-хозяина происходит прежде, чем об-

разуется комплекс. Для  $\alpha$  и  $\beta$  конфигураций (форма кресла и форма ванны) внутренний объем имеет диаметр 6 Å и длину канала 7—8 Å ( $\alpha$ -форма);  $\beta$ - и  $\gamma$ -формы циклодекстринов имеют внутренний диаметр 8 и 10 Å. На основании имеющихся различий в размерах пустот в молекулах этих углеводов можно предположить, что во всех трех случаях происходит образование комплексов с молекулами различных размеров. Это предположение подтверждено экспериментально. Комплексы  $\gamma$ -циклодекстринов с небольшими молекулами, как и комплексы  $\alpha$ -циклодекстринов с большими молекулами, нестойки.

Хорошо известны комплексы циклодекстринов с иодом и иодидом калия, например  $(\alpha)I_2 \cdot 14H_2O$ ,  $(\alpha)I_2KI$ ,  $(\alpha_2)2I_2KI$  и др.

Исследование состава комплексов, образованных  $\alpha$ - и  $\beta$ -циклодекстринами с линейными жирными кислотами (каприловой и стеариновой), показало, что на одну молекулу циклодекстрина в среднем приходится пять  $CH_2$ -групп в цепи жирной кислоты. Длина таких молекул кислоты (6,3 Å) немного меньше размера кольца циклодекстрина (7 Å). Экстраполяцией кривой зависимости состава комплекса от числа атомов углерода можно определить объем, занимаемый концевыми группами молекул жирной кислоты. Найдено, что этот объем по величине очень близок к группам  $CH_3$  и  $COOH$ . Интересно, что кислоты  $C_{13}$ ,  $C_{14}$  и  $C_{15}$  занимают такую же длину в циклодекстринах, что и кислота  $C_{12}$ . Это указывает на то, что кислоты имеют спиральную или сжатую конфигурацию, как и комплексы тиомочевинны.

#### выводы

В этой главе приведены только самые краткие сведения о многообразном и весьма интересном по своим свойствам классе комплексов включения. Среди неорганических материалов имеется большое число соединений подобного типа. Во многих случаях их удивительные свойства использовались в практических целях значительно раньше, чем было изучено их строение и установлена возможность образования на их основе комплексов включения. Примером таких соединений могут служить апатиты, которые подробно рассмотрены в книге Г. Монтея.

## Глава 14

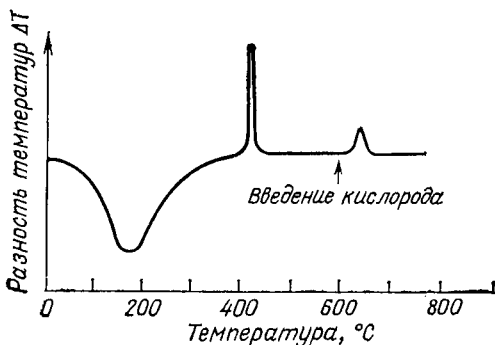
### НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В СИЛЬНО ДЕЗОРГАНИЗОВАННОЙ СРЕДЕ

Начиная с 1955 г. в результате многочисленных экспериментов было найдено много общего между химией твердого состояния осажденных и соосажденных «аморфных» веществ и химией кристаллического состояния. Под аморфным веществом в данном случае понимаются продукты осаждения из растворов солей гидратов окисей металлов, на рентгенограммах которых отсутствуют линии, характерные для кристаллического состояния. Переход из аморфного в кристаллическое состояние, как правило, сопровождается экзотермическим эффектом, который может быть выявлен с помощью дифференциального термического анализа (ДТА). В частности, окиси в аморфном состоянии образуют между собой твердые растворы, область гомогенности которых соответствует протяженности твердых растворов кристаллических окисей при высоких температурах. Особенно подробно были исследованы аморфная двуокись циркония и твердые растворы на ее основе.

Отклонения от стехиометрии двуокиси циркония уже рассматривались в гл. 4. Как правило, это явление сопровождается окрашиванием материала в черный цвет. Образование черной двуокиси циркония происходит в результате многих реакций, например при химическом восстановлении стехиометрической  $ZrO_2$ , ее электролизе в твердом состоянии, при окислении циркония и кристаллизации в вакууме «аморфного» осадка гидратированной двуокиси циркония. В последнем случае мы имеем дело с нестехиометрической  $ZrO_2$  в аморфном состоянии.

Аморфная гидратированная двуокись циркония при нагревании в атмосфере аргона кристаллизуется при температуре около  $380^\circ C$  и при дальнейшем нагревании до

700 °С становится черной. Если черную двуокись циркония прокалить при 700 °С в атмосфере кислорода, то она снова становится белой. Процесс окисления имеет экзотермический характер и приводит к увеличению веса



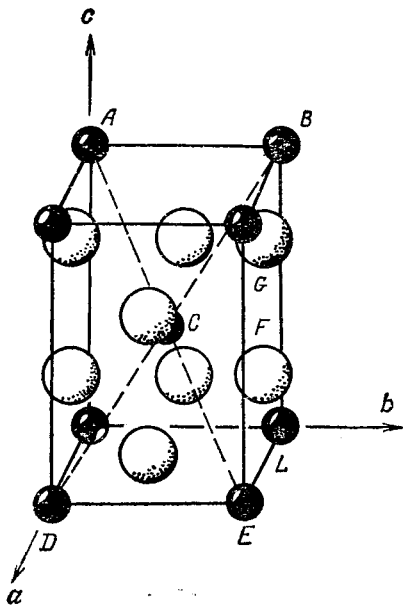
Ф и г. 185. Кривая ДТА аморфной двуокиси циркония в атмосфере аргона [1].

образца (фиг. 185). Если считать, что состав двуокиси после окисления соответствует стехиометрии, то черная двуокись имеет формулу  $ZrO_{1,95}$ .

#### СТРУКТУРА АМОРФНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ

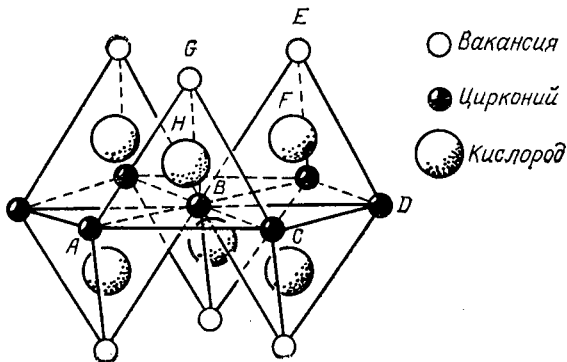
На рентгенограмме двуокиси циркония, обезвоженной при 300 °С, имеется несколько размытых линий. Анализ интенсивностей этих линий показал, что атомы циркония распределены не хаотически, и в системе имеется определенный ближний порядок. По кривой радиального распределения интенсивностей можно установить расстояния между ближайшими атомами в аморфной двуокиси циркония и сравнить их с соответствующими значениями в тетрагональной модификации  $ZrO_2$ , образующейся при кристаллизации гидроокиси:

а) первый пик на рентгенограмме, расположенный при  $\sim 2,2 \text{ \AA}$ , соответствует кратчайшим расстояниям  $Zr - O$  (ср. фиг. 186);



Ф и г. 186. Структура тетрагональной двуокиси циркония.

● цирконий; ○ кислород;  $AB = 3,64 \text{ \AA}$ ;  $AC = BC = 3,28 \text{ \AA}$ ;  $CF = 2,07 \text{ \AA}$ ;  
 $CG = 2,46 \text{ \AA}$ ;  $AD = 6,41 \text{ \AA}$ ;  $BL = 5,27 \text{ \AA}$ .



Ф и г. 187. Фрагмент структуры тетрагональной двуокиси циркония. Показаны атомы циркония, заполняющие плоскость (1 1 1) флюоритной ячейки.

$AB = 3,5 \text{ \AA}$ ;  $CE = 5,0 \text{ \AA}$ ;  $CF = 4,2 \text{ \AA}$ ;  $AD = 6,1 \text{ \AA}$ .

б) второй пик при  $\sim 3,5$  Å соответствует ближайшим расстояниям Zr — Zr (AB и AC, фиг. 186); точнее, этот пик распадается на два максимума: при 3,35 и 3,75 Å;

в) третий пик при  $\sim 6$  Å соответствует расстоянию AD между атомами циркония (фиг. 186).

Из сравнения строения аморфной и тетрагональной  $ZrO_2$  следует, что в аморфной двуокиси атомы циркония расположены подобно тому, как они находятся в плоскости (1 0 1) тетрагональной ячейки кристаллической фазы. Но в структуре аморфной фазы отсутствуют расстояния металл — металл, соответствующие расстояниям между атомами циркония в двух параллельных плоскостях (отсутствие пика при 5,27 Å, соответствующего расстоянию BL, фиг. 186).

Таким образом, можно считать, что аморфная двуокись циркония построена из двумерных атомных плоскостей, упакованных нерегулярным образом.

В предложенной модели атомы циркония имеют такое же расположение, как и в плоскости (1 0 1) тетрагональной двуокиси циркония.

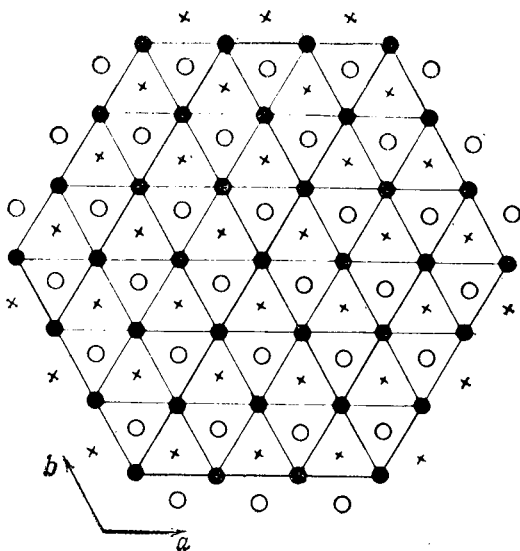
Положение атомов кислорода можно определить по данным, полученным с помощью дифракции нейтронов. На нейтронограмме имеются два пика, соответствующие уже известным расстояниям Zr — O и Zr — Zr, и, кроме того, пик при 4,7 Å. В структуре флюорита (фиг. 187) этот пик соответствует расстоянию CF, т. е. ионы кислорода находятся в центре тетраэдров, три из которых совпадают с узлами гексагональной решетки циркония, а четвертая вершина остается свободной. Отсюда следует, что атомы кислорода находятся по обе стороны от плоскости циркония. Три слоя O — Zr — O образуют фрагмент, подобный тому, который имеется в тетрагональной двуокиси циркония вдоль плоскости (1 0 1) или в элементарной ячейке флюорита вдоль плоскости (111) (фиг. 188).

Координационные числа в аморфной двуокиси находятся в следующих пределах:

Zr—O 3—6 (на расстоянии 2,2Å от Zr);

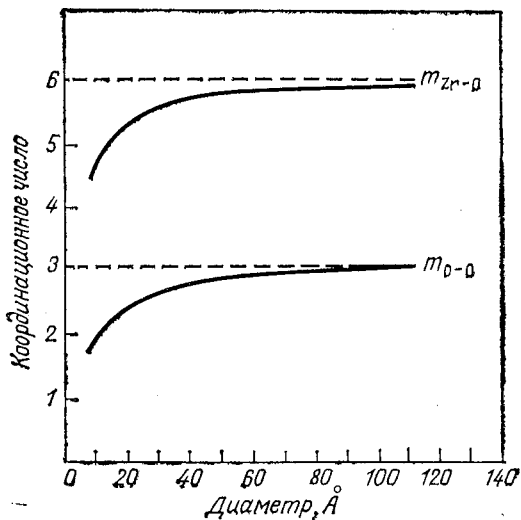
Zr—Zr 4,5—8 (на расстоянии 3,4Å);

O—O 2—2,5 (на расстоянии 2,2Å).



