

УДК 548:546.273'171

©1994

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

А.П.Гаршин, В.Е.Швайко-Швайковский

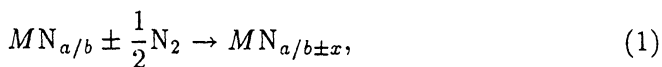
Проведен теоретический анализ процессов дефектообразования в нитриде бора по механизму Шоттки в рамках метода квазихимического приближения. На основе решения уравнений разупорядочения при различных условиях электронейтральности получены зависимости концентраций дефектов в β -BN от парциального давления азота в условиях равновесия. Экспериментальная проверка предложенного теоретического анализа, проведенная путем определения влияния P_{N_2} на изменение массы кристалла β -BN при нагревании в атмосфере азота, а также путем изучения парциального давления кислорода на величину температуры начала окисления β -BN и на кинетику процесса окисления в целом, подтвердила гипотезу о наличии дефектов нестехиометрического происхождения в анионной подрешетке β -BN.

Нитриды являются одним из наиболее перспективных видов материалов в современном материаловедении. Они с одинаковым успехом применяются в космической и ядерной технике, в машиностроении в качестве конструкционной керамики и режущего инструмента, в огнеупорах и других отраслях народного хозяйства [1].

Уникальное сочетание малой плотности и высокой температуры плавления делает нитриды вне конкуренции в области их высокотемпературного использования. Однако тормозом для широкого применения нитридов в практических целях является отсутствие достоверной информации о химических особенностях поведения нитридов, главным образом в газовых средах (кислород, азот, воздух, CO_2 , CO и др.) при высоких температурах, т.е. в условиях эксплуатации изделий из нитридов и материалов на их основе (нитридной керамики). Общий подход к этой проблеме с позиции современной физики и химии твердого тела базируется на предположении о несовершенстве кристаллических веществ. Эта проблема в химии нитридов является достаточно сложной. Она практически не рассматривалась, и сегодня нет единого подхода к ее решению, хотя авторами [2] и проведены обширные исследования физико-химических и электронных свойств нитридов переходных металлов переменного состава, а также сделано предположение о кластерной природе несовершенства.

Однако, по нашему мнению, целый ряд таких практически важных химических свойств нитридов, как их окисляемость, спекаемость, изменение физико-механических характеристик при отжиге в азоте [3,4] и др., не могут быть объяснены с позиции кластерной природы нестехиометрии нитридов.

В последнее время появился ряд теоретических и экспериментальных работ, в которых делается попытка обосновать наличие в нитридах точечных дефектов. По мнению большинства исследователей наиболее вероятным видом дефектов точечного типа в кубическом нитриде бора являются дефекты по Шоттки, т.е. вакансии в катионной и анионной подрешетках [5-10]. Обобщение совокупности теоретических и экспериментальных результатов, изложенных в литературе, дает основание полагать, что отвечают за явления переноса, диэлектрические и электрооптические свойства кубического нитрида бора вакансии в анионной и катионной подрешетках, а именно дефекты, образованные по механизму Шоттки. В частности, оптическими методами установлено наличие вакансий азота в нитриде бора со структурой сфалерита [6-9]. Обнаружено также наличие транспорта азота в керамике, изготовленной из нитрида алюминия [1,11]. Для случая ионных кристаллов, к которым можно отнести и нитриды, точечный дефект определяют как некое место в кристаллической решетке, которому можно приписать собственное значение химического потенциала. Такой подход к понятию точечного дефекта в нитридах дает основание провести параллель между поведением нитридов при нагревании в среде азота и поведением оксидов при нагревании в среде кислорода и описать процесс образования дефектов и нестехиометрического происхождения в нитридах реакцией вида



где a, b — стехиометрические коэффициенты; x — величина отклонения от стехиометрии.

