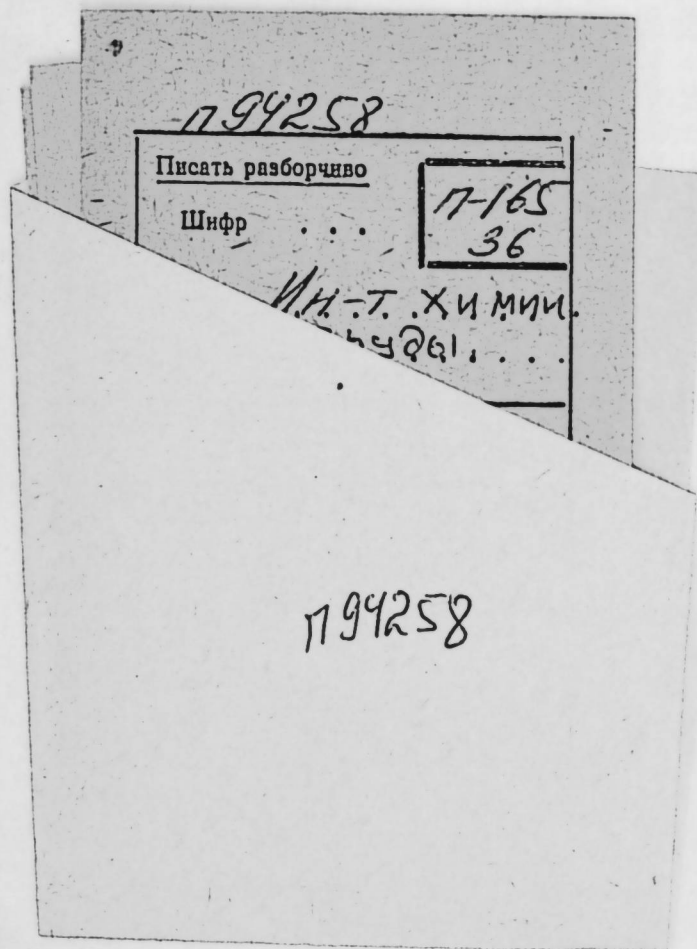


В  
ВОПРОСЫ  
ХИМИИ  
ТВЕРДОГО  
ТЕЛА

---

СВЕРДЛОВСК • 1978

# ВОПРОСЫ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА



СВЕРДЛОВСК

Вопросы химии твердого тела. Сб. статей. Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

Сборник составлен из тематически обобщающих работ в области химии твердого тела, выполненных ведущими коллективами научных работников Урала.

Материал отражает состояние исследований теории и практики синтеза материалов для новой техники. Особое внимание уделено вопросам кристаллохимии и термодинамики бездефектных и дефектных твердых растворов, исследованиям по статистической термодинамике и теории процессов переноса в кристаллах. Ряд статей посвящен кинетике, механизму твердофазного синтеза окисных соединений на основе редких элементов третьей—шестой групп и моделированию реакционных зон. Обсуждены вопросы разупорядочения, кинетики твердофазных взаимодействий в зависимости от парциального давления кислорода. Проведен анализ механизма реакционной диффузии. Рассмотрены результаты исследования физико-химических свойств твердых окисных электролитов и вопросы их практического применения, а также окисных систем с повышенной электронной проводимостью, спектральными характеристиками и другими свойствами.

Сборник предназначен для широкого круга специалистов, работающих в области теории и практики окисных соединений, а также для работников промышленности и преподавательского состава вузов.



Ответственные редакторы  
Г. П. Швейкин, Р. Н. Плетнев.

© УНЦ АН СССР, 1978. В 20503—848 9—1978  
055(02)7

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Большое и самостоятельное значение в химической науке приобретает ее относительно молодой раздел, изучающий твердое состояние. В литературе он известен под названием «Химия твердого тела» (ХТТ). По оценке ведущих специалистов как в нашей стране, так и за рубежом, это направление становится одним из важнейших и перспективных в мировой науке. Основные задачи ХТТ можно успешно решать на стыке нескольких наук — теоретической и неорганической химии, физики твердого тела, структурной химии и др.

Твердые материалы всегда были основой материального развития человеческого общества. Их роль в создании технической базы коммунизма еще более возрастает. В последнее время обнаружен ряд новых практически важных явлений, возникающих при взаимодействии твердых тел. Твердотельные устройства могут генерировать и детектировать электромагнитную энергию, а также преобразовывать тепло, звук, механическое движение в электричество и наоборот. Для этих целей используют преимущественно классические материалы — металлы или полуметаллы — и очень мало привлекают твердые химические соединения. Однако разнообразие свойств и число возможных сочетаний твердых химических соединений позволяют надеяться на открытие более эффективных материалов на их основе.