Ф и г. 188. Проекция структуры  $ZrO_2$ .

● цирконий; ○ кислород, расположенный ниже плоскости циркония; × кислород, расположенный выше плоскости циркония.



Ф и г. 189. Изменение координационных чисел циркония и кислорода в зависимости от размеров блоков упорядоченной структуры двуокиси циркония [1].

В пределе при правильной периодичности атомных слоев координационные числа  $O - O$  и  $Zr - O$  равны 3 и 6 соответственно, т. е. эти значения больше экспериментальных. Экспериментальные значения координационных чисел  $Zr - Zr$  колеблются вблизи теоретического значения.

Наблюдаемые явления легко можно объяснить, если учесть, что блоки упорядоченной структуры имеют очень небольшие размеры (фиг. 189). Например, на границах блоков атомы циркония окружены только пятью атомами кислорода, так что вычисленное среднее координационное число непосредственно зависит от размера блоков. Влиянием краевого эффекта можно пренебречь только в том случае, если размер упорядоченных блоков не меньше 100 Å.

При размере блоков порядка 20 Å координационные числа равны 2,5 для  $O - O$  и 5,5 для  $Zr - O$ , чему соответствует химическая формула  $Zr_{37}O_{72}$ , т. е.  $O/Zr = 1,95$ . Этот результат совпадает с результатами чисто химических методов определения нестехиометрии.

Таким образом, в этом случае нестехиометрия аморфной двуокиси циркония возникает вследствие малых размеров кристаллитов (толщина упорядоченных слоев составляет примерно 20 Å). Внутри кристаллитов катионы и анионы располагаются так же, как в одной из плоскостей структуры кристаллической окиси.



## Глава 15

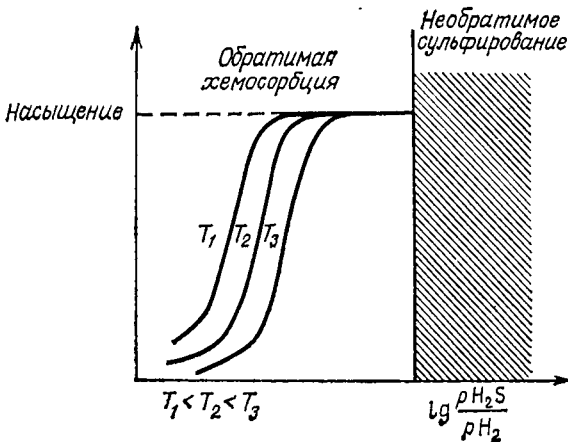
### НЕСТЕХИОМЕТРИЯ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ

Новые методы исследования, разработанные в последние годы, позволили начать изучение состава и структуры адсорбционных слоев.

Рассмотрим в качестве примера адсорбцию сероводорода на меди. Результаты изучения стехиометрии образующихся на поверхности соединений и распределения в них различных видов ионов показывают, что наблюдаемые явления во многом сходны с явлениями, происходящими в трехмерных кристаллах.

#### ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ

Для смесей газов  $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$  различного состава был получен ряд изотерм адсорбции почти в обратимых условиях. На кривых, построенных для различных темпера-



Ф и г. 190. Изотермы адсорбции серы на меди.

тур, имеются площадки, соответствующие насыщению поверхности в результате образования полностью заполненного адсорбционного слоя (фиг. 190). Общее количество адсорбированной серы на  $1 \text{ см}^3$  не зависит от температуры и ориентации кристалла относительно той или иной грани. Насыщение не связано с фиксацией атомов серы только в одних каких-то кристаллографических узлах на поверхности кристалла.

Среднее расстояние между адсорбированными атомами серы, составляющее  $3,78\text{--}4,19 \text{ \AA}$ , заметно превышает диаметр иона  $\text{S}^{2-}$ , равного  $3,5 \text{ \AA}$ . Таким образом, насыщенные адсорбционные слои построены не только из атомов серы, но и из атомов металла. Этот вывод был подтвержден при исследовании адсорбции на различных металлах.

#### СТРУКТУРА АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ

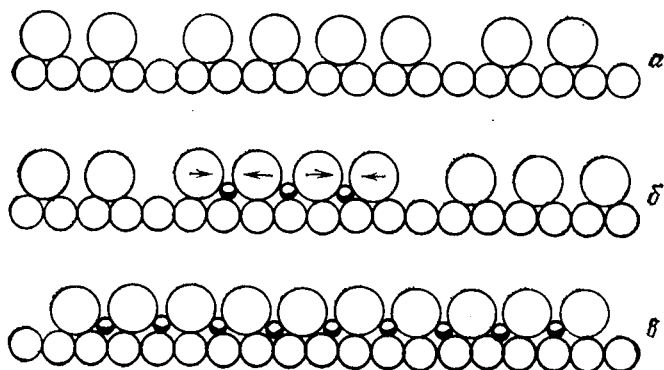
Анализ электронограмм адсорбционных слоев, полученных с помощью электронов низкой энергии, показал, что, какими бы ни были металл и кристаллографическая ориентация поверхности, распределение атомов металлов на ней отличается от их расположения в самом металле.

На основании этого экспериментального факта с учетом сделанных выше замечаний можно предположить, что адсорбционный слой содержит ионы серы и ионы металла, причем последние занимают свободные места в двумерной решетке серы. Следовательно, адсорбционный слой можно рассматривать как двумерное соединение. Существуют соотношения эпитаксии между адсорбционным слоем и металлической матрицей. Например, можно наблюдать четкие отражения от граней  $(1\ 1\ 1)$  и  $(1\ 1\ 0)$  и размытые отражения от граней  $(1\ 0\ 0)$ .

Максимальная концентрация серы на различных кристаллографических гранях приблизительно одинакова, но тем не менее существуют малые, но принципиальные различия. В частности, самая высокая концентрация адсорбированной серы всегда создается на плоскостях, наиболее заселенных атомами металла  $(1\ 1\ 1)$  для меди. На грани  $(1\ 1\ 1)$  соотношение  $\text{S}/\text{Cu}$  может достичь  $\frac{1}{3}$ , тогда как на грани  $(1\ 0\ 0)$  оно не достигает и  $\frac{1}{4}$ .

Кристаллографическая грань	(111)	(100)	(110)
Вес адсорбированной серы, $10^{-9}$ г/см <sup>2</sup>	39—40,4	37,5—38,5	37—38

Существуют несколько моделей формирования двумерного монослоя сульфида на различных кристаллических гранях.



Ф и г. 191. Механизм адсорбции [1].

*a* — адсорбция на основных узлах; *b* — образование зародышей сульфида; *в* — насыщение.

Можно считать, что площадка на изотерме адсорбции соответствует образованию слоя, покрывающего всю поверхность. На начальных стадиях реакции происходят фиксация только одних атомов серы в узлах с высокой координацией и далее образование зародышей сульфида (фиг. 191).

#### СТЕХИОМЕТРИЯ И НЕСТЕХИОМЕТРИЯ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ

**Грани (1 0 0) и (1 1 1).** Атомы серы, адсорбированные на грани (111), располагаются так же, как и в плоскости (111) сульфида серы  $\text{Cu}_2\text{S}$ , причем в обоих случаях меж-атомные расстояния почти одинаковы (3,90 и 3,94 Å).

На грани (1 0 0) расположение соответствует расположению серы в плоскости (1 0 0) сульфида  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Расстояния между атомами серы в этих случаях одинаковы (3,72 Å).

По-видимому, соединения, образующиеся на поверхности при насыщении, представляют собой стехиометрические фазы, но на промежуточных стадиях, когда атомы серы локализованы в некоторых узлах металлической решетки, эти фазы будут иметь нестехиометрический состав.

**Грань (1 1 0).** Поведение образующегося на этой грани монослоя несколько иное. Первые атомы серы фиксируются в узлах решетки металла, находящихся на расстоянии не менее 5,1 Å. При повышении давления паров серы происходит дальнейшее уплотнение адсорбированного слоя, и расстояния  $\text{S} - \text{S}$  уменьшаются от 4,26 до 3,85 Å. В этом случае фаза, соответствующая насыщению, является нестехиометрической. Изменение состава в этой фазе сопровождается изменением параметра кристаллической решетки.

Составы поверхностных фаз и их изменения обусловлены в основном геометрическими факторами, но не электростатическим взаимодействием, как это происходит в трехмерных соединениях. Это явление связано с тем, что атомы монослоя связаны не только друг с другом, но также и с атомами адсорбента.

Основная трудность при интерпретации свойств двумерных фаз состоит в неадекватности условий эксперимента, в частности при построении изотерм адсорбции и проведении электронографического анализа поверхности. И только после того, как удастся привести в соответствие наблюдаемые структурные превращения и форму кривых адсорбции, можно будет достаточно надежно интерпретировать удивительное явление нестехиометрии в двумерных слоях.

## Глава 16

### НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И СПЕКАНИЕ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

*П. Рейжнан*

#### ВВЕДЕНИЕ

В этой главе обсуждается вопрос о влиянии нестехиометрии на сложный механизм спекания ионных соединений. Во время спекания ионных соединений и катионы и анионы переносятся путем диффузии в объеме кристалла на его поверхность или вдоль границ зерен. Очень небольшие отклонения от стехиометрии могут оказывать значительное влияние на объемную диффузию в процессе спекания.

Трудно предсказать влияние небольших отклонений от стехиометрии на поверхностную диффузию или на диффузию по границам зерен, однако достаточно обоснованно можно теоретически связать диффузию в объеме с моделью дефектной структуры твердого вещества. Эти вопросы изложены в теоретической части главы. Результаты вычислений сравниваются с экспериментальными данными, полученными при спекании в простых системах окисей, для которых известно отклонение от стехиометрического состава. Согласие между теорией и экспериментом довольно хорошее. Отсюда следует, что диффузия в объеме является преобладающим фактором, по крайней мере в этих экспериментах.

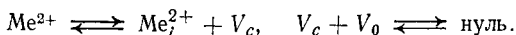
Влияние нестехиометрии на спекание изучалось многими исследователями. В большинстве сообщений, появившихся за последние 15 лет, высказывается предположение, что диффузия в объеме определяется общим числом анионных и катионных вакансий (см. работы Маршалла и др. [7] и Джонса и др. [4]). Однако Йоргенсен [5] показал, что процесс спекания окиси алюминия определяется объемной диффузией ионов алюминия, но скорость спекания уменьшается, если в окиси алюминия растворена  $MgO$ . При растворении  $MgO$  возрастает концентра-

ция кислородных вакансий, а концентрация катионных вакансий уменьшается, что затрудняет процесс диффузии основного типа. Риди [11] в статье «Массоперенос и спекание в ионных кристаллах, содержащих примеси» рассчитал влияние небольших отклонений от стехиометрии на объемную диффузию. Результаты Риди и выводы, сделанные в настоящей работе, хорошо согласуются. Однако Джонсон [3] пришел к совершенно противоположным результатам, но следует отметить, что они являются совершенно неожиданными и экспериментально не подтверждены. В дальнейшем при рассмотрении теоретических вопросов работа Джонсона будет обсуждаться более подробно. В конце этой главы делается попытка рассмотреть с единой точки зрения сложные взаимосвязи, существующие между ростом зерен, скоростью спекания, распределением второй фазы, отклонением от стехиометрии и ростом зерен.