Поскольку в принятой нами модели, описанной реакцией (1), поведение образца изучаемого материала рассматривается в условиях равновесия, то химические реакции с участием дефектов нестехиометрического происхождения можно описать соответствующими константами равновесия и некоей функцией от парциального давления азота P_{N_2} , т.е. применить метод квазихимического приближения, разработанного применительно к оксидам, сущность которого заключается в том, что рассматриваемый дефект отождествляется с химическим компонентом, который принимает полноправное участие во всех химических реакциях [12]. Такая интерпретация химической реакции при нагревании BN_{1-x} в атмосфере азота представлена в табл. 1. В этой таблице приведено квазихимическое и математическое описание процесса разупорядочения в нитриде бора по механизму Шоттки. Решение этих уравнений позволяет наметить экспериментальные пути определения вида дефектов нестехиометрического происхождения. Для этого надо теоретически рассчитать зависимость концентрации дефектов всех возможных видов как функции от парциального давления азота при высоких температурах в условиях равновесия.

Анализируя систему уравнений (табл. 1), можно заключить, что механизм образования дефектов по Шоттки описывается девятью уравнениями с десятью неизвестными. Решение этой системы уравнений нужно искать в виде произведения констант равновесия, описывающих протекающие реакции, и парциального давления азота с показате-

Описание процесса разупорядочения
в нитриде бора по механизму Шоттки

Наименование процесса дефектообразования	Уравнение процесса дефектообразования	Математическое выражение процесса дефектообразования
Разупорядочение в ионной подсистеме	${}^{\prime\prime}O'' \rightleftharpoons V_N^x + V_B + E_{sh}$	$K_{sh} = [V_N^x][V_B^x]$
Разупорядочение в электронной подсистеме	${}^{\prime\prime}O'' \rightleftharpoons e^- + e^+ + E_e$	$K_e = np$
Однократная ионизация вакансий аниона	$V_N^x \rightleftharpoons e^- + V_N^{\cdot} + E_1$	$K_1 = \frac{n[V_N^{\cdot}]}{[V_N^x]}$
Двукратная ионизация вакансий аниона	$V_N^x \rightleftharpoons e^- + V_N^{\cdot\cdot} + E_2$	$K_2 = \frac{n[V_N^{\cdot\cdot}]}{[V_N^x]}$
Трехкратная ионизация вакансий аниона	$V_N^x \rightleftharpoons e^- + V_N^{\cdot\cdot\cdot} + E_3$	$K_3 = \frac{n[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]}{[V_N^x]}$
Однократная ионизация вакансий катиона	$V_B^x \rightleftharpoons e^+ + V_B' + E_{-1}$	$K_{-1} = \frac{p[V_B']}{[V_B^x]}$
Двукратная ионизация вакансий катиона	$V_B^x \rightleftharpoons e^+ + V_B'' + E_{-2}$	$K_{-2} = \frac{p[V_B'']}{[V_B^x]}$
Трехкратная ионизация вакансий катиона	$V_B^x \rightleftharpoons e^+ + V_B''' + E_{-3}$	$K_{-3} = \frac{p[V_B''']}{[V_B^x]}$
Процесс обмена с газовой средой в условиях равновесия	${}^{\prime\prime}O'' \rightleftharpoons 3e^- + V_N^{\cdot\cdot\cdot} +$ $+ 1/2N_2 + E_{on}$	$K_{on} = n^3[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]P_{N_2}^{1/2}$

О б о з н а ч е н и я: ${}^{\prime\prime}O''$ — бездефектный исходный кристалл; e^- — квазисвободный электрон; e^+ — квазисвободная дырка; E_{sh} — энергия образования дефекта по Шоттки; E_e — энергия образования пары электрон-дырка; E_{on} — энергия образования нитрида; n — концентрация электронов; P — концентрация дырок; E_1, E_2, E_3 — энергия одно-, дву-, трехкратной ионизации вакансий азота соответственно; E_{-1}, E_{-2}, E_{-3} — энергия одно-, дву-, трехкратной ионизации вакансий бора соответственно; $V_N^x, V_N^{\cdot}, V_N^{\cdot\cdot}, V_N^{\cdot\cdot\cdot}$ — нейтральная, одно-, дву-, трехкратноионизированные вакансии азота соответственно; $V_B^x, V_B', V_B'', V_B'''$ — нейтральная, одно-, дву-, трехкратноионизированные вакансии бора соответственно; $K_1, K_2, K_3, K_{-1}, K_{-2}, K_{-3}, K_{sh}, K_e, K_{on}$ — константы равновесия; P_{N_2} — парциальное давление азота.

