

Получение и оценка гомогенности сильно нестехиометрических неупорядоченных и упорядоченных карбидов

© А.А. Ремпель, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: rempel@chem.ural.ru, rempel@ihim.uran.ru

E-mail: gusev@chem.ural.ru, gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 14 сентября 1999 г.)

В окончательной редакции 15 декабря 1999 г.)

Рассмотрены особенности твердофазного синтеза сильно нестехиометрических карбидов с контролируемой концентрацией структурных вакансий в подрешетке углерода. Выделены четыре основные стадии синтеза нестехиометрических карбидов методом твердофазного спекания. Показано, что негомогенность сильно нестехиометрических соединений приводит к уширению дифракционных отражений. Впервые найдено функциональное соотношение между уширением и негомогенностью и предложен основанный на дифракционных измерениях метод количественной оценки степени гомогенности нестехиометрических соединений. Сделанные выводы проиллюстрированы определением степени гомогенности нестехиометрического карбида ниобия на основе экспериментальных данных по ширине рентгеновских дифракционных отражений. Определены условия термической обработки, обеспечивающие получение нестехиометрических карбидов переходных металлов IV и V групп в неупорядоченном или упорядоченном состояниях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 95-02-03549а, 98-03-32856а, 98-03-32890а и 99-03-32208а).

Точный стехиометрический состав кристаллических соединений является, скорее, исключением, чем правилом, поскольку в реальных кристаллах всегда присутствуют дефекты. Однако во многих соединениях концентрация дефектов в широкой области температур и давлений настолько мала, что находится за пределами современных возможностей определения состава. Поскольку абсолютно бездефектных кристаллов при температуре $T > 0$ К не существует, то само по себе наличие дефектов не является признаком нестехиометрии. Признаком нестехиометрии является наблюдаемое несоответствие химического состава соединения концентрации узлов кристаллической решетки, занимаемых компонентами соединения. Нестехиометрия приводит к появлению незаполненных узлов кристаллической решетки, т. е. структурных вакансий □.

Во многих двойных и более сложных соединениях концентрация дефектов (вакансий или межузельных атомов) достаточно мала и при 300 К не превышает 0.01 at.%, а расстояние между ближайшими дефектами очень велико и составляет десятки нанометров и более, поэтому дефекты не взаимодействуют между собой. Однако отсутствие взаимодействия между дефектами непосредственно связано с их малой концентрацией; если же концентрация дефектов превышает 0.1 at.%, то они будут взаимодействовать. Сильно нестехиометрическими соединениями называются соединения, содержащие дефекты типа структурных вакансий и имеющие такие области гомогенности, в пределах которых достигается концентрация вакансий, обеспечивающая их взаимодействие между собой. Область гомогенности есть область существования нестехиометрического соединения, в которой при изменении состава этого соединения тип его

кристаллической структуры сохраняется неизменным. Впервые похожее понятие "сильно нестехиометрические фазы" использовал Андерсон [1] при обсуждении нестехиометрии в халькогенидах и сульфидах. В группу сильно нестехиометрических соединений внедрения входят карбиды, нитриды и низшие оксиды переходных металлов MX_y со структурой типа $B1$, гексагональные карбиды и нитриды M_2X_y со структурой типа $L'3$ (W_2C) и некоторые родственные им тройные соединения (карбосилициды $M_5Si_3C_x$, силиконитриды $M_5Si_3N_x$ и силикобориды $M_5Si_3B_x$ со структурой типа $D8_8$ (Mn_5Si_3), алюминидонитриды M_2AlN_x и $M_3Al_2N_x$ со структурами типа Cr_2AlC и $A13$ (β -Mn)). Большие отклонения от стехиометрии с образованием вакансий в подрешетке металла наблюдаются в вюстите $Fe_{0.88}O$, сульфидах железа $Fe_{0.85}S$ и меди $Cu_{1.73}S$.

В сильно нестехиометрических соединениях внедрения структурные вакансии являются аналогами атомов внедрения, т. е. квазичастицами; в своей подрешетке они выполняют такую же роль, как атомы, занимающие узлы той же подрешетки. Поэтому отклонение от стехиометрии и обусловленную им область гомогенности рассматривают как раствор замещения, компонентами которого являются атомы и вакансии. Представление о вакантном узле как таком же элементе структуры кристалла, как занятый узел, возникло при обсуждении нестехиометрии и упорядочения в оксидах, сульфидах и халькогенидах [1,2]. Распределение атомов и вакансий по узлам подрешетки может быть неупорядоченным (статистическим) или упорядоченным. В нестехиометрическом соединении MX_y при неупорядоченном распределении вероятность обнаружения атома X на любом узле неметаллической подрешетки равна его атомной доле y .