#### ТЕОРИЯ

**Причина диффузии вакансий в кристаллах.** Подвижность ионов в твердых веществах обусловлена наличием в решетке точечных дефектов — вакансий или ионов в межузельных положениях. Ион из нормального узла решетки может переместиться в вакансию, оставляя вакансию позади себя. Возможны и другие перемещения ионов, например переход иона в межузельное положение или переход иона из одного межузельного положения в другое. Обозначим дефекты в кристалле следующим образом:  $V_c$  — катионная вакансия, образующаяся при удалении катиона  $Me^{2+}$  из нормального узла решетки;  $V_o$  — анионная вакансия;  $Me_i^{2+}$  — катион в междоузлии. Такие точечные дефекты, как заряженные вакансии и ассоциации ионов, не рассматриваются.

Концентрации дефектов и ионов связаны между собой равновесными реакциями



Вторая реакция описывает процесс образования или аннигиляции вакансий. Эта реакция протекает в основном на внешней поверхности кристалла и на границах зерен, но

это не означает, что соответствующие равновесные концентрации не будут возникать и внутри кристалла. При небольшом увеличении температуры находящегося в равновесии кристалла на его внешней поверхности появляются новые вакансии в количествах, необходимых для достижения новой константы равновесия  $K_s = [V_c][V_0]$ . В результате возникает диффузионный поток вакансий, поступающий в глубь кристалла до тех пор, пока  $K_s$  не достигнет своего нового значения по всему объему кристалла. Аналогичные диффузионные потоки вакансий возникают также во время спекания, но причина появления градиента концентрации вакансий в принципе отличается от рассмотренного случая.

Концентрация вакансий в поверхностном слое твердого вещества зависит от формы поверхности. Действительно, поверхностная свободная энергия мелких частиц вносит существенный вклад в суммарное значение свободной энергии, и при термодинамическом анализе мелких кристаллов ею уже нельзя пренебрегать. Согласно Кельвину [17], чем мельче частицы, тем более высокое давление пара они будут иметь. Рассуждая аналогичным образом, можно показать, что для мелких твердых частиц концентрация вакансий падает с уменьшением размера частиц.

Рассмотрим маленький кристалл в форме куба, содержащий  $N$  атомов и нуль вакансий. Свободная энергия этого кристалла уменьшается по мере образования вакансий и достижения их равновесной концентрации, при которой свободная энергия становится минимальной (температура и давление, как и число атомов, остаются постоянными). Образование  $n$  вакансий приводит к увеличению объема на  $n\Omega$ , где  $\Omega$  соответствует возрастанию объема кристалла за счет образования одной вакансии. Увеличение поверхности куба при этом будет равно  $(4/a)n\Omega$ , где  $a$  — длина ребра куба [для кристалла сферической формы увеличение поверхности составляет  $(2/\rho)n\Omega$ , а для сферической поры —  $(2/\rho)n\Omega$ ]. Следовательно, возрастание поверхностной энергии за счет образования вакансий равно  $(4/a)n\Omega\gamma$  (предположим, что энергия единицы поверхности  $\gamma$  не зависит от концентрации вакансий).

Обозначим энтальпию образования вакансии через  $h$ . Пока  $n \ll N$ ,  $nh$  будет представлять общее увеличение энтальпии. Возрастание конфигурационной энтропии определяется из соотношения Больцмана  $S_{\text{конф}} = k \ln W = k \ln[(N+n)!/N!n!]$ . С другой стороны, предполагается, что колебательная энтропия возрастает на величину  $\Delta S_{\text{кол}}$  на вакансию. Таким образом, увеличение свободной энергии равно:

$$\Delta G = nh + \frac{4}{a} n \Omega \gamma - n T \Delta S_{\text{кол}} - k T \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}. \quad (1)$$

Равновесное число вакансий определяется из условия  $(\partial \Delta G / \partial n)_{T, P, N} = 0$ :

$$h + \frac{4}{a} \Omega \gamma - T \Delta S_{\text{кол}} + k T \ln \frac{n}{N+n} = 0. \quad (2)$$

Концентрацию вакансий  $C_v$  удобнее всего выражать как долю от общего числа узлов:

$$C_v = n / (N + n).$$

Тогда в соответствии с уравнением (2) получаем

$$C_v = \exp[-H/RT + \Delta S_{\text{кол}}/R] \exp[-(4\gamma/a)V_m/RT]$$

или

$$C_v = C_v(a \rightarrow \infty) \exp[-(4\gamma/a)V_m/RT]. \quad (3)$$

Здесь  $H$  — энтальпия образования  $N_0$  вакансий в таком большом кристалле, в котором число вакансий гораздо меньше числа атомов;  $\Delta S_{\text{кол}}$  — увеличение колебательной энтропии за счет образования  $N_0$  вакансий;  $V_m$  — объем числа вакансий  $N_0$ , который приблизительно равен мольному объему кристалла ( $N_0$  — число Авогадро). Как было показано, для шара отношение приращения поверхности к приращению объема равно  $2/\rho$ . Соответственно концентрация вакансий на поверхности поры в этом случае определяется выражением

$$C_v(\rho) = C_v(\rho \rightarrow \infty) \exp[(2\gamma/\rho)V_m/RT]. \quad (4)$$

Разность между  $C_v(\rho)$  и  $C_v(\rho \rightarrow \infty)$  составляет  $\sim 1\%$  от значения  $C_v$  для поры радиуса  $10^{-5}$  см. Это значение вы-



числено из выражения (4) с использованием следующих данных:

$$2\gamma \approx 1000 \text{ эрг/см}^2, \quad V_m \approx 10 \text{ см}^3$$

и

$$RT \approx 10^{11} \text{ эрг} \quad \text{или} \quad T \approx 1200\text{К.}$$

Следовательно, имеется небольшая разность концентраций вакансий между веществом на поверхности поры и на внешней поверхности кристалла, в результате чего диффузионный поток вакансий уничтожает пору. В процессе спекания, собственно говоря, поверхности пор являются источником вакансий, а границы зерен — ловушками вакансий.

Поры, расположенные внутри зерен, исчезают быстрее при увеличении скорости объемной диффузии. В случае пор, расположенных на границах зерен, этот результат не является очевидным, так как поры могут исчезать также за счет поверхностной диффузии по границам зерен.

Какова же природа диффузии по границам зерен? Если перенос ионов происходит в узкой области, где два кристалла не контактируют друг с другом, то маловероятно, чтобы дефекты структуры твердого вещества значительно влияли на этот тип переноса. Однако вполне возможно, что по своей природе диффузия по границам зерен соответствует объемной диффузии в области, прилегающей к границам зерен. В этом случае диффузия по границам зерен зависит от дефектов структуры таким же образом, как и объемная диффузия. Ускорение объемной диффузии вблизи границ зерен было экспериментально установлено Ойши и Кинджери [9] и обосновано Вюншем и Василосом [19]. Мы же считаем, что ускорение диффузии вызвано наличием растворенных в основном материале примесей и их скоплением по границам зерен, например MgO, растворенной в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это явление, обусловленное сегрегацией растворенного вещества, было хорошо изучено Каном [2] и Вестбруком [18]. Увеличение концентрации MgO вблизи границ зерен поликристаллической окиси алюминия приводит к повышению концентрации кислородных вакансий и, следовательно, к ускорению в этой области объемной диффузии ионов кислорода.

Для простоты здесь обсуждаются только вакансии, диффундирующие из сферической поры в кристалл, и скорость уничтожения поры вычисляется только при малых отклонениях от стехиометрии. Изменение скорости объемной диффузии в зависимости от состава рассматривается здесь с единой позиции как общее свойство веществ. Полученные выводы используются для количественной оценки сложного процесса спекания порошков, в которых имеется множество пор различных размеров внутри кристаллов и на границах зерен.

**Диффузия вакансий в металлах.** Поток вакансий  $\Phi$ , направленный от поверхности поры в глубь кристалла, можно выразить с помощью коэффициента диффузии и концентрации вакансий. Согласно первому закону Фика,

$$\Phi = 4\pi r^2 I = -4\pi r^2 D \frac{\partial C(r)}{\partial r}, \quad (5)$$

где  $\Phi$  — общий поток вакансий;  $r$  — расстояние до центра поры.

В химии твердого состояния концентрации ионов и вакансий очень часто выражаются соотношением

$$[Y] = C_y = \frac{\text{Число ионов } Y}{\text{Число вакантных узлов}}.$$

Тогда, согласно закону Фика, коэффициент диффузии  $D$  будет иметь размерность моль/см·с.

Дифференциальное уравнение (5) может быть легко решено, если принять, что  $\Phi$  в условиях равновесия не зависит от  $r$ . В общем виде  $C(r) = A + B/r$ . Константы  $A$  и  $B$  определяются из граничных условий

$$C(\rho) = C \exp \left[ (2\gamma/\rho) (\Omega/kT) \right] = C \left[ 1 + (2\gamma/\rho) (\Omega/kT) \right],$$

где

$$C(r \rightarrow \infty) = C.$$

Следовательно,  $C(r) = C \left[ 1 + (2\gamma/r) (\Omega/kT) \right]$ , так что поток вакансий

$$\Phi = 4\pi (2\gamma\Omega/kT) DC = 4\pi ADC,$$

где  $A = 2\gamma\Omega/kT \approx 10^{-7}$  см. Все это справедливо только для простого случая, когда выполняется приближение  $\exp \left[ (2\gamma/\rho) (\Omega/kT) \right] = 1 + (2\gamma/\rho) (\Omega/kT)$ .

Как было показано выше, величина  $(2\gamma/\rho)(\Omega/kT)$  при температуре спекания для пор радиуса  $10^{-5}$  см равна  $10^{-2}$ . Для мельчайших пор поток вакансий почти не зависит от  $\rho$ , и, следовательно, концентрация вакансий на расстоянии  $r$  от поры мало увеличивается с течением времени. Уничтожения микропор на последней стадии реакции сопровождается столь незначительным переносом вещества, что это явление практически не влияет на решение уравнения.