телем степени, величина и знак которого характеризуют вид дефекта ($P_{N_2}^{\pm 1/n}$).

Полученные системы квазихимических уравнений (табл. 1) после дополнения их одним из условий электронейтральности преобразовались в системы алгебраических уравнений, которые имели следую-

щий вид:

$$\prod_{i=1}^n = X_i^{\alpha_{ij}} = \beta_j, \quad j = 1 \dots n,$$

где β_j — константа равновесия, обычные числовые константы, парциальные давления азота P_{N_2} ; X_i — концентрация электронов, дырок, дефектов; α_{ij} — рациональные числовые константы.

После логарифмирования получаем систему линейных алгебраических уравнений с рациональными коэффициентами и $2n$ переменными. Переменные n (отражающие концентрации электронов, вакансий, дырок и междуузлий) можно выразить через оставшиеся свободные переменные пути использования метода Гаусса решения систем линейных уравнений в поле рациональных чисел. Полученные решения имеют вид

$$X_i = \prod_{j=1}^n \beta_j^{\alpha_{ij}}, \quad i = 1, \dots, n.$$

Например, решение системы уравнений (табл. 1) для условия электронейтральности $n = p$ можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} [V_N^x] &= \frac{K_{on}}{K_1 K_2 K_3} P_{N_2}^{-1/2}, \quad p = K_e^{-1/2}, \quad n = K_e^{-1/2}, \\ [V_N] &= \frac{K_{on}}{K_e^{-1/2} K_2 K_3} P_{N_2}^{-1/2}, \quad [V_N^{\cdot\cdot}] = \frac{K_{on}}{K_e K_3} P_{N_2}, \\ [V_N^{\cdot\cdot\cdot}] &= \frac{K_{on}}{K_e^{-3/2}} P_{N_2}^{-1/2}, \quad [V_B^x] = \frac{K_{sh} K_1 K_2 K_3}{K_{on}} P_{N_2}, \\ [V_B'] &= \frac{K_{sh} K_1 K_2 K_3 K_{-1}}{K_e^{-1/2} K_{on}}, \quad [V_B''] = \frac{K_{sh} K_1 K_2 K_3 K_{-1} K_{-2}}{K_e^{-3/2} K_{on}} P_{N_2}^{1/2}, \\ [V_B'''] &= \frac{K_{sh} K_1 K_2 K_3 K_{-1} K_{-2} K_{-3}}{K_e^{-3/2} K_{on}} P_{N_2}^{1/2}. \end{aligned}$$

Аналогичным образом можно получить решение этой системы уравнений и для других условий электронейтральности, например

$$n = [V_N^{\cdot\cdot}], \quad n = 2[V_N^{\cdot\cdot\cdot}], \quad n = 3[V_N^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]$$

и т.д. Описанный алгоритм был реализован на языке программирования TURBO PASCAL 6.0 для персонального компьютера фирмы IBM.

В найденных решениях системы уравнений особый практический интерес представляет величина показателя степени, в которую возводятся парциальные давления азота. Численные значения этих степеней для всех вероятных концентраций дефектов по Шоттки и для всех возможных условий электронейтральности приведены в табл. 2.

Экспериментальная проверка предложенного теоретического анализа (табл. 1,2) и модели поведения BN в условиях нагревания в атмосфере азота (см. реакцию (1)) осуществлялась путем определения

Значения показателей степеней, в которые возводятся парциальные давления азота P_{N_2} для всех возможных концентраций дефектов В β -BN по Шоттки и для всех возможных условий электронейтральности