Особенность химических соединений — возможность количественного и качественного изменения их состава путем частичного или полного замещения одних атомов другими, присоединения или отделения отдельных атомов или группировок и т. д. При этом меняются физические и химические свойства, что позволяет глубже понять природу химической связи и открывает возможность практического использования новых материалов.

На Урале в области ХТТ в течение длительного времени целенаправленно и продуктивно работает несколько научных организаций.

География исследовательских работ по изучению на Урале свойства твердого тела, по внедрению достижений науки в производство обширна и позволяет говорить об уральской школе химии твердого тела. Остановимся кратко на основных направлениях научно-исследовательских работ, проводимых на Урале в области ХТТ.

Среди теоретических исследований прежде всего нужно отметить работы, выполняемые в УНЦ АН СССР. В лаборатории тугоплавких соединений Института химии исследуются особенности электронной структуры фаз переменного состава — кубических соединений переходных металлов, позволяющие с позиции экранирования Me — Me-связей изучать структурно-дефектные, фазовые и другие свойства в единой электронно-валентной

схеме. В УПИ им. С. М. Кирова ведется обширное изучение связи строения и свойств соединений переходных металлов с элементами III—IV групп периодической системы Д. И. Менделеева.

В Институте электрохимии УНЦ АН СССР теория процессов переноса в ионных кристаллах рассматривается с использованием статистической термодинамики, что позволяет эффективно описывать взаимодействие нестехиометрических соединений с атмосферой сложного состава.

Кристаллохимические и термодинамические исследования твердых растворов переменного состава, проводимые в Институте металлургии УНЦ АН СССР, известны у нас в стране и за рубежом. С помощью квантово-механического подхода, а также современных методов термодинамического расчета бездефектных и дефектных многокомпонентных твердых растворов, в том числе метода кластерных компонентов, интерпретируются зависимости свойств соединений типа шпинелей и других от их состава и дефектности. Работа по термодинамическому исследованию окислов и нитридов переменного состава некоторых переходных элементов проводится в Челябинском политехническом институте.

Необходимо отметить, что теоретические работы неразрывно связаны с проводимыми в этих научных коллективах экспериментальными исследованиями по синтезу, изучению структуры и физико-химических свойств твердых материалов. Так, основной темой нескольких лабораторий Института химии УНЦ АН СССР является разработка научных основ направленного синтеза многокомпонентных твердых систем преимущественно с использованием переходных металлов низших валентностей. Цель подобных работ — получение эффективных веществ с заданными свойствами. Детально исследуются условия проведения высокотемпературных процессов, структура и области гомогенности синтезированных композиций, строятся диаграммы состояний, подробно изучаются магнитные, электрические, каталитические, термодинамические и другие свойства, устанавливается корреляция строения и физико-химических свойств с целью нахождения путей получения материалов, обладающих комплексом ценных экстремальных свойств. При изучении взаимодействия окислов тугоплавких металлов V группы с соединениями элементов I—V групп получены новые сведения по химии указанных элементов и механизму процессов, имеющих теоретическое и прикладное значение. Кроме того, в результате всестороннего исследования физических и химических свойств синтезированных веществ рекомендованы некоторые новые ванадиевые соединения для практического использования, в частности в качестве катализаторов органического синтеза, электродов и люминофоров. Широкий круг теоретических и экспериментальных исследований в области синтеза соединений и фаз

переменного состава редких земель необычной валентности. С помощью разработанных методик получены, например, новые ферромагнитные полупроводники на основе монохалькогенидов европия, обладающие повышенными магнитными характеристиками. Твердые растворы, включающие оксигалогениды редких земель, оказались перспективными рентгенолюминесцентными материалами.

В УПИ им. С. М. Кирова и УрГУ им. А. М. Горького ведутся работы по твердофазному синтезу при повышенных температурах и исследования закономерностей происходящих при этом явлений. Большое внимание уделяется синтезу молибдатов, ниобатов и танталатов двухвалентных металлов с целью оптимизации режимов их получения с привлечением методов термодинамики, кинетики в изо- и неизотермических условиях, комплекса электрофизических и изотопных методов. Данные исследования вносят определенный вклад в общую теорию статистики и динамики твердофазных взаимодействий. Несомненно интересна работа, проводимая в Институте электрохимии УНЦ АН СССР, по созданию и исследованию новых твердых окисных электролитов и возможности их практического применения.