**Диффузия вакансий в ионных кристаллах типа MeO.** Случай ионных кристаллов более сложен, чем случай металлов, так как в процессе спекания должны переноситься по крайней мере два различных вида ионов. В простейшем случае ионного вещества MeO имеются только катионные  $V_c$  и анионные  $V_o$  вакансии. Растворение в исходной окиси небольшого количества легирующей добавки с иным, чем в основной матрице, соотношением катионов и анионов, приводит к появлению дополнительного числа вакансий. При растворении небольших количеств окиси одновалентного металла  $L_2O$  возникают дополнительные вакансии кислорода или междуузельные катионы, тогда как окись трехвалентного металла  $A_2O_3$  образует в большинстве случаев только дополнительные катионные вакансии. Действительно, обычно в окисях MeO катионы имеют гораздо меньший размер, чем ионы кислорода, и маловероятно, чтобы растворение  $A_2O_3$  приводило к появлению междуузельных ионов кислорода. Растворение легирующей окиси сопровождается значительным увеличением числа вакансий, но и в этом случае остается справедливым соотношение

$$K_s = [V_c] [V_o] = C_c C_o.$$

На поверхности поры значение  $K$  увеличивается и подчиняется уравнению Кельвина  $K(\rho) = K \exp(2\gamma/\rho)(\Omega/kT)$ , где  $\Omega = V_c + V_o$  — объем пары вакансий. В ионном веществе поры являются источником двух потоков вакансий,  $\Phi_c$  и  $\Phi_o$ , которые должны быть связаны между собой таким же соотношением, как и количества катионов и анионов во всей массе кристалла. Это связано с тем, что пора в целом электронейтральна. Если один из видов ионов диффундирует быстрее, то возрастает

напряженность электрического поля  $E(r)$ , которое будет препятствовать перемещению самых быстрых ионов и способствовать потоку медленных ионов таким образом, чтобы в равновесных условиях отношение  $\Phi_c/\Phi_0$  имело значение, соответствующее стехиометрии кристалла.

Если твердый раствор имеет состав  $(1-x)\text{MeO} + x\text{L}_2\text{O}$ , то отношение  $\Phi_c/\Phi_0 = 1+x$ . При наличии электрического поля выражение для потока будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \Phi_c &= (1+x)\Phi_0 = 4\pi r^2 I_c = \\ &= 4\pi r^2 \left[ -D_c \frac{\partial C_c(r)}{\partial r} - \mu_c C_c(r) E(r) \right], \end{aligned} \quad (6)$$

$$\Phi_0 = 4\pi r^2 I_0 = 4\pi r^2 \left[ -D_0 \frac{\partial C_0(r)}{\partial r} + \mu_0 C_0(r) E(r) \right]. \quad (7)$$

Подвижности  $\mu_c$  и  $\mu_0$  связаны с коэффициентами  $D_c$  и  $D_0$  уравнением Нернста — Эйнштейна  $\mu kT = |q|D$ , где  $|q|$  — заряд ионов. Исключив  $E(r)$  из уравнений (6) и (7) и заменив  $\mu$  на  $|q|D/kT$ , получим

$$\begin{aligned} &\Phi_c D_0 C_0(r) + \Phi_0 D_c C_c(r) = \\ &= 4\pi r^2 \left[ -D_c \frac{\partial C_c(r)}{\partial r} D_0 C_0(r) - D_0 \frac{\partial C_0(r)}{\partial r} D_c C_c(r) \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Как и в случае металлов, предполагаем, что  $\Phi_c$  и  $\Phi_0$  не зависят от  $r$ , т. е.  $C_0(r)$  и  $C_c(r)$  не зависят от времени. По аналогии с решением для поры в металле получаем следующее решение для  $C_0(r)$  и  $C_c(r)$ :

$$C_0(r) = C_0 \left( 1 + \frac{a}{r} \right)$$

и

$$C_c(r) = C_c \left( 1 + \frac{b}{r} \right) \quad (9)$$

при условии, что  $A = a + b = 2\gamma(\Omega/kT)$ .

Таким образом, уравнение (8) принимает вид

$$\begin{aligned} &\Phi_c D_0 C_0 \left( 1 + \frac{a}{r} \right) + \Phi_0 D_c C_c \left( 1 + \frac{b}{r} \right) = \\ &= 4\pi \left[ D_c C_c D_0 C_0 \left( 1 + \frac{a}{r} \right) b + D_0 C_0 D_c C_c \left( 1 + \frac{b}{r} \right) a \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Поскольку  $a/r$  и  $b/r \ll 1$ , уравнение (10) можно упростить:

$$\Phi_c D_0 C_0 + \Phi_0 D_c C_c = 4\pi A D_0 D_c C_0 C_c. \quad (11)$$

Учитывая, что  $\Phi_c = (1+x)\Phi_0$ , для потока кислородных вакансий получаем следующее выражение:

$$\Phi_0 = \frac{4\pi A D_0 D_c C_0 C_c}{(1+x)D_0 C_0 + D_c C_c}. \quad (12)$$

Соотношение между  $a$  и  $b$  зависит от распределения ионов  $L^+$ . Электрическое поле  $E(r)$  вычисляется из уравнений (6), (7) и (9):

$$E(r) = \frac{kT}{r^2 |q|} \frac{D_c C_c b - (1+x) D_0 C_0 a}{D_c C_c + D_0 C_0 (1+x)}. \quad (13)$$

Концентрация ионов  $L^+$  ( $C_L$ ) и концентрации вакансий связаны соотношением

$$C_0(r) = \frac{1}{2} C_L(r) + C_c(r). \quad (14)$$

Учитывая уравнение (9),  $C_L$  можно представить в зависимости от  $r$  уравнением

$$C_L(r) = C_L \left( 1 + \frac{C_0 a - C_c b}{2C_L r} \right). \quad (15)$$

Из совместного анализа уравнений (13) и (15) видно, что при  $E(r) = 0$  концентрация  $C_L(r)$  ионов  $L^+$  не может не зависеть от расстояния до поры  $r$  (это возможно, если только  $D_c = D_0$  и  $x = 0$ ). Вычисления Джонсона [3] были основаны на этом предположении, что и привело к ошибочным результатам.

Вернемся к уравнению (12), которое при малых значениях  $x$  принимает следующий вид:

$$\Phi = \frac{4\pi A D_0 D_c C_0 C_c}{D_0 C_0 + D_c C_c} = \frac{4\pi A}{(1/D_0 C_0) + (1/D_c C_c)}. \quad (16)$$

Для стехиометрического материала  $C_0 = C_c = C$  это уравнение имеет еще более простой вид  $\Phi = 4\pi A D C$ , где  $1/D = 1/D_0 + 1/D_c$ . Это выражение аналогично выражению, полученному для металлов. Согласно уравнению (16), максимальный поток будет достигаться при минимальном значении  $D_0 C_0 + D_c C_c$ , т. е. при условии

$D_0 + D_c \partial C_c / \partial C_0 = 0$ . Поскольку  $C_c C_0 = K_s$ , минимальное значение соответствует  $D_c C_c = D_0 C_0$  и  $\Phi_{\text{макс}} = 2\pi A D_0 C_0 = 2\pi A D_c C_c$ .

С целью графического анализа уравнения (16) проведем некоторые преобразования:

$$\frac{\Phi}{\Phi_{\text{стех}}} = \frac{(D_0 + D_c) K_s^{1/2}}{D_0 C_0 + D_c C_c}.$$

При

$$D_c C_c \gg D_0 C_0$$

$$\lg \frac{\Phi}{\Phi_{\text{стех}}} = \lg \left( 1 + \frac{D_0}{D_c} \right) K_s^{1/2} - \lg C_c.$$

При

$$D_0 C_0 \gg D_c C_c$$

$$\lg \frac{\Phi}{\Phi_{\text{стех}}} = \lg \left( 1 + \frac{D_c}{D_0} \right) K_s^{1/2} - \lg C_0.$$

При

$$D_0 C_0 = D_c C_c$$

$$\lg \frac{\Phi}{\Phi_{\text{стех}}} = \lg \left( 1 + \frac{D_0}{D_c} \right) K_s^{1/2} - \lg C_c - \lg 2 =$$

$$= \lg \left( 1 + \frac{D_c}{D_0} \right) K_s^{1/2} - \lg C_0 - \lg 2.$$

На фиг. 192 представлена зависимость  $\lg(\Phi/\Phi_{\text{стех}})$  от  $\lg C_c$  и  $\lg C_0$ . Эта кривая асимптотически стремится к прямым, соответствующим зависимости  $\lg(\Phi/\Phi_{\text{стех}})$  от  $\lg C_c$  и  $\lg C_0$  при больших отклонениях от стехиометрии.

При обсуждении процессов спекания удобнее пользоваться зависимостью  $\lg \Phi/\Phi_{\text{стех}}$  от  $x$  (фиг. 193). Эта кривая показывает, что при  $D_c > D_0$  спекание облегчается вследствие возникновения анионных дефектов в материале. Достигнув максимума, степень спекания постепенно уменьшается с увеличением количества легирующей окиси. С другой стороны, скорость спекания значительно уменьшается при образовании катионных дефектов.

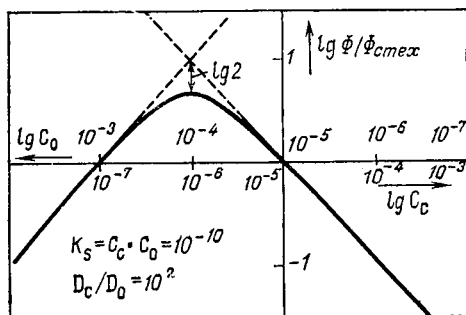
Рассмотрим далее процесс образования межузельных катионов и проанализируем его влияние на поток вакансий. Число межузельных катионов будет значительно больше в областях с повышенной концентрацией

анионных дефектов. Последнее вытекает из условия равновесия  $Me^{2+} \rightleftharpoons Me_i^{2+} + V_c$  с

$$k_i [Me^{2+}] = [Me_i^{2+}] [V_c]$$

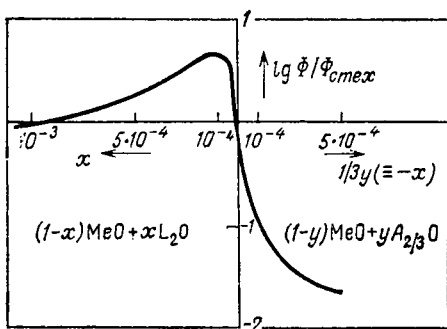
или

$$k_i C_M = C_i C_c.$$



Ф и г. 192. Изменение  $\lg \Phi / \Phi_{стех}$  в зависимости от  $\lg C_0$  и  $\lg C_c$ .

Предположим, что при образовании межузельных катионов мольный объем кристалла и свободная энергия его поверхности остаются постоянными. В этом случае  $k$



Ф и г. 193. Изменение  $\lg \Phi / \Phi_{стех}$  в зависимости от параметров состава  $x$  и  $y$ .

не зависит от размера поры. Предположим также, что реакция  $Me^{2+} \rightleftharpoons Me_i^{2+} + V_c$  протекает во всей массе кристалла. Следовательно,

$$k_i (\partial C_M / \partial r) = C_c (\partial C_i / \partial r) + C_i (\partial C_c / \partial r).$$

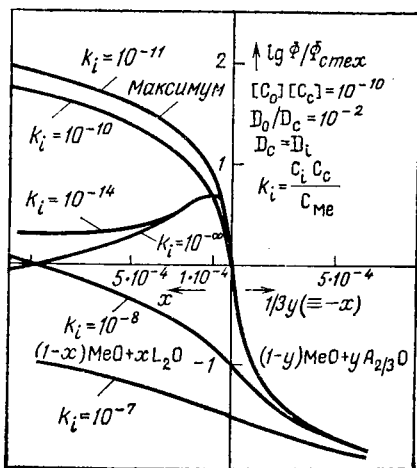
Так как  $k_i \ll C_c$  или  $C_i$  и  $\partial C_M / \partial r$ ,  $\partial C_i / \partial r$ ,  $\partial C_c / \partial r$  являются сравнимыми величинами, можно принять, что

$$C_c (\partial C_i / \partial r) + C_i (\partial C_c / \partial r) = 0.$$

Отсюда следует, что  $\Phi_c / \Phi_i = -D_c C_c / D_i C_i$ . Учитывая, что потоки дефектов связаны соотношением  $(\Phi_c - \Phi_i) / \Phi_0 = 1 + x$ , согласно уравнению (11), при малых значениях  $x$  имеем

$$\Phi_0 = \frac{4\pi A}{1/D_0 C_0 + 1/(D_c C_c + D_i C_i)}.$$

Таким образом, влияние межузельных катионов на поток кислородных вакансий может быть вычислено из



Ф и г. 194. Изменение  $\lg \Phi / \Phi_{\text{стех}}$  в зависимости от параметров состава  $x$  и  $y$  для различных значений константы равновесия реакции образования дефектов по Френкелю  $Me^{2+} \rightleftharpoons Me_i^{2+} + V_c$ .