Условия компенсации заряда дефекта	Вид дефекта									
	$[V_N^{\dots}]$	$[V_N^{\dots}]$	$[V_N^{\dots}]$	$[V_N^{\dots}]$	n	p	$[V_B^{\dots}]$	$[V_B^{\dots}]$	$[V_B^{\dots}]$	$[V_B^{\dots}]$
$n = [V_N^{\dots}]$	+1/4	0	-1/4	-1/2	-1/4	+1/4	+1/2	+1/4	0	-1/4
$n = 2[V_N^{\dots}]$	0	-1/6	-1/3	-1/2	-1/6	+1/6	+1/2	+1/3	+1/6	0
$n = 3[V_N^{\dots}]$	-1/8	-1/4	-3/8	-1/2	-1/8	+1/8	+1/2	+1/8	+1/4	+1/8
$[V_B^{\dots}] = 2[V_N^{\dots}]$	+1/2	+1/6	-1/6	-1/2	-1/3	+1/3	+1/2	+1/6	-1/6	-1/2
$[V_B^{\dots}] = 3[V_N^{\dots}]$	+1/4	0	-1/4	-1/2	-1/4	+1/4	+1/2	+1/4	0	-1/4
$n = p$	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	0	0	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2
$[V_N^{\dots}] = [V_N^{\dots}]$	0	-1/6	-1/3	-1/2	-1/6	+1/6	+1/2	+1/3	+1/6	0
$[V_B^{\dots}] = [V_N^{\dots}]$	+1/4	0	-1/4	-1/2	-1/4	+1/4	+1/2	+1/4	0	-1/4
$[V_B^{\dots}] = [V_N^{\dots}]$	+1	+1/2	0	-1/2	-1/2	+1/2	+1/2	0	-1/2	-1
$3[V_B^{\dots}] = 2[V_N^{\dots}]$	+1/10	+1/10	-3/10	-1/2	-1/5	+1/5	+1/2	+3/10	+1/10	-1/10
$3[V_B^{\dots}] = [V_N^{\dots}]$	+1/4	0	-1/4	-1/2	-1/4	+1/4	+1/2	+1/4	0	-1/4
$3[V_B^{\dots}] = p$	-1/8	-1/4	-3/8	-1/2	-1/8	+1/2	+1/2	+3/8	+1/4	+1/8
$2[V_B^{\dots}] = 3[V_N^{\dots}]$	+1/10	-1/10	-3/10	-1/2	-1/5	+1/5	+1/2	+3/10	+1/10	-1/10
$2[V_B^{\dots}] = [V_N^{\dots}]$	+1/2	+1/6	-1/6	-1/2	-1/3	+1/3	+1/2	+1/6	-1/6	-1/2
$2[V_B^{\dots}] = p$	0	-1/6	-1/3	-1/2	-1/6	+1/6	+1/2	+1/3	+1/6	0
$[V_B^{\dots}] = p$	+1/4	0	-1/4	-1/2	-1/4	+1/4	+1/2	+1/4	0	-1/4

влияния P_{N_2} на изменение массы Δm кристалла β -BN, а также путем влияния парциального давления кислорода P_{O_2} , на величину температуры начала окисления β -BN и на кинетику процесса окисления в целом. Эксперименты проводились на прецизионной термogravitационной установке, позволяющей регистрировать изменение массы излучаемых образцов с точностью $1 \cdot 10^{-6}$ г [5] в диапазоне давлений $P_{O_2} = 10^{-3} \div 10^5$ Па и в интервале температур 300–1750 К. Эксперименты показали, что изменение массы кристаллов β -BN при нагревании в изотермических условиях ($T = 1600$ К) и различных P_{N_2} (5–500 Тор) отвечает зависимости $\Delta m \sim P_{N_2}^{-1/7}$, что вполне может служить подтверждением теоретически рассчитанного соотношения, описываемого соотношением

$$[V_N^{\dots}] \sim P_{N_2}^{-1/8}, \quad \Delta m \sim [V_N^{\dots}],$$

и, следовательно,

$$\Delta m \sim [V_N^{\dots}] \sim P_{N_2}^{-1/8}.$$

Необходимая точность в определении величины показателя степени ($\pm 1/n$) на приборе с имеющейся точностью устанавливалась исходя из

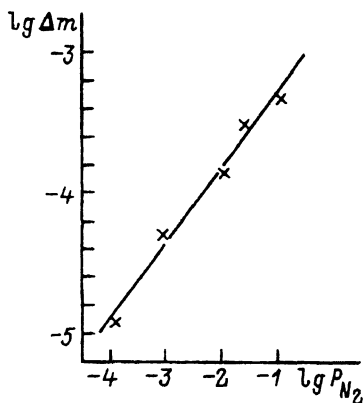


Рис. 1. Изменение массы нестехиометрического β -BN как функция P_{N_2} , представленное в координатах $\lg \Delta m = f(\lg P_{N_2})$.