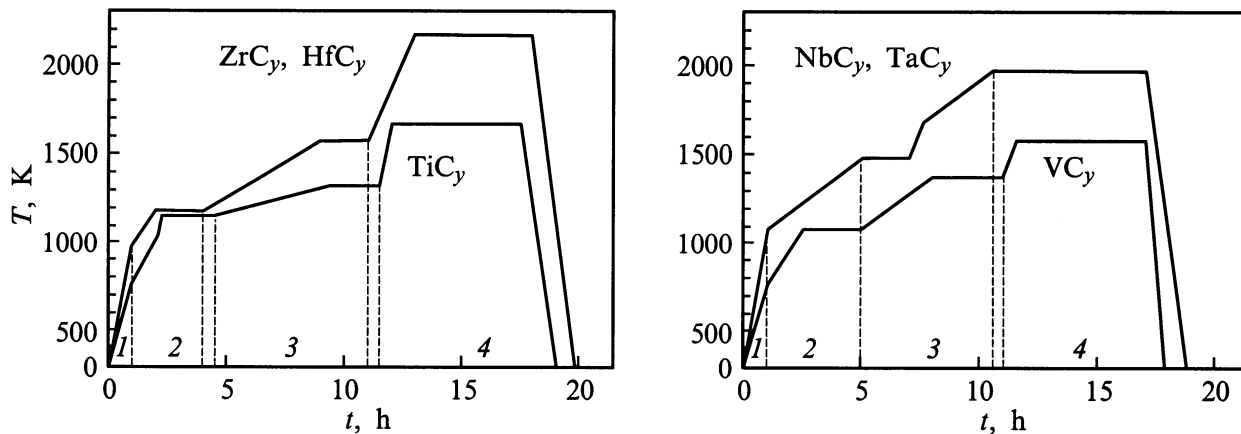


Рис. 1. Температурные режимы твердофазного вакуумного синтеза карбидов TiC_y , ZrC_y , HfC_y , VC_y , NbC_y и TaC_y : 1 — стадия обезгаживания и вакуумирования, 2 — стадия предварительного спекания, 3 — стадия химического взаимодействия металл–углерод и образования карбида, 4 — стадия гомогенизации карбида.

Наиболее высокая концентрация вакансий наблюдается в карбидах MC_y ($MC_y□_{1-y}$) переходных металлов IV и V групп. Эти соединения на нижней границе области гомогенности содержат до 30–50 at.% структурных вакансий $□$, т. е. могут существовать, когда до половины всех узлов неметаллической подрешетки вакантны.

Неупорядоченные карбиды MC_y обладают исключительно широкими областями гомогенности — от $MC_{0.48-0.70}$ до $MC_{1.00}$ [3], в пределах которой атомы углерода C и структурные вакансии $□$ образуют в неметаллической подрешетке растров замещения. Анализ структуры сильно нестехиометрических карбидов MC_y позволяет выделить две противоположные тенденции — упорядочение и разупорядочение [4–7]. Упорядоченное распределение вакансий более вероятно при низких температурах, а неупорядоченное распределение существует при высокой температуре, когда энтропийный вклад в свободную энергию нестехиометрического соединения достаточно велик [8]. Полностью упорядоченное и полностью неупорядоченное распределения являются предельными состояниями нестехиометрического карбида. При упорядочении в области гомогенности нестехиометрического карбида возникают одна или несколько упорядоченных фаз, которые тоже могут иметь области гомогенности [7,9,10].

Таким образом, именно наличие нестехиометрии является предпосылкой для беспорядка или порядка в распределении атомов и вакансий в структуре сильно нестехиометрических карбидов. Атомно-вакансионное упорядочение заметно влияет на структуру и свойства сильно нестехиометрических карбидов MC_y [3,4], но для изучения такого тонкого физического процесса, как упорядочение и сопровождающих его эффектов, нужны гомогенные образцы карбидов с точно известным и разным (в пределах области гомогенности) содержанием углерода. Только в этом случае можно получить надежные и воспроизводимые результаты.

Традиционно карбиды переходных металлов получают карботермическим восстановлением оксидов. Этот метод достаточно прост и в наибольшей степени применяется для получения карбидов $MC_{1.0}$ стехиометрического состава. Однако карботермическим восстановлением нельзя получить высокочистые карбиды MC_y с заданным содержанием углерода, не содержащие примесей кислорода и свободного (химически не связанного) углерода и пригодные для физических исследований атомно-вакансионного упорядочения и связанных с ним эффектов. Карбиды, получаемые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, имеют неоднородную микроструктуру и требуют дополнительной термообработки для достижения однородного гомогенного состояния. Получение монокристаллов тугоплавких карбидов с разным содержанием углерода, как показано в [11], вообще невозможно из-за наличия термодинамических ограничений; в лучшем случае в пределах весьма широкой области гомогенности принципиально возможно получить монокристаллы карбида стехиометрического состава $MC_{1.0}$ и карбида MC_y , которому на фазовой диаграмме системы M–C соответствует максимум температуры плавления. К тому же получение монокристалла не решает проблему примесей и однородности карбида. Кроме того, монокристаллы нестехиометрических карбидов растрескиваются после гомогенизирующего отжига для получения упорядоченного состояния [12].