этого выражения. Пример расчета приведен на фиг. 194. При тенденции легко образовывать межузельные катионы будет увеличиваться поток в области анионных ва-



кансий, где  $D_0C_0 > D_cC_c$ , так как имеются два механизма диффузии катионов, обусловленные вакансиями и междоузлиями. Оптимальный состав для быстрого спекания достигается, когда  $D_0C_0 \approx D_cC_c + D_iC_i$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В связи с тем, что спекание зависит от самых различных факторов, трудно связать экспериментально коэффициент усадки плотных порошков с небольшими отклонениями состава материала от стехиометрии. Например, процесс спекания сильно связан с морфологией исходных порошков, их удельной поверхностью и наличием второй фазы, малые количества которой ограничивают рост зерен и значительно уменьшают скорость спекания.

Рассмотрим кратко экспериментальные методы изучения зависимости скорости спекания порошков от их состава. Окиси, в которых катионы по размеру значительно меньше ионов кислорода, спекаются лучше, если они имеют некоторый недостаток анионов. Следовательно, многие материалы с малым содержанием анионных дефектов, могут быть приготовлены по классической керамической технологии (смешение исходных веществ в шаровой мельнице, отжиг и повторное измельчение). Более привлекателен, конечно, химический метод приготовления исходной шихты, например путем кристаллизации сульфатов из растворов. При последующем прокаливании сульфатов получают гомогенную шихту, которую отжигают при достаточно высокой температуре, чтобы размер ее частиц достиг нескольких десятков микрон. Далее небольшие количества шихты, дефицитной по анионам, смешивают в агатовой ступке с некоторым количеством другой окиси, (в активной форме), которая при растворении вводит в решетку исходной окиси катионные вакансии. Смесь в течение длительного времени нагревают при температуре, которая несколько ниже температуры предварительного отжига. При этом происходит растворение добавленной окиси, но одновременно сохраняется морфология исходного порошка. Введение в основную массу материала катионных вакансий при растворении легирующей окиси способствует быстрому образованию и гомогенизации твер-

дого раствора. Если эти меры предосторожности не соблюдаются и твердые растворы получают путем смешения исходных материалов с повышенной реакционной способностью и легирующих окисей, то порошок, дефицитный по анионам, после предварительного отжига будет более грубым, и размер его частиц будет больше, чем в материале, дефицитном по катионам. Однако это нежелательно, так как скорость спекания зависит от размера частиц спрессованного порошка. В большинстве проведенных автором экспериментов измерялась только конечная плотность образцов при различных температурах и времени спекания. Некоторые из полученных результатов будут кратко обсуждены. Другие примеры были недавно опубликованы (см. работы Рейжнана [12, 14]).

- а)  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  + избыток  $\text{NiO}$  (дефицит по анионам),  
 $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  + избыток  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (дефицит по катионам).

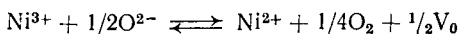
В этих двух случаях различия в ходе процессов спекания столь велики, что расхождения в степени спекания и плотности спеченных образцов будут наблюдаться при выборе любого метода исследования. Значения плотностей после спекания приведены на фиг. 195. Образцы, дефицитные по анионам, имеют пористость порядка 1%, а образцы, дефицитные по катионам, — более 30%.

- б)  $\text{NiO}$  + малое количество  $\text{Li}_2\text{O}$  (дефицит по анионам),  
 $\text{NiO}$  + малое количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (дефицит по катионам).

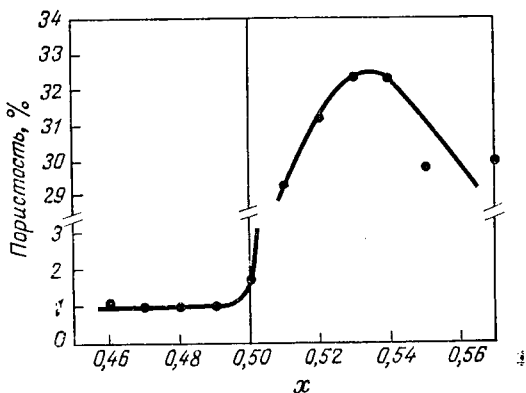
Эта система сложнее предыдущей. В ней нарушение стехиометрии за счет легирующей окиси компенсируется в большей мере изменением валентности катионов, нежели образованием вакансий.

Растворение  $\text{Li}_2\text{O}$  компенсируется вплоть до 90% образованием трехвалентного никеля, и только 10%  $\text{Li}_2\text{O}$  при растворении приводят к образованию анионных вакансий (см. работу Босмана и Кревекера [1]).

Когда парциальное давление кислорода уменьшается, концентрация анионных вакансий возрастает в соответствии с реакцией

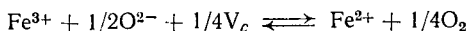


Образцы с малым содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  имеют пористость, значительно превышающую пористость образцов, содержащих  $\text{Li}_2\text{O}$ , так как они дефицитны по катионам, но добавка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  оказывается менее эффективной, чем добавка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это объясняется еще изменением



Ф и г. 195. Пористость спеченных материалов  $(1-x)\text{NiO} + x\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
Условия процесса спекания: 24 ч, 1600 °С,  $\text{O}_2$ .

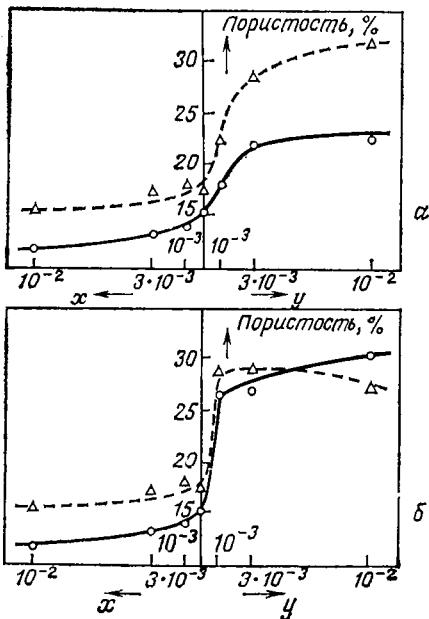
валентности части ионов железа и соответствующим уменьшением числа катионных вакансий по уравнению реакции



Результаты спекания хорошо согласуются с этим предположением (фиг. 196). Спекание  $\text{NiO}$  с добавкой окиси алюминия не зависит от парциального давления кислорода, но в случае  $\text{NiO}$  с добавкой окиси железа более плотные образцы получаются в атмосфере азота. Таким образом, результаты исследования диаграмм равновесия кристаллическое состояние — газ можно использовать при обсуждении явлений спекания в соответствующих системах<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> В частности, равновесия между ферритами и кислородом были изучены в работах Паладино [10], О'Брайана и др. [8], Шмальцрида и Третьякова [15] и Рейжнана [12, 13].

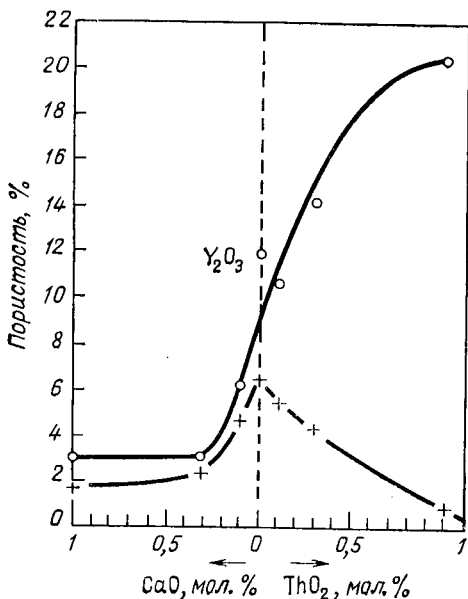
- в)  $Y_2O_3$  + малое количество CaO (дефицит по анионам),  
 $Y_2O_3$  + малое количество  $ThO_2$  (дефицит по катионам).



Ф и г. 196. Пористость спеченных материалов  $NiO + xLi_2O$ ,  $NiO + yFe_2O_3$ ,  $NiO + yAl_2O_3$ .  
 а —  $NiO + xLi_2O$ ,  $NiO + yFe_2O_3$ . б —  $NiO + xLi_2O$ ,  $NiO + yAl_2O_3$ ;  $\circ$  6 ч,  $1600^\circ C$ , Ni;  $\Delta$  6 ч,  $1600^\circ C$ ,  $O_2$ .

Априори нельзя считать, что кислородные вакансии в этой системе диффундируют наиболее медленно. Хотя ион  $Y^{3+}$  имеет радиус  $0,92 \text{ \AA}$ , а ион кислорода  $1,32 \text{ \AA}$ , ион  $Y^{3+}$  имеет больший заряд. Однако, как показали эксперименты, образцы, содержащие CaO, спекаются быстрее, чем образцы, содержащие  $ThO_2$ . Это приводит к выводам, что  $D_c > D_o$ . Но при продолжении нагревания окись иттрия, легированная  $ThO_2$ , спекается практически до теоретической плотности (фиг. 197). Йоргенсену и Вестбруку [6] удалось получить окись иттрия с максимальной плотностью.

Материалы, спеченные Йоргенсенем, содержат большое количество растворенной  $\text{ThO}_2$  (до 10 мол. %). Поведение при спекании  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , дефицитной по катионам, обсуждается ниже.



Ф и г. 197. Пористость спеченных материалов  $\text{Y}_2\text{O}_3 + x\text{CaO}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3 + y\text{ThO}_2$ .  
 ○ 7 ч, 1750 °C,  $\text{O}_2$ ; × 48 ч, 1800 °C,  $\text{O}_2$ .