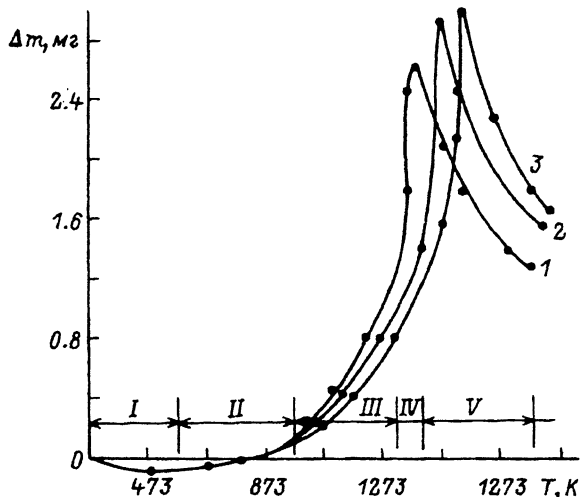


Рис. 2. Зависимость массы окисляемого в чистом кислороде β -BN от температуры в условиях нагрева и охлаждения при различном парциальном давлении кислорода.

P_{O_2} (Па): 1 — $6.7 \cdot 10^2$, 2 — $6.7 \cdot 10^3$, 3 — $2.0 \cdot 10^4$.

предложенного нами ранее [13] выражения

$$\delta < \frac{(1/n_1 - 1/n_2) \sum (\bar{X} - X_i)^2}{2|\bar{X}| \left(N + t_\alpha \sqrt{N/(N-2)} \right)},$$

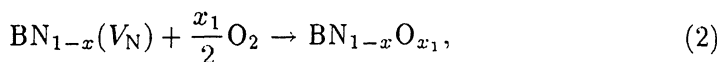
где δ — погрешность прибора; $1/n_1$ и $1/n_2$ — показатели степеней при P_{N_2} , которые получились в результате решения системы уравнений разупорядочения для наиболее вероятных видов дефектов; \bar{X} — измеряемая величина; N — требуемое число экспериментов; t_α — критерий, характеризующий величину доверительного интервала, для которого в обычной практике принимают величину, равную 0.95. Приведенное выражение для δ , записанное в виде неравенства [13], позволяет при имеющейся точности прибора ($\pm \delta$) определить число экспериментов N , необходимых для определения показателя $1/n$ с любой заданной точностью.

Если представить полученные нами результаты в координатах $\lg \Delta m = f(\lg P_{N_2})$, то эта зависимость может быть выражена прямой линией (рис. 1), что подтверждает гипотезу о наличии нестехиометрических дефектов в BN в виде вакансий азота V_N .

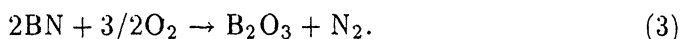
В качестве исходных образцов для экспериментального исследования процесса окисления нитрида бора использовались монокристаллы β -BN крупностью 160–200 мкм, микропорошок М7 (крупность частиц 7 мкм, содержание β -BN — 96.0%, α -BN — 1%; примеси, содержащие бор 1.6% и оксид бора и других металлов, — остальное) и поликристаллические спеки (BN-керамика с содержанием β -BN — 98.5%).