Оптимальным методом твердофазного синтеза гомогенных нестехиометрических карбидов с заданным содержанием структурных вакансий в углеродной подрешетке и минимальным содержанием примесей является прямое взаимодействие порошковых смесей металла и углерода при высокой температуре в вакууме [13].

Температурные режимы вакуумного синтеза нестехиометрических карбидов показаны на рис. 1. Первая стадия нагрева длительностью 1 час обеспечивает вакуумирование шихты. На второй стадии происходит предваритель-

ное твердофазное спекание шихты, которое сопровождается удалением адсорбированного примесного кислорода в виде газообразного оксида СО. На третьей стадии происходят химическое взаимодействие металла с углеродом и образование карбида MC_y . Последняя стадия обеспечивает гомогенизацию карбида в неупорядоченном состоянии и закалку этого состояния. Длительность и температура стадии гомогенизации зависят от того, каковы характер (конгруэнтный или инконгруэнтный) и скорость испарения нестехиометрического карбида [14], и выбраны так, чтобы в процессе гомогенизации состав карбида не изменялся.

Понятие гомогенизации до сих пор является качественным, но его можно представить как количественную характеристику, используя результаты дифракционного эксперимента и рассматривая негомогенность как нарушение идеальности, т. е. дефект структуры. Действительно, негомогенность есть флуктуация концентрации c в некотором объеме V твердого раствора или нестехиометрического соединения. Флуктуации концентрации в точках \mathbf{r} кристалла характеризуются непрерывной функцией флуктуационного распределения $\delta c(\mathbf{r})$, которую можно разложить в ряд Фурье

$$\delta c(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}),$$

где $c_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int \delta c(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) dV$ и \mathbf{k} — флуктуационная волна. Поскольку флуктуации сводятся только к перераспределению концентрации между разными участками кристалла, но не к ее изменению, то $\int \delta c(\mathbf{r}) dV = 0$. В результате флуктуаций концентрации в кристалле возникают неоднородности, которые приводят к неоднородным статическим смещениям.

В дифракционных экспериментах изучение дефектов структуры проводят по уширению дифракционных отражений от поликристалла. Любые типы дефектов вызывают смещение атомов из узлов решетки и (или) изменение рассеивающей способности атома. В [15] получено известное выражение интенсивности брэгговских отражений от дефектного кристалла, которое позволило условно разделить все дефекты на две группы. Дефекты первой группы только ослабляют интенсивность дифракционных отражений, но не приводят к уширению. За уширение отражений ответственны дефекты второй группы. Уширение может быть вызвано малым размером D кристаллитов ($D < 150$ nm) и дефектами упаковки, причем в этих случаях величина уширения пропорциональна $\sec \theta$. Уширение, обусловленное микродеформациями и хаотически распределенными дислокациями, пропорционально $\tan \theta$. При рассеянии рентгеновского излучения поликристаллами в качестве общего метода анализа размера кристаллитов и распределения искажений в них обычно применяют гармонический анализ формы дифракционных линий, предложенный авторами [16] и развитый в [17,18].

В нестехиометрических соединениях MX_y , которые стали интенсивно изучаться только в последние десятилетия, возможна еще одна причина для возникновения уширения — негомогенность, т. е. неоднородность состава соединения по объему образца. Влияние малой неоднородности твердых растворов, обусловленной примесями атомами с концентрацией $c \leq 0.01$, на рассеяние рентгеновского излучения рассмотрено в [19], однако рентгеновские эффекты, связанные с негомогенностью фаз, содержащих от 1 до 30–50 at.% дефектов, никогда не обсуждались.

Представим поликристалл как совокупность кристаллитов с разными составами y и размерами, превышающими несколько сотен нанометров. Причем кристаллиты размещены в пространстве хаотичным неупорядоченным образом. В этом случае к уширению отражений приводит эффект, обусловленный флуктуациями числа дефектов в разных кристаллитах. Вследствие этих флуктуаций средние деформации и сдвиги максимумов идеальных отражений при введении в кристалл дефектов будут разными для разных кристаллитов. Поскольку отражения от разных кристаллитов сливаются, то результирующее распределение интенсивности в окрестностях узлов обратной решетки оказывается уширенным.