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Объемная диффузия в процессе спекания ионных кристаллов в значительной мере зависит от наличия структурных дефектов, причем и объемная диффузия, и спекание ускоряются с увеличением концентрации мало-подвижных дефектов. Первоначально спекание порошков с очень малым размером частиц (например,  $< 1000 \text{ \AA}$ ) должно происходить в основном за счет поверхностной диффузии. В этом случае влияние отклонения от стехиометрии на скорость спекания на начальной стадии может

быть совершенно различным. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Для порошков, дефицитных по катионам, часто наблюдается одновременное уменьшение как скорости спекания, так и роста зерен. Например, смесь  $\text{NiAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$  совершенно не спекается [при  $1600^\circ\text{C}$ , при этом зерна сохраняют размер  $< 1$  мкм. В то же время  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  в присутствии  $\text{NiO}$  очень хорошо спекается при  $1600^\circ\text{C}$  и размер зерна достигает примерно 5 мкм после нагревания в течение 24 ч [12]. Аналогичная зависимость между скоростью спекания и ростом зерен была найдена и для случая, когда в материале имеется вторая инертная фаза в мелкодисперсном состоянии, ограничивающая рост зерен и сильно замедляющая спекание. Поскольку границы зерен во время спекания играют роль ловушек вакансий, можно сделать вывод, что медленно спекающийся материал с мелкими зернами все же не теряет окончательно своей способности к спеканию. Спекание и рост зерен происходят медленно, но закономерно, и необходимо лишь более длительное время, чтобы материал достиг максимальной плотности. Например, мелкодисперсные двуокись  $\text{ThO}_2$  ( $\leq 0,1\%$ ) и особенно  $\text{BaSO}_4$  ( $\leq 0,01\%$ ) уменьшают скорость спекания и рост зерен ферритов. Однако после продолжительного отжига плотность и микроструктура ферритов становятся такими же, как и в материалах без второй инертной фазы. Основное различие состоит в том, что материал без второй инертной фазы спекается до конечной плотности за гораздо более короткое время.

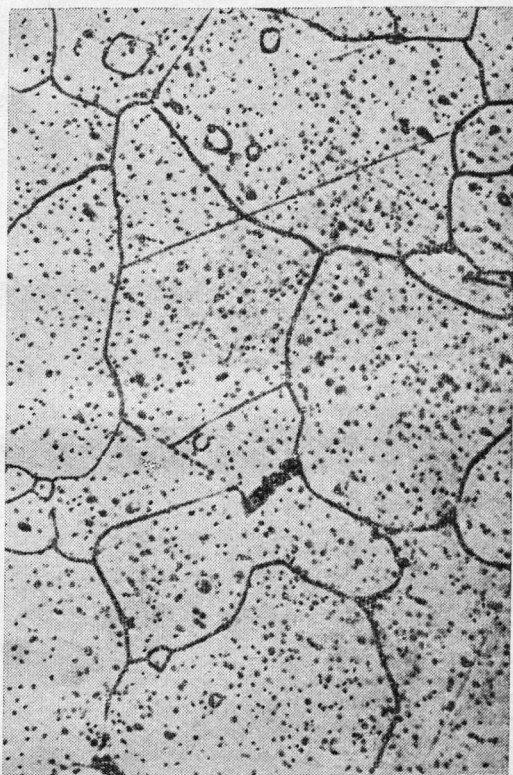
Уменьшение скорости спекания в результате замедления роста зерен показано на фиг. 197. Как мы видим,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с добавкой  $\text{ThO}_2$  практически достигает своей максимальной плотности только после длительного спекания. В этом случае рост зерен, согласно Йоргенсену и Вестбруку, затрудняется выделением растворенной  $\text{ThO}_2$  на границах зерен растворителя. По мнению автора, уменьшение скорости спекания и замедление роста зерен обусловлены неблагоприятным для спекания набором структурных дефектов. Иногда этот процесс может быть нарушен вследствие возникновения прерывистого роста зерен. При сильно замедленном росте зерен, как, например, в

$\text{NiAl}_2\text{O}_4$  с избытком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или в ферритах, содержащих 0,1%  $\text{BaSO}_4$ , может происходить образование более крупных кристаллитов в матрице с очень мелким зерном. Скорость роста таких кристаллов обратно пропорциональна линейному размеру соседних мелких кристаллитов. Границы зерен очень быстро исчезают, и материал теряет способность к спеканию. Крупные зерна имеют неправильную форму и содержат внутри многочисленные захваченные поры (фиг. 198).

Таким образом, необходимо решить два вопроса: во-первых, почему уменьшается скорость спекания, если рост зерен замедляется мелкодисперсной второй инертной фазой, и, во-вторых, почему замедляется рост зерен в присутствии вакансий, уменьшающих скорость спекания.

Первую проблему трудно решить экспериментально. Если положение границ зерен определяется мелкодисперсными прослойками второй фазы, то вакансии должны равномерно распределяться одновременно на всех границах зерен (в противном случае уменьшение скорости спекания невозможно). Требуется значительное время, чтобы вакансии распределялись равномерно за пределами границ зерен. Скорость спекания значительно возрастет, если вакансии на границах зерен могут быстро поглощаться. Такая возможность появляется, когда зерна легко перемещаются относительно друг друга, т. е. скользят по границам зерен. В этом случае осаждение вакансий может быть гомогенным на каждой отдельной границе зерен, но скорость осаждения для различных границ зерен будет неодинаковой. В соответствии с одной из теорий спекания механизм спекания определяется скольжением зерен вдоль их границ. При появлении второй фазы нарушаются чисто геометрические условия скольжения, и процесс спекания замедляется. В этом и проявляется влияние второй инертной фазы на процесс спекания.

Второй вопрос, который предстоит решить; — это причина замедления роста зерен при образовании вакансий, затрудняющих процесс спекания. Спекание ухудшается из-за наличия пор, которые в свою очередь затрудняют рост зерен. Поры, расположенные на границах зерен, действуют так же, как вторая фаза, но они менее

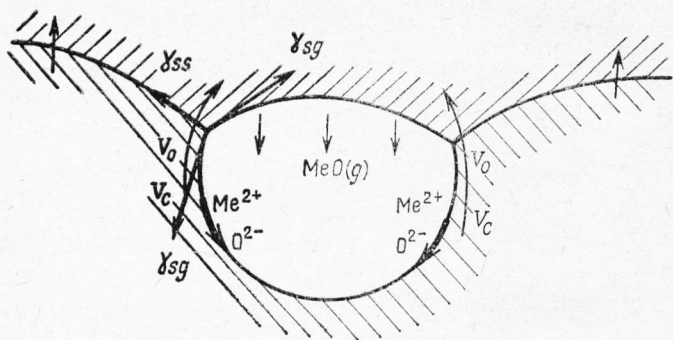


Ф и г. 198. Микроструктура керамики, в которой наблюдается прерывистый рост зерен.

Микроструктура характеризуется присутствием неправильных кристаллических зерен и многочисленных пор внутри кристалла.  $\times 230$ . Материал — феррит Ni — Zn. Прерывистый рост зерен вызван внесением 0,05 вес. %  $BaSO_4$ .

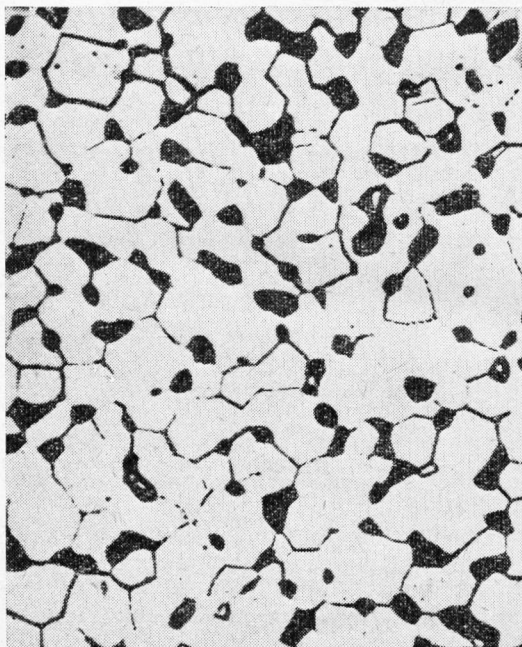
эффективны, так как могут уничтожаться границами зерен [16]. На фиг. 199 видно, как изменяется форма поры при ее перемещении по границе зерна. Подобное строение поры и границы зерен часто наблюдается в микроструктуре керамических материалов [12]. В порах с различным радиусом кривизны концентрации вакансий на обеих поверхностях поры также различны вследствие диффу-





Ф и г. 199. Форма поры на подвижной границе зерна.

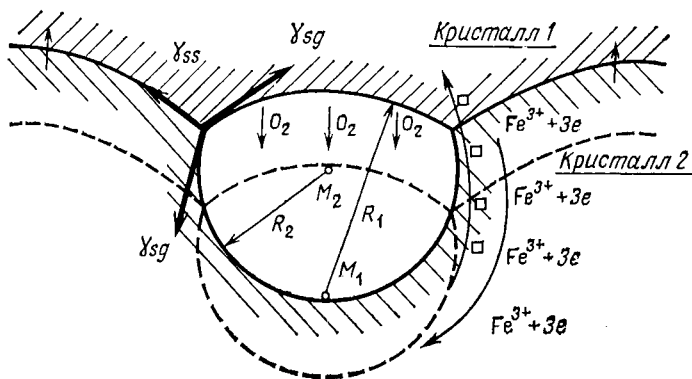
Перенос вещества от одного края к другому осуществляется путем объемной диффузии, поверхностной диффузии ионов или диффузии в газовой фазе.



Ф и г. 200. Микроструктура дефицитного по катионам феррита, спеченного в кислороде.  $\times 900$ .

Микроструктура характеризуется присутствием беспористых зерен и большой пористостью на границах зерен. Поры устраняются с границ зерен в этом материале при увеличении переноса от одного края поры к другому (см. фиг. 201).

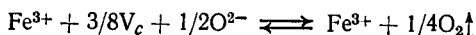
зионного потока вакансий. Одновременно с перемещением поры вдоль границ зерен будет происходить ее исчезновение. Чем меньше пора, тем больше будет градиент вакансий между двумя поверхностями поры и тем легче пора может быть уничтожена границами зерен.



Ф и г. 201. Механизм переноса вещества от одного края поры к другому в дефицитных по катионам ферритах, спеченных в окислительной атмосфере.

Когда в структуре образуются вакансии, затрудняющие объемную диффузию, уменьшается и подвижность пор, а так как границы зерен ограничены порами, то затрудняется и рост зерен. Таким образом, поскольку рост зерен и спекание определяются теми же процессами диффузии, структура спеченного материала после продолжительного отжига будет одинаковой независимо от ее дефектов. Исключения из этого правила можно объяснить либо прерывистым ростом зерен, либо тем, что перенос вещества вблизи поры происходит не в объеме, а по поверхности или через газовую фазу. В качестве примера можно привести поведение ферритов, дефицитных по катионам, при спекании их в кислороде. Эти материалы имеют несколько особую микроструктуру (фиг. 200). Поры появляются только на границах зерен, а зерна имеют достаточно большие размеры. Это явление Рейжнан

[12] объясняет следующим образом. Феррит находится в равновесии с газообразным кислородом:



Значение константы равновесия, согласно уравнению Кельвина, возрастает с увеличением размера поры. В этом случае перенос вещества с одной стороны поры к другой (фиг. 201) возможен как за счет диффузии кислорода через газовую фазу, так и путем объемной диффузии катионов. Быстрая диффузия катионов приводит к образованию катионных вакансий. При этом на границах зерен поры легко уничтожаются, и образуется беспористая структура с крупными зернами. Это свидетельствует о том, что рост зерен в однофазной системе в большей степени определяется подвижностью пор, чем несовершенством структуры твердого вещества.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Mandelcorn L.* Non-stoichiometric Compounds. Academic Press, New York, 1964; русский перевод: *Манделькорн Л.*, ред. Нестехиометрические соединения, изд-во «Химия», М., 1971.
2. Non-stoichiometric Compounds Advances in Chemistry, Series No 39, American Chemical Society, Washington, 1963.
3. *Le Roy-Eyring, O'Keefe M.* The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids. North-Holland, Amsterdam, 1970.
4. *Rabenau A.* Problems of Non-Stoichiometry. North-Holland, Amsterdam, 1970.