Полученные данные термогравиметрического эксперимента по окислению β -BN в условиях различных P_{O_2} и температур (рис. 2) также

подтверждают выдвинутую нами гипотезу о наличии вакансий азота в решетке BN. Как можно видеть, первый этап (участок I, рис. 2) протекает до 573 К и характеризуется малой потерей массы (до 0.3%), обусловленной, по-видимому, десорбцией некоторых газов с поверхности β -BN. Второй этап (участок II, рис. 2) характеризуется увеличением массы окисляемого образца в интервале температур 573–873 К, при котором изменение массы не зависит от величины P_{O_2} в изучаемом диапазоне парциальных давлений, что дает основание предположить, что на этом этапе происходит заполнение вакансий азота в β -BN кислородом по реакции



где V_N — вакансия азота, а $x \neq x_1$ при условии, что реакция (2) неравновесна. Третий этап изменения массы окисляемого β -BN протекает в интервале температур 973–1273 К и характеризуется наличием параболического участка (рис. 2). По-видимому, характер химического взаимодействия на этом участке описывается реакцией вида

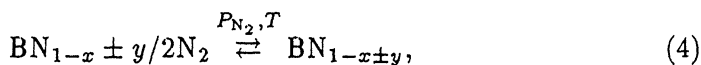


Четвертый этап в окислении β -BN начинается при 1273 К (участок IV, рис. 2) и характеризуется экспоненциальным изменением массы, отвечающим формуле

$$\Delta m = k \exp(\alpha T),$$

где k — предэкспоненциальный член, а α — подэкспоненциальный множитель, отражающий энергетику процесса. Дальнейшее повышение температуры приводит к пятому этапу в окислении β -BN (участок V, рис. 2), для которого характерна потеря массы окисляемого образца, что объясняется активным испарением уже образовавшегося на поверхности частиц β -BN стеклообразного B_2O_3 .

Результаты проведенного анализа процесса поэтапного окисления порошка β -BN дают основание представить модель взаимодействия β -BN с кислородом на начальном этапе окисления в виде схемы (рис. 3), отражающей диффузию кислорода в решетку нитрида бора по вакансиям азота (модель миграционных процессов в нестехиометрическом BN) и наглядно поясняющей реакцию (2). С позиций предложенной модели (рис. 3) легко можно объяснить также и процесс изменения массы спеков β -BN (β -BN-керамика) при их окислении в интервале температур 573–1040 К (рис. 4). В этом случае второй этап окисления β -BN (участок II, рис. 4) характеризуется, по-видимому, протеканием в основном процессе удаления азота по реакции



вызывающей потерю массы образца в упомянутом интервале температур (и особенно заметно при $T = 973$ К).

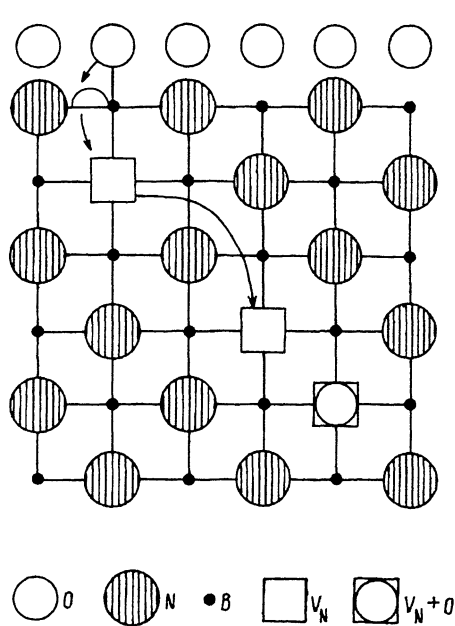


Рис. 3. Схема расположения дефектов в $\beta\text{-BN}_{1-x}$ и модель протекания процесса окисления (модель миграционных процессов) в нестехиометрическом нитриде бора.

V_N — вакансия в подрешетке азота;
 $V_N + O$ — вакансия азота (V_N), занятая кислородом.

Реакция (4), отражающая (в зависимости от условий) процессы как удаления, так и поглощения азота, в данном случае отражает процесс удаления из спеков $\beta\text{-BN}$ избыточного (против стехиометрии) азота, наличие которого, по-видимому, обусловлено тем, что спекы $\beta\text{-BN}$ были получены нами в условиях горячего прессования микропорошков $\beta\text{-BN}$ при давлении 60–70 ГПа и температуре ~ 1600 К, в азотсодержащей атмосфере. Указанные условия в существенной мере отличаются от условий окисления спеков $\beta\text{-BN}$ (парциальное давление $P_{O_2} = 2.4 \cdot 10^4$ Па), что и обуславливает удаление азота, поскольку в новых условиях, т.е. при других значениях P и T , должен изменяться и состав кристалла $\beta\text{-BN}$.