Рассмотрим в качестве примера нестехиометрический карбид MC_{y_0} с базисной структурой $B1$. Если распределение концентрации углерода, y , по карбиду описывается нормальным распределением Гаусса

$$g(y) = [1/(\Delta y \sqrt{2\pi})] \exp[-(y - y_0)/(2\Delta y^2)], \quad (1)$$

где y_0 — относительное содержание углерода в карбиде и Δy — полуширина функции распределения $g(y)$, то в этом случае состав карбида MC_{y_0} задан с точностью $y = y_0 \pm \Delta y$ и величина Δy есть степень негомогенности карбида. При этом выполняются обычные условия нормировки $\int_{-\infty}^{\infty} g(y) dy = 1$ и $\int_{-\infty}^{\infty} yg(y) dy = y_0$. Перейдем от распределения по y к распределению по углу дифракции θ , используя уравнение Вульфа–Брэгга, записанное для дифракционных отражений первого порядка в виде $\theta_0 = \arcsin \left[\frac{\lambda}{2d_{hkl}(y)} \right] = \arcsin \left(\frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a_{B1}(y)} \right)$ (d_{hkl} — межплоскостное расстояние для отражения (hkl) с углом дифракции θ_0 ; $a_{B1}(y)$ — зависимость периода решетки от состава карбида MC_y ; λ — длина волны дифрагирующего излучения). Тогда распределение (1) примет вид

$$g(\theta) = (1/\Delta y \sqrt{2\pi}) \exp[-(\theta - \theta_0)^2/(2\theta_y^2)], \quad (2)$$

где $\theta_y = \frac{a'_{B1}(y)|_{y=y_0}}{K(\theta_0)} \Delta y$ и $K(\theta_y) = \frac{\pi \lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{360} \frac{\cos \theta_0}{\sin^2 \theta_0}$. Экспериментальная интенсивность дифракционного отражения $I(\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} R(\theta' - \theta) g(\theta') d\theta'$ является сверткой функции распределения $g(\theta)$ и функции разрешения прибора $R(\theta) = (1/\theta_R \sqrt{2\pi}) \exp[-(\theta - \theta_0)^2/(2\theta_R^2)]$

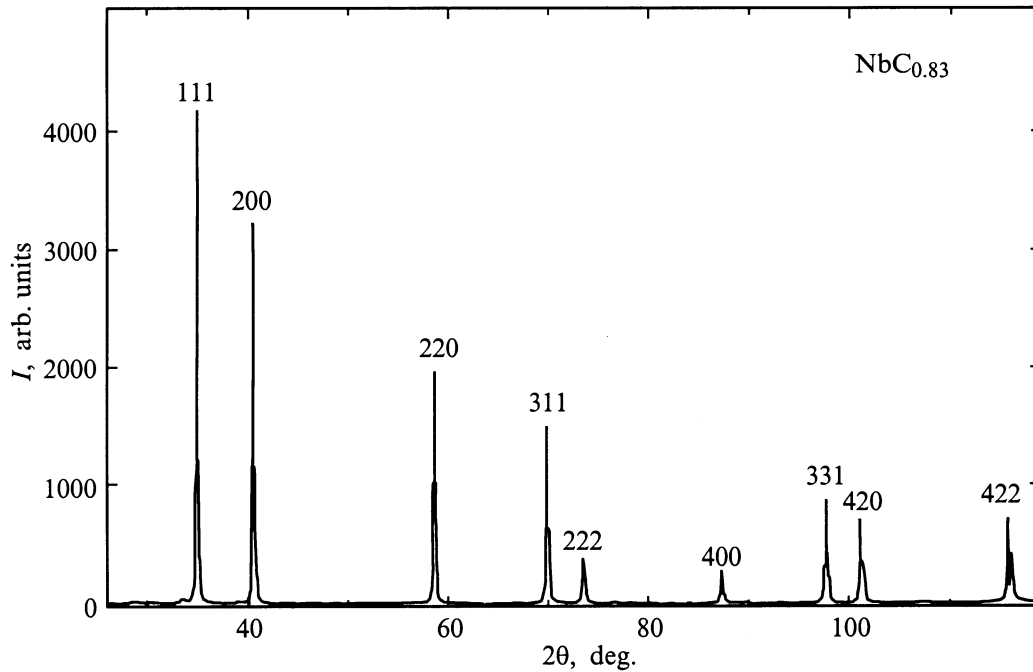


Рис. 2. Рентгеновский дифракционный спектр неупорядоченного нестехиометрического карбида ниобия $\text{NbC}_{0.83}$.