### К главе 1

1. *Kurnakov N. S.* — "Z. Anorg. Chem.", 1914, v. 88, p. 109.
2. *Schottky W., Wagner C.* — "Z. Physik. Chem.", 1930, v. Bll, p. 163.
3. *Haraldsen H.* — "Z. Anorg. Chem.", 1937, v. 234, p. 337.
4. *Jellinek F.* Thesis Utrecht, 1937.
5. *Ehrlich P.* — "Z. Elektrochem.", 1939, v. 45, p. 362.
6. *Brauer G., Holtschmidt U.* — "Z. Anorg. Chem.", 1951, v. 265, p. 105.
7. *Bertaut F.* — "Acta Cryst.", 1953, v. 6, p. 557.
8. *Magneli A.* — "Acta Cryst.", 1953, v. 6, p. 495.
9. *Eyring L.* — "J. Am. Chem. Soc.", 1954, v. 76, p. 5239.
10. *Roth W. L.* — "Acta Cryst.", 1960, v. 13, p. 140.
11. *Anderson J. S.* — "Bull. Soc. Chim. France", 1969, v. 7, p. 2203.

### К главе 2

1. *Kittel C.* Introduction à la physique de l'état solide. Dunod, Paris, 1958.
2. *Cottrell A. H.* Métallurgie structurale théorique, Dunod, Paris, 1955.

### К главе 3

1. *Schenck, Dingmann.* — "Z. Anorg. Chem.", 1927, v. 166, p. 133.
2. *Jette E. R., Foote F.* — "J. Chem. Phys.", 1933, v. 1, p. 29.
3. *Darken L. S., Gurry R. W.* — "J. Am. Chem. Soc.", 1945, v. 67, p. 1398.
4. *Chaudron G., Benard J.* Réactions dans l'état solide. Colloque International C.N.R.S., Paris, 1948, CNRS, 1948, p. 80.
5. *Vallet P., Raccah P.* — "C.R.", 1954, v. 258, p. 3679.

6. *Collongues R.* Thèse 1954, Pub. Sci. et Techniques du Ministère de l'Air, Paris, 1957.
7. *Marion F.* Thèse, Nancy, 1955.
8. *Peneloux A., Balesdent D.* — "Bull. Soc. Chim. France", 1960, p. 1689.
9. *Desmarescaux P., Bocquet J. P., Lacombe P.* — "Bull. Soc. Chim. France", 1965, p. 1106.
10. *Manenc J., Herai T., Vagnard G.* — "Bull. Soc. Chim. France", 1965, p. 1154.
11. *Koch F., Cohen J. B.* — "Acta Cryst.", 1969, v. B25, p. 275.
12. Colloque International. "FeO": — "Ann. de Chimie", 1970, v. 4.

#### К главе 4

1. *Duwez P., Odell F., Brown F. H.* — "J. Am. Ceram. Soc.", 1952, v. 35, p. 109.
2. *Dietzel A., Tauber H.* — "Ber. Deut. Keram. Ges.", 1953, v. 30, p. 22.
3. *Stocker J.* Thèse 1960. — "Ann Chim.", 1960, v. 1459.
4. *Perez Y Jorba M.* Thèse 1962. — "Ann. Chim.", 13<sup>e</sup> série, 1962, tome 7.
5. *Dixon J. M., La Grange L. D., Merten U., Miller C. F., Porter J. J.* — "J. Electrochem. Soc.", 1963, v. 276.
6. *Tien T. Y., Subbarao E. C.* — "J. Chem. Phys.", 1963, v. 39, p. 1041.
7. *Strickler D. W., Carlson W. G.* — "J. Am. Ceram. Soc.", 1964, v. 47, p. 122—127.
8. *Tallan N. M., West R. W., Tripp W. C.* — "J. Am. Ceram. Soc.", 1964, v. 47, p. 635.
9. *Roy R.* — "Bull. Soc. Chim. France", 1965, p. 1149.
10. *Diness A. M., Roy R.* Solid State Communications. Pergamon Press, 1965, v. 3, p. 123—125.
11. *Delamarre C., Perez Y Jorba M.* — "Rev. Hautes Temp. et Réfract.", 1965, v. 2, p. 313.
12. *Anthony A. M.* — "C.R.", 1965, v. 260, p. 1936.
13. *Anthony A. M., Guillot A., Nicolau P.* — "C.R.", 1966, v. 262, p. 896.
14. *Carter R. E., Roth W. L.* Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems. The Institution of Mining and Metallurgy, London, 1968, p. 125.
15. *Michel D., Perez Y Jorba M., Collongues R.* — "C.R.", 1968, v. 266, p. 1602.

#### К главе 5

1. *Croatto U.* — "Gazz. Chim. Ital.", 1944, v. 74, p. 20.
2. *Magneli A.* — "Arkiv. Kemi", 1949, v. 1, p. 213.
3. *Magneli A.* — "Acta Chem. Scand.", 1953, v. 7, p. 315.
4. *Dryden J. S., Wadsley A. D.* — "Trans. Faraday Soc.", 1958, v. 54, p. 1574.
5. *Wadsley A. D.* XVI<sup>e</sup> Intern. Congress Pure Applied Chem., 1958, p. 139.

6. *Ingold J. H., de Vries R. C.* — "Acta Met.", 1958, v. 6, p. 736.
7. *Anderson S., Asbrink S., Holmberg B., Magneli A.* — "Bull. Nat. Inst. Sci. India", 1959, v. 14, p. 136.
8. *Atoji M., Rundle R. E.* — "J. Chem. Phys.", 1960, v. 32, p. 627.
9. *Andersson S., Wadsley A. D.* — "Nature", 1961, v. 192, p. 551.
10. *Hagenmuller P., Galy J., Pouchard M., Casalot A.* — "Mat. Res. Bull.", 1966, v. 1, p. 45.
11. *Pouchard M., Galy J., Rabardel L., Hagenmuller P.* — "C.R.", 1967, v. 264, p. 1943.

### К главе 6

1. *Hagg G.* — "Z. Phys. Chem.", 1935, v. 29, p. 95.
2. *Brauer G.* — "Z. Anorg. Chem.", 1941, v. 248, p. 1.
3. *Ferguson R., Guth E., Eyring L.* — "J. Am. Chem. Soc.", 1954, v. 76, p. 3890.
4. *Casey J., Katz L., Orr W.* — "J. Am. Chem. Soc.", 1955, v. 77, p. 2187.
5. *Bevan D.* — "J. Inorg. Nucl. Chem.", 1955, v. 1, p. 49.
6. *Andersson S., Collin B., Kuylenstierna U., Magneli A.* — "Acta Chem. Scand.", 1957, v. 11, p. 1641.
7. *Van Osterhout G., Rooijmans C.* — "Nature", 1958, v. 181, p. 44.
8. *Baenziger N., Eick N., Schuldt H., Eyring L.* — "J. Am. Chem. Soc.", 1961, v. 83, p. 2219.
9. *Collongues R., Perez Y Jorba M., Lefevre J.* — "Bull. Soc. Chim. France", 1961, p. 70.
10. *Chase G.* — "Acta Cryst.", 1962, v. 15, p. 91.
11. *Sawyer J., Hyde B., Eyring L.* — "Bull. Soc. Chim. France", 1965, p. 1190.
12. *Gilles J. C.* — "C.R.", 1962, v. 254, p. 1084.
13. *Cowley J. M.* Progress in Materials Science. Pergamon Press, 1967, v. 13, p. 6.
14. *Lejus A. M.* Thèse 1964. "Rev. Hautes Temp. et Réfract.", 1964, v. 1, p. 53.

### К главе 7

1. *Anderson G., Magneli A.* — "Acta Chem. Scand.", 1953, v. 7, p. 154.
2. *Kihlberg L.* — "Acta Chem. Scand.", 1959, v. 13, p. 954.
3. *Wadsley A. D.* — "Acta Cryst.", 1961, v. 14, p. 660.
4. *Anderson J. S., Hyde B.* — "Bull. Soc. Chim. France", 1965, p. 1215.
5. *Roth R. S., Wadsley A. D.* — "Acta Cryst.", 1965, v. 18, p. 724.
6. *Tilloca G.* — "Rev. Hautes Temp. et Réfract.", 1969, v. 6, p. 3.

### К главе 8

1. *Smith J., Wijn H.* Les ferrites. Biblio. Techn., Philips, 1961.
2. *Adelskold V.* — "Arkiv. Kemi. Mineral. Geol.", 1938, v. A12, p. 29.
3. *Braun P.* Thesis Amsterdam, 1956.
4. *Jonker G.* Intern. Congr. Pure Appl. Chem., 1958, p. 117.

5. *Asbrink S., Magneli A.* — "Acta Cryst.", 1959, v. 12, p. 575.
6. *Anderson S., Wadsley A. D.* — "Acta Cryst.", 1962, v. 15, p. 201.
7. *Tilloca G.* — "Rev. Hautes Temp. et Réfract.", 1964, v. 1, p. 331.

### К главе 9

1. *Chevreton M.* — "Bull. Soc. France Mineral. Cristallog.", 1967, v. XC, p. 592.
2. *Oftedal I.* — "Z. Phys. Chem.", 1928, v. 134, p. 301.
3. *Wadsley A. D.* — "Rev. Pure Appl. Chem.", 1955, v. 5, p. 165.
4. *Jeannin Y., Benard J.* — "C.R.", 1959, v. 248, p. 2475.

### К главе 10

1. *Lacher J.* — "Proc. Roy Soc.", 1937, v. A161, p. 527.
2. *Sidhu S., McGuire J.* — "J. Appl. Phys.", 1952, v. 23, p. 1257.
3. *Banus M., Mc Sharry J., Sullivan E.* — "J. Am. Chem. Soc.", 1955, v. 77, p. 2007.
4. *Benard J.* In: X<sup>e</sup> Conference Solvay, Stoops Bruxelles, 1956.
5. *Petterson S., Fattore V.* — "J. Phys. Chem.", 1962, v. 66, p. 148.
6. *Libowitz G.* — "J. Nuclear Materials", 1960, v. 2, p. 1; 1962, v. 5, p. 228.
7. *Flahaut J.* Les éléments des terres rares. Masson et Cie, Paris, 1969.
8. *Anderson J. S.* — "Ann. Rep. Chem. Soc.", 1946, v. 43, p. 104.
9. *Rees A. L.* — "Trans. Faraday Soc.", 1954, v. 50, p. 335.
10. *Gibb T.* — "J. Inorg. Nucl. Chem.", 1962, v. 24, p. 349.

### К главе 11

1. *Storms, McNeal.* — "J. Phys. Chem.", 1962, v. 66, p. 1401.
2. *Sara.* — "J. Am. Ceram. Soc.", 1965, v. 48, p. 243.
3. *de Novion, Lorenzelli, Costa.* — "C.R.", 1966, v. 263, p. 775.
4. *Froidevaux C., Rossier D.* — "J. Phys. Chem. Solids", 1967, v. 28, p. 1197.
5. *Fontbonne A., Gilles J. C.* — "C.R.", 1968, v. 266, p. 546.

### К главе 12

1. *Elliot G., Lemons J.* — "J. Phys. Chem.", 1960, v. 64, p. 137.