Предложенный в настоящей статье теоретический анализ процесса образования точечных дефектов описывает поведение кристаллов $\beta\text{-BN}_{1\pm x}$ при высоких температурах в условиях равновесия в газовых средах с различным парциальным давлением азота. Решение системы уравнений, описывающей процессы разупорядочения, позволяет не только прогнозировать появление дефектов в ионной и электронной подрешетках, но и оценить их концентрацию.

Теоретически обоснованная и экспериментально подтвержденная модель, предусматривающая наличие в $\beta\text{-BN}$ точечных дефектов нестехиометрического происхождения, является, однако, только первым приближением в описании физики кристалла кубического нитрида бора. Тем не менее полученные в настоящей работе результаты (рис. 1–4,

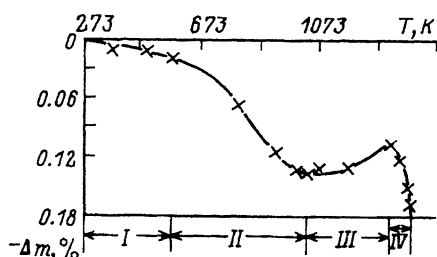


Рис. 4. Зависимость изменения массы монолитного поликристаллического спека BN (BN-керамика) от температуры при парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = 2.4 \cdot 10^4$ Па.

реакции (1)–(3)) позволяют по-новому оценить процессы, протекающие в порошках и монокристаллах β -BN $_{1\pm x}$, а также в изделиях на его основе в условиях их эксплуатации при высоких температурах в вакууме и различных газовых средах (и прежде всего — в воздушной и других азот-кислородсодержащих газовых средах) и могут быть положены в основу оптимизации режимов эксплуатации таких изделий в кислород- и азотсодержащих средах.

Экспериментальное подтверждение предложенной модели, несмотря на частный характер изучаемого процесса, позволило непротиворечиво объяснить многие из ранее наблюдаемых аномалий и предсказать характер изменения электронной проводимости в зависимости от вида примесей и P_{N_2} .

Список литературы

- [1] Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М.; Металлургия, 1991. 367 с.
- [2] Ивановский А.Л., Губанов В.А., Курмаев Э.З., Швейкин Г.П. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 705–732.
- [3] Гаршин А.П., Швайко-Швайковский В.Е. // Сверхтвердые материалы. 1986. № 1. С. 19–23.
- [4] Шипило В.В., Рудь А.Е., Шишонюк Н.А. // Сверхтвердые материалы. 1983. № 4. С. 16–19.
- [5] Гаршин А.П., Швайко-Швайковский В.Е. // ДАН РАН. 1992. Т. 324. № 5. С. 1034–1038.
- [6] Шипило В.В., Шишонюк Е.М., Лукомский А.С. // ЖПС. 1990. Т. 53. № 4. С. 551–557.
- [7] Шипило В.В., Шишонюк Е.М., Зайцев М.М., Мельников А.А., Олехович А.И. // ЖПС. 1989. Т. 49. № 3. С. 448–454.
- [8] Зайцев А.М., Мельников А.А., Стельмах В.Ф. // ФТП. 1987. Т. 21. № 6. С. 1101–1108.
- [9] Шипило В.В., Шишонюк Е.М., Акимов А.И., Шишонюк Н.А. // ДАН БССР. 1985. Т. 29. № 7. С. 604–606.
- [10] Шипило В.В., Шишонюк Н.А., Мозовко А.В. // Изв. РАН. Неорганич. материалы. 1987. Т. 23. № 7. С. 1153–1156.
- [11] Карелина Л.С. // Автореф. канд. дис. Свердловск, УОИЭ АН СССР, 1988.
- [12] Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
- [13] Швайко-Швайковский В.Е. // Автореф. докт. дис. Л., ИХС РАН, 1988.

Государственный технический университет
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
16 ноября 1992 г.
В окончательной редакции
29 июня 1993 г.