и имеет вид

$$I(\theta) = \left[1 / \sqrt{2\pi(\theta_R^2 + \theta_y^2)} \right] \times \exp \left\{ -(\theta - \theta_0)^2 / [2(\theta_R^2 + \theta_y^2)] \right\}. \quad (3)$$

Из (3) ясно, что полуширину θ_{exp} экспериментальной функции можно найти из уравнения

$$\theta_{\text{exp}}^2 = \theta_R^2 + \theta_y^2 = \theta_R^2 + \left[\frac{a'_{B1}(y)|_{y=y_0}}{K(\theta_0)} \Delta y \right]^2, \quad (4)$$

а уширение $\beta = \sqrt{\theta_{\text{exp}}^2 - \theta_0^2}$ равно

$$\beta = \frac{a'_{B1}(y)|_{y=y_0}}{K(\theta_0)} \Delta y. \quad (5)$$

С учетом угловой зависимости коэффициента $K(\theta_0)$ из формулы (5) следует, что величина уширения, вызванного негомогенностью Δy , пропорциональна $(\sin^2 \theta) / \cos \theta$. Размерное и деформационное уширение пропорциональны $\sec \theta$ и $\tan \theta$, поэтому благодаря разной угловой зависимости имеется возможность разделить три разных вида уширения.

При отсутствии размерного и деформационного уширения негомогенность Δy можно определить по уширению дифракционных отражений как

$$\Delta y = \frac{K(\theta_0)}{a'_{B1}(y)|_{y=y_0}} \sqrt{\theta_{\text{exp}}^2 - \theta_R^2}. \quad (6)$$

Величину $(1 - \Delta y)$ будем называть степенью гомогенности. Очевидно, чем ближе $(1 - \Delta y)$ к единице, тем более гомогенным является кристалл нестехиометрического соединения. В формулах (4) и (6) полуширина θ_{exp} экспериментальной функции и полуширина θ_R функции разрешения выражены в углах θ . Для распределения Гаусса полуширина θ_R , выраженная в углах θ , связана с полной шириной на половине высоты $\text{FWHM}_R \equiv \Delta(2\theta_R)$ (full width at half maximum), измеренной в углах 2θ , известным соотношением $\theta_R(\theta) = \Delta(2\theta_R) / (2 \cdot 2.35)$. Это соотношение легко получить, интегрируя функцию, описываемую распределением Гаусса.

Для подтверждения сделанных выводов о возможности оценки степени гомогенности нестехиометрических соединений по уширению дифракционных отражений были проведены экспериментальные измерения. В качестве объектов исследования были использованы нестехиометрические карбиды TiC_y , ZrC_y , HfC_y , VC_y , NbC_y и TaC_y , входящие в группу сильно нестехиометрических соединений.

Оценим степень гомогенности неупорядоченного нестехиометрического карбида ниобия $\text{NbC}_{0.83}$, полученного методом твердофазного спекания в вакууме не хуже 0.0013 Па по режиму, показанному на рис. 1. Для синтеза использовали высокочистые порошки газовой сажи МТ-900 с зольностью менее 0.04 wt.% и металлического ниобия. Общее содержание примесей в ниобии было менее 0.1 wt.%: Та — 0.01%, Fe — 0.005%, W — 0.003%, Mo — 0.003%, Si — 0.002%, Ti — 0.001%, Al — 0.002%, Ni — 0.0003%, O — 0.055%, C — 0.016%, N — 0.010%. По данным химического анализа

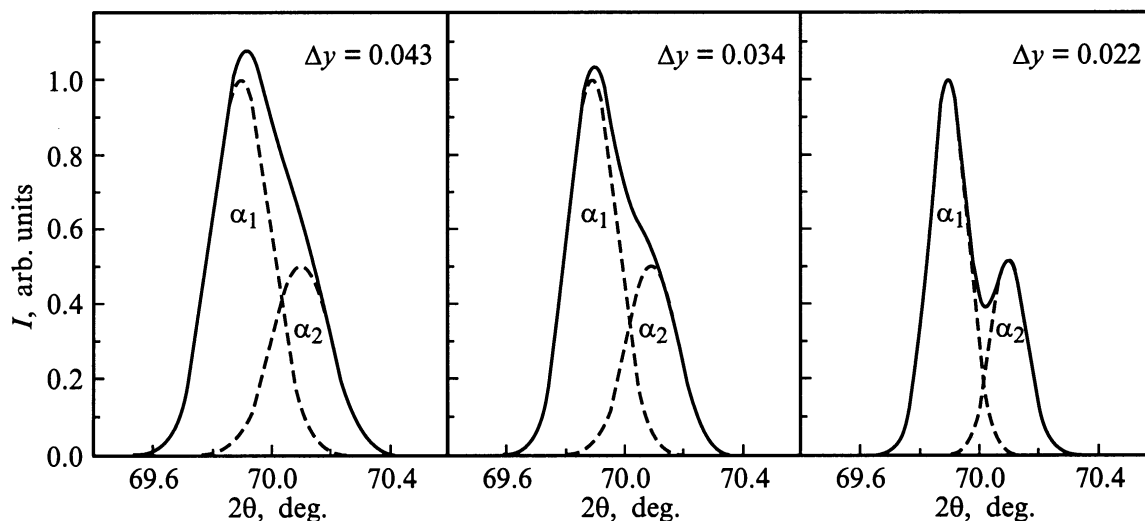


Рис. 3. Расщепление дифракционного отражения (311) на дублеты α_1 и α_2 в зависимости от степени гомогенности Δy нестехиометрического карбида $\text{NbC}_{0.83}$ (меньшая величина Δy соответствует более гомогенному карбиду).