### К главе 13

1. *Barrer R. M., Powell H. M.* In: X<sup>e</sup> Conference Solvay, Stoops Bruxelles, 1956. In: Non-stoichiometric Compounds, L. Mandelcorn, New York, 1964.
2. *Montel G.* — "Bull. Soc. Chim. France", 1955, p. 1013.

### К главе 14

1. *Livage.* Thèse 1968. "Bull. Soc. Chim. France", 1968, v. 2, p. 507.

## К главе 15

1. *Domange J. L., Oudar J., Benard J.* — "Surface Science", 1968, v. 11, p. 1.

## К главе 16

1. *Bosman A. J., Crevecoer C.* — "Phys. Rev.", 1966, v. 144, p. 763.
2. *Cahn J. W.* — "Acta Met.", 1962, p. 789.
3. *Johnson D. L.* In: *Sintering*. G. C. Kuczynski, N. A. Hutton, C. F. Gibbon, Eds. Gordon and Breach, New York, 1967, p. 393—400.
4. *Jones J. T., Maitra P. K., Cutler I. B.* — "J. Am. Ceram. Soc.", 1958, v. 41, p. 353.
5. *Jorgensen P. J.* — "J. Am. Ceram. Soc.", 1965, v. 48, p. 207.
6. *Jorgensen P. J., Westbrook J. H.* — "J. Am. Ceram. Soc.", 1967, v. 50, p. 553.
7. *Marshall P. A., Jr., Emright D. P., Weyl W. A.* Proc. Intern. Symp. on the Reactivity of Solids, Gothenburg, 1954, p. 273—284.
8. *O'Bryan H. M., Montforte F. R., Blair R.* — "J. Am. Ceram. Soc.", 1965, v. 48, p. 577.
9. *Oishi Y. H., Kingery W. D.* — "J. Chem. Phys.", 1960, v. 33, p. 480.
10. *Paladino A. E.* — "J. Am. Ceram. Soc.", 1960, v. 43, p. 183.
11. *Readey D. W.* — "J. Am. Ceram. Soc.", 1966, v. 49, p. 366.
12. *Reijnen P.* — "Sci. Ceram.", 1968, v. 4, p. 169.
13. *Reijnen P.* — "Philips Res. Rep.", 1968, v. 23, p. 151.
14. *Reijnen P.* Proc. 6th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids, 1968, Schenectady, 1969, p. 99.
15. *Schmalzried H., Tretjakow J. D.* — "Ber. Bunsenges. Phys. Chem.", 1966, v. 70, p. 180.
16. *Speight M. V., Greenwood G. W.* — "Phil. Mag.", 1964, v. 6, p. 683.
17. *Thomson W. (Lord Kelvin).* — "Proc. Roy. Soc.", 1858, v. 9, p. 255.
18. *Westbrook J. H.* — "Sci. Ceram.", 1967, v. 3, p. 263.
19. *Wuensch B. J., Vasilos T.* — "J. Am. Ceram. Soc.", 1966, v. 49, p. 433.



## ОБОЗНАЧЕНИЯ

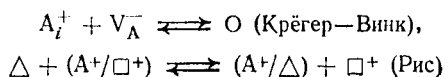
Для структурных дефектов используются две системы обозначений — А. Л. Риса (1954) и Ф. А. Крёгера и Г. Дж. Винка (1960).

В качестве примера рассмотрим кристалл АВ или  $A^+B^-$ , содержащий точечные дефекты. Введем обозначения для атомов или ионов, находящихся в нормальных положениях кристаллической решетки, вакансий и междуузлий.

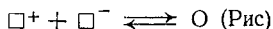
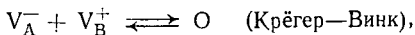
	Рис	Крегер—Винк
А в нормальных положениях	$A/\square_A$ или $A^+/\square^+$	$A_A$
Вакансии в подрешетке А	$\square_A$ или $\square^+$	$V_A$ или $V_A^-$
А в междуузельных положениях	$A/\triangle$ или $A^+/\triangle$	$A_i$ или $A_i^+$

Ни одна из двух систем не позволяет полностью охватить все многочисленные явления, связанные с существованием дефектов решетки. С другой стороны, обе эти системы часто используются в упрощенной форме. Как правило, в работах по термодинамике предпочитают обозначения Крёгера и Винка, более удобные для описания равновесий, в структурных исследованиях — более простые обозначения Риса.

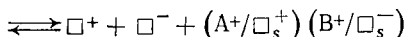
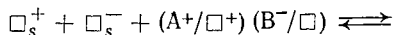
Например, равновесие дефектов по Френкелю (см. гл. 1) можно описать следующим образом:



или равновесие симметричных дефектов по Шоттки:

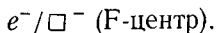


(со всей строгостью в символизме Риса),



$s$  — положение на поверхности.

По Крёгеру и Винку, анионный вакантный узел изображается с учетом его скрытого положительного заряда  $V_B^+$ . Если этот узел захватывает электрон, то он обозначается  $V_B$ . По Рису, анионная вакансия обозначается  $\square^-$ . Захват электрона можно отобразить так:



В этой книге обозначения используются редко, причем в основном обозначения Риса.

Узлы решетки	$\square, \square_A, \square_A^+$
Межузельное положение	$\Delta$
Положение на поверхности	$\square_s$
A в нормальном узле решетки, в межузельном положении, на поверхности кристалла	$A/\square_A, A^+/\square^+, A/\Delta, A/\square_s$ и т. д.
Катионный вакантный узел	$\square^+$
$\delta$ -Вакансии в подрешетке A	$A_{1-\delta}/\square$
$A^+$ и $A'^+$ распределены статистически в одной и той же подрешетке	$A^+, A^+/\square^+$
F-центр	$e/\square^-$

В последней главе книги, написанной П. Рейжнаном, используются обозначения Крёгера и Винка.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора . . . . .	5
Предисловие . . . . .	7

### ЧАСТЬ I

#### ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЯВЛЕНИИ НЕСТЕХИОМЕТРИИ

<i>Глава 1.</i> Эволюция понятия нестехиометрии . . . . .	9
Модель Вагнера и Шоттки . . . . .	11
Нестехиометрические фазы с широкой областью гомогенности . . . . .	15
Закономерности в распределении дефектов . . . . .	16
Микрофазы . . . . .	17
Микродомены . . . . .	18
Общие замечания . . . . .	19
Выводы . . . . .	23
<i>Глава 2.</i> Возможность термодинамического обоснования явления нестехиометрии . . . . .	25
Внутренняя энергия . . . . .	26
Энтропия . . . . .	28
Свободная энергия . . . . .	29
Свободная энергия промежуточных фаз . . . . .	30
Зависимость области гомогенности от температуры . . . . .	33
<i>Глава 3.</i> От соединений определенного состава к нестехио- метрическим фазам. Закись железа . . . . .	35
Интерпретация строения закиси железа по моде- ли Вагнера — Шоттки . . . . .	35
Закись железа как твердый раствор . . . . .	47
Современные представления о нестехиометрии за- киси железа . . . . .	53
<i>Глава 4.</i> От твердых растворов к нестехиометрическим фа- зам . . . . .	58
Нестехиометрия чистой двуокиси циркония . . . . .	58
Нестехиометрия стабилизированной двуокиси циркония . . . . .	61

Образование дальнего порядка в твердых растворах $ZrO_2 - La_2O_3$ . . . . .	70
Образование упорядоченных микродоменов . . . . .	76

## ЧАСТЬ II

## ЯВЛЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИИ В ОКИСЯХ МЕТАЛЛОВ

<b>Глава 5. Нестехиометрические соединения включения.</b>	
Бронзы . . . . .	89
Структура с изолированными пустотами . . . . .	90
Туннельные структуры . . . . .	97
Слоистые структуры . . . . .	100
Сравнение различных бронз . . . . .	102
Диаграммы равновесия натриевых бронз . . . . .	102
Другие примеры нестехиометрических фаз внедрения . . . . .	106
<b>Глава 6. Нестехиометрические фазы с вакансиями. Шпинели. Структуры, производные от флюорита. Окиси TiO и NbO</b> . . . . .	109
Вакансии в металлической подрешетке . . . . .	109
Вакансии в анионной подрешетке. Структуры, производные от флюорита . . . . .	120
Вакансии в двух подрешетках. Окиси переходных элементов IV и V групп . . . . .	134
<b>Глава 7. Кристаллографический сдвиг как один из механизмов образования нестехиометрических фаз. Окиси переходных элементов IV, V и VI групп (Ti, V, Nb, Mo, W)</b>	145
Окиси титана и ванадия . . . . .	145
Окиси ниобия и смешанные окиси на их основе . . . . .	149
Окиси молибдена и вольфрама . . . . .	155
<b>Глава 8. Нестехиометрия, связанная с дефектами упаковки. Структуры, производные от перовскита. Гексагональные ферриты</b> . . . . .	168
Тройные окиси со структурами, производными от структуры перовскита . . . . .	169
Гексагональные ферриты . . . . .	174

## ЧАСТЬ III

## ЯВЛЕНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ В ДРУГИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

<b>Глава 9. Нестехиометрические сульфиды</b> . . . . .	180
<b>Глава 10. Нестехиометрические гидриды</b> . . . . .	191
Солеобразные гидриды . . . . .	192
Гидриды лантаноидов и актиноидов . . . . .	192

	Гидриды переходных металлов . . . . .	196
	Гидриды палладия . . . . .	197
	Исследование диаграмм равновесия . . . . .	198
<i>Глава 11.</i>	<b>Нестехиометрические карбиды, нитриды и бориды</b>	203
	Области гомогенности карбидов . . . . .	203
	Распределение вакансий в структуре карбидов . . . . .	204
	Нестехиометрия в нитридах . . . . .	208
	Нестехиометрия в боридах . . . . .	210
<i>Глава 12.</i>	<b>Нестехиометрия в интерметаллических соединениях</b>	213
	Металлическая связь и нестехиометрия в интерметаллических соединениях . . . . .	218
	Проявление в интерметаллических соединениях других аспектов явления нестехиометрии. Микрофазы . . . . .	225
ЧАСТЬ IV		
НЕКОТОРЫЕ НЕОБЫЧНЫЕ АСПЕКТЫ ЯВЛЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИИ		
<i>Глава 13.</i>	<b>Комплексы включения</b> . . . . .	228
	Молекулы в изолированных полостях. . . . .	229
	Молекулы, внедренные в туннели . . . . .	232
	Слоистые комплексы включения . . . . .	237
	Каркасные комплексы включения . . . . .	240
	Выводы . . . . .	245
<i>Глава 14.</i>	<b>Нестехиометрия в сильно дезорганизованной среде</b>	246
	Структура аморфной нестехиометрической двуокиси циркония . . . . .	247
<i>Глава 15.</i>	<b>Нестехиометрия адсорбционных слоев</b> . . . . .	252
	Изотермы адсорбции . . . . .	252
	Структура адсорбционных слоев . . . . .	253
	Стехиометрия и нестехиометрия адсорбционных слоев . . . . .	254
<i>Глава 16.</i>	<b>Нестехиометрия и спекание ионных кристаллов</b> . . . . .	256
	Введение . . . . .	256
	Теория . . . . .	257
	Эксперименты и результаты . . . . .	268
	Обсуждение . . . . .	272
	Обозначения . . . . .	272
	Литература . . . . .	279

04

27896