Выше отмечалось, что исследования по химии твердого тела предполагают нахождение условий синтеза материалов с заданными физико-механическими свойствами. И в этом уральскими учеными достигнуты определенные успехи. В лаборатории тугоплавких соединений Института химии УНЦ создан композиционный материал на основе карбонитрида титана, относящийся к классу керметов, изделия из которого по своим свойствам превосходят аналогичные вольфрамсодержащие детали. Его внедрение в народное хозяйство страны дает большой экономический эффект. В направлении создания новых композиционных материалов успешно работают также ученые Пермского политехнического института. Путем искусственного введения в металлическую матрицу тонкодисперсных тугоплавких соединений они создали дисперсноупрочненные материалы, обладающие ценными для промышленности свойствами.

В Институте металлургии УНЦ АН СССР и в Пермском политехническом институте изучаются причины потерь ванадия при извлечении его из промышленных ванадийсодержащих конверторных шлаков. Проводимые исследования позволяют давать ценные рекомендации металлургической промышленности и разрабатывать более экономичные технологические схемы.

Большое практическое значение имеют исследования по совершенствованию технологии и разработке новых путей получения и обработки материалов. Не останавливаясь на всех работах этого плана, проводимых на Урале, следует отметить плодотворные усилия коллектива Восточного института огнеупоров по получению окислов заданного химического, фазового гранулометрического состава и кристаллической структуры

путем целенаправленного использования технологических приемов первичной химической переработки минерального сырья. Использование последних резко упрощает технологию керамического производства, повышает качество и стабильность свойств продукции. Исследования физико-химических свойств керамических материалов проводят сотрудники кафедры общей химии Свердловского института народного хозяйства.

Технологию получения специальных материалов — жаропрочных, полирующих, связующих и т. д., необходимых многим видам новой техники, разрабатывает Уральский научно-исследовательский химический институт. Здесь созданы технологические схемы и организован выпуск опытных партий хроматов магния, кальция, хромита магния, полирующих составов на основе окисей хрома и алюминия, кристаллического бора, фосфатных связующих для жаропрочных бетонов и т. д.

Говоря об организациях на Урале, занимающихся ХТТ, нельзя не отметить Уральский завод химреактивов, Пышминский опытный завод, Кировградский завод твердых сплавов, завод огнеупоров и хромпиковый завод в г. Первоуральске и др.

В 1974 г. в г. Свердловске проходила Выездная сессия Научного совета АН СССР по неорганической химии, посвященная химии твердого тела, а в 1975 г. в Первоуральске состоялось I Всесоюзное совещание по химии твердого тела. Эти мероприятия закрепили формирование нового научного направления, в котором уральская школа — одна из ведущих в СССР.

*Академик В. И. Спицын*

*В. А. ГУБАНОВ, Э. Э. КУРМАЕВ, А. К. ЧИРКОВ*

### **ПРИМЕНЕНИЕ КЛАСТЕРНЫХ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ К ИССЛЕДОВАНИЮ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ РЯДА СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ И ТИТАНА В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ**

Исследование электронного строения и химической связи в соединениях  $3d$ -элементов в твердом теле — одна из наиболее сложных и интересных задач современной физики и химии твердого тела. Определяемые экспериментально параметры, как правило, не имеют непосредственной связи с характеристиками электронной структуры соединения. Поэтому необходимым элементом подобных исследований являются теоретические расчеты, позволяющие установить особенности электронного строения и дать обоснованную интерпретацию результатов эксперимента. Поскольку существующие в настоящее время неэмпирические методы квантовой химии чрезвычайно трудоемки, требуют больших затрат времени ЭВМ и, вследствие этого, не применимы к изучению реальных представляющих практический интерес объектов, то наиболее привлекательными для изучения электронной структуры и свойств оказываются полуэмпирические методы квантовой химии.

В исследовании электронной структуры, электрических и магнитных взаимодействий в твердом теле успешно применяются кластерные методы молекулярных орбиталей (МО), основанные на рассмотрении лишь атома металла и его ближайшего окружения. Сравнительно небольшое число электронов и взаимодействующих центров, рассматриваемых в кластерных подходах, позволяет осуществить детальный учет эффектов химического связывания (перекрытие, ковалентность и др., в том числе и эффектов корреляции) и получить подробную информацию об особенностях электронного распределения, зарядах и электронных конфигурациях атомов, и о других локальных параметрах электронной структуры соединений.

В настоящей работе кластерные методы МО применены для изучения электронного строения и интерпретации рентгеновских эмиссионных, рентгеноэлектронных и оптических спектров кар-