синтезированный карбид ниобия имел состав $\text{NbC}_{0.83}$ и содержал 90.20 wt.% Nb, 9.72 wt.% C, 0.05 wt.% O и 0.01 wt.% N; свободный углерод не обнаружен. Микроскопическое исследование показало, что размер зерен в объемных образцах неупорядоченного карбида NbC_y составляет от 1–2 μm при $y \approx 1.0$ до 10–15 μm при $y \leq 0.70$, поэтому размерное уширение дифракционных отражений отсутствует. Для снятия напряжений образцы были дополнительно отожжены при температуре 800 К. Структурная аттестация методом порошка на рентгеновских автодифрактометрах Siemens D-500 и STADI-P (STOE) свидетельствует о высокой степени гомогенности синтезируемых карбидов: расщепление $\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$ -дублетов наблюдается уже для линий в малых углах 2θ , с небольшими индексами Миллера. На рис. 2 показан рентгеновский дифракционный спектр неупорядоченного нестехиометрического карбида ниобия $\text{NbC}_{0.83}$, для которого расщепление дублетов начинается уже с линии (311), что свидетельствует о высокой степени гомогенности карбида (дифракционный спектр снят в CuK_{α} -излучении на автодифрактометре Siemens D-500 с геометрией съемки по Брэггу–Бретано). Полуширину θ_R функции разрешения прибора определяли в специальных экспериментах на монокристалле гексагонального карбида кремния 6H-SiC и на стехиометрическом карбиде вольфрама WC. Для изучения CuK_{α_1} и угла дифракции $\theta = 35^\circ$ полуширина $\theta_R = 0.0301^\circ$. Используя зависимость периода решетки $a_{B1}(y)$ от состава неупорядоченного карбида NbC_y [4], получим $a'_{B1}(y)|_{y=0.83} = 0.01655 \text{ nm}$. Для первого расщепления дублета (311) в случае CuK_{α_1} -излучения экспериментальная ширина на половине высоты $\Delta(2\theta_{\text{exp}})$ равна 0.15° , поэтому измеренная в углах θ экспериментальная полуширина $\theta_{\text{exp}}(\theta) = \Delta(2\theta_{\text{exp}})/(2 \cdot 2.35)$ отражения (311) $_{\alpha_1}$ равна

0.0319° (заметим, что полуширина, измеренная в углах 2θ , равна $\theta_{\text{exp}}(2\theta) = \Delta(2\theta_{\text{exp}})/2.35$). Для отражения (311) $_{\alpha_1}$ с углом дифракции $\theta_0 = 35^\circ$ коэффициент $K(\theta_0) = 0.636 \text{ nm/rad}$ (0.0111 nm/deg). С учетом значений $K(\theta_0)$, $a'_{B1}(y)|_{y=0.83}$, θ_{exp} и θ_R негомогенность Δy , найденная по уширению отражения (311) $_{\alpha_1}$, равна 0.007, т. е. степень гомогенности синтезированного нестехиометрического карбида $\text{NbC}_{0.83}$ составляет 0.993 и близка к единице. Оценки, выполненные по другим отражениям, дают ту же величину степени гомогенности $(1 - \Delta y) = 0.993$ карбида ниобия $\text{NbC}_{0.83}$. Другими методами получить нестехиометрические карбиды MC_y с такой малой негомогенностью невозможно; оценки показывают, что для карбидов, полученных методами карботермического восстановления или самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, величина Δy составляет от 0.015 до 0.02 и даже больше.

Таким образом, применение показанных режимов (рис. 1) позволяет получать высокочистые гомогенные карбиды TiC_y , ZrC_y , HfC_y , VC_y , NbC_y , TaC_y в виде объемных образцов и порошков с заданным содержанием углерода y с точностью не хуже ± 0.005 – 0.007 . Порошки нестехиометрических карбидов имеют узкое распределение частиц по размерам: гранулометрический анализ показывает, что 80% всех частиц имеют размер 2–3 μm . Размер зерен в объемных образцах неупорядоченных нестехиометрических карбидов MC_y составляет от 1–2 μm при $y \approx 1.0$ до 10–20 μm при $y \leq 0.70$.

В рентгеновском эксперименте с использованием $\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$ -излучения свидетельством гомогенности нестехиометрического соединения служит расщепление дифракционных отражений. Расщепление линий α_1 и α_2 наблюдается, если расстояние $\Delta(2\theta(\alpha_1, \alpha_2))$ между дублетами α_1 и α_2 больше, чем удвоенная по-

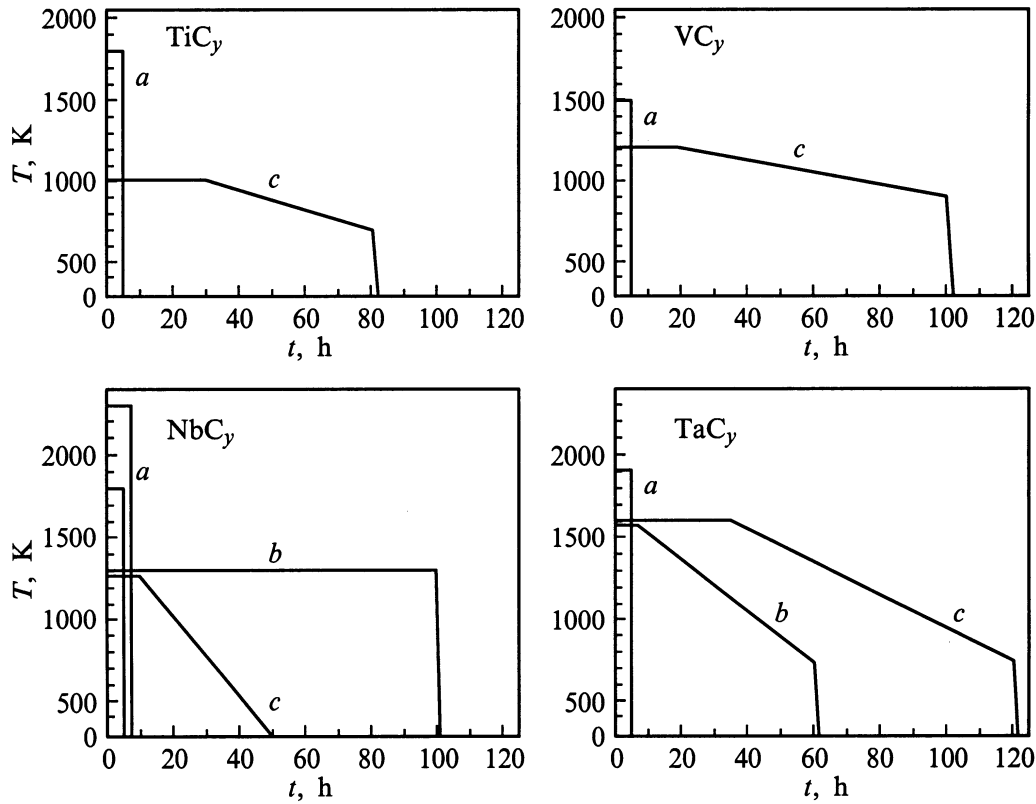


Рис. 4. Режимы термообработки, используемые для получения карбидов титана TiC_y , ванадия VC_y , ниобия NbC_y и тантала TaC_y , в неупорядоченном и упорядоченном состояниях. *a* — закалка для получения неупорядоченных карбидов; *b, c* — отжиг для получения нестехиометрических карбидов в состояниях с разной степенью дальнего порядка.

луширина экспериментальной функции (рис. 3), т.е. $\Delta(2\theta(\alpha_1, \alpha_2)) \geq 2\theta_{\text{exp}}(2\theta) = \Delta(2\theta_{\text{exp}})/1.175$, откуда

$$\Delta(2\theta_{\text{exp}}) \leq 1.175\Delta(2\theta(\alpha_1, \alpha_2)). \quad (7)$$

С учетом (4) и того, что $\theta_{\text{exp}} = \Delta(2\theta_{\text{exp}})/4.7$ и $\theta_R = \Delta(2\theta_R)/4.7$, неравенство (7) можно представить как условие расщепления дублетов на рентгенограмме в виде

$$\left[\Delta(2\theta_R) \right]^2 + \left[4.7 \cdot \frac{a'_{B1}(y)|_{y=y_0}}{K(\theta_0)} \Delta y \right]^2 \leq \left[1.175\Delta(2\theta(\alpha_1, \alpha_2)) \right]^2. \quad (8)$$

Неравенство (8) позволяет оценить негомогенность Δy соединения MX_y по расстоянию $\Delta(2\theta(\alpha_1, \alpha_2))$ между дублетами α_1 и α_2 первого расщепленного отражения.

Для получения нестехиометрических карбидов в упорядоченном и неупорядоченном состояниях используются специальные режимы термообработки (рис. 4). Режим *a*, представляющий собой закалку от температуры 1850–2300 до 300 K со скоростью 2000 K/min, применяется для достижения неупорядоченного состояния, метастабильного при комнатной температуре. Режимы *b*

и *c* используются для получения равновесного упорядоченного состояния с дальним порядком в расположении атомов углерода и структурных вакансий. Эти режимы представляют собой длительный (до 100 часов) отжиг с медленным понижением температуры от 1000–1600 K (в зависимости от сорта металлических атомов в карбиде) до 600–800 K. Скорость охлаждения составляет 0.05–0.20 K/min. Режим *c*, отличающийся меньшей скоростью охлаждения, позволяет получать нестехиометрические карбиды с большей величиной параметра дальнего порядка, чем режим *b*.

Экспериментальные исследования показали, что использование режимов отжига позволяет получить карбиды $TiC_{0.50} - TiC_{0.58}$, упорядоченные по типу Ti_2C с параметром дальнего порядка $\eta = 0.74$ [20]; карбиды $VC_{0.79}$ и $VC_{0.83}$, упорядоченные по типу V_6C_5 с параметром дальнего порядка ~ 0.80 [21], и карбид $VC_{0.87}$, упорядоченный по типу V_8C_7 с параметром дальнего порядка ~ 0.96 [12,21]; карбиды $NbC_{0.83}$ и $TaC_{0.83}$, упорядоченные по типу M_6C_5 с параметрами дальнего порядка ~ 0.85 [4] и ~ 0.65 [22] соответственно. Анализ дифракционных рентгеновских структурных и сверхструктурных отражений упорядоченных карбидов позволил определить степень гомогенности упорядоченных фаз и убедиться в отсутствии в образцах неупорядоченной фазы.

Таким образом, показано, что негомогенность нестехиометрических соединений приводит к уширению дифракционных отражений. Анализ уширения позволяет оценить и определить степень гомогенности и с использованием этого количественного показателя дает возможность контролировать и оптимизировать условия для получения сильно нестехиометрических карбидов с высокой степенью гомогенности. Степень гомогенности является полезным параметром для характеристики карбидов в упорядоченном состоянии, поскольку позволяет отличать негомогенность образцов от их двухфазности. Количественный показатель степени гомогенности применим ко всем веществам, обладающим нестехиометрией, и к твердым растворам замещения (сплавам).

Список литературы

- [1] J.S. Anderson. In: Problems of Nonstoichiometry / Ed. by A. Rabenau. North Holland, Amsterdam (1970). P. 15.
- [2] Проблемы нестехиометрии / Под ред. А. Рабенау. Металлургия, М. (1975). 304 с.
- [3] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. Наука, М. (1988). 308 с.
- [4] А.А. Ремпель. УФН **166**, 1, 33 (1996).
- [5] A.I. Gusev. Phys. Stat. Sol. (b) **163**, 1, 17 (1991).
- [6] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Stat. Sol. (a) **135**, 1, 15 (1993).
- [7] C.H. de Novion, B. Beunec, T. Priem, N. Lorenzelli, A. Finel. In: The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides / Ed. by R. Freer. Kluwer Acad Publ., Netherlands (1990). P. 329.
- [8] Н.Н. Сирота. Физико-химическая природа фаз переменного состава. Наука и техника, Минск (1970). 318 с.
- [9] Р. Коллонг. Нестехиометрия. Мир, М. (1974). 288 с.
- [10] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Stat. Sol. (a) **163**, 2, 273 (1997).
- [11] T. Lundström, M.M. Korsukova, V.N. Gurin. Prog. Crystal Growth and Charact. **16**, 1, 143 (1988).
- [12] А.А. Ремпель. А.И. Гусев. Письма в ЖЭТФ **69**, 6, 472 (1999).
- [13] L.-M. Berger, M. Hermann, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Offenlegungsschrift DE 198 07 589 A1. Int. Cl.⁶: C 01 B 31/30 (C 04 B 35/36). Bundesrepublik Deutschland: Deutsches Patentamt (1998).
- [14] А.И. Гусев. ТВТ **29**, 4, 595 (1991).
- [15] М.А. Кривоглаз. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. Наука, М. (1967). С. 120.
- [16] B. Warren, V. Averbach. J. Appl. Phys. **21**, 3, 595 (1950); **23**, 2, 497 (1952); **23**, 6, 1059 (1952).
- [17] B. Warren. Progr. Metal. Phys. **8**, 1, 147 (1959).
- [18] Д.М. Васильев, Б.И. Смирнов. УФН **73**, 4, 503 (1961).
- [19] М.А. Кривоглаз. ФММ **12**, 4, 465 (1961).
- [20] Л.В. Зуева, А.И. Гусев. ФТТ **41**, 7, 1134 (1999).
- [21] V.N. Lipatnikov, A.I. Gusev, P. Etmayer, W. Lengauer. J. Phys.: Condens. Matter. **11**, 1, 163 (1999).
- [22] A.I. Gusev, A.A. Rempel, V.N. Lipatnikov. J. Phys.: Condens. Matter **8**, 43, 8277 (1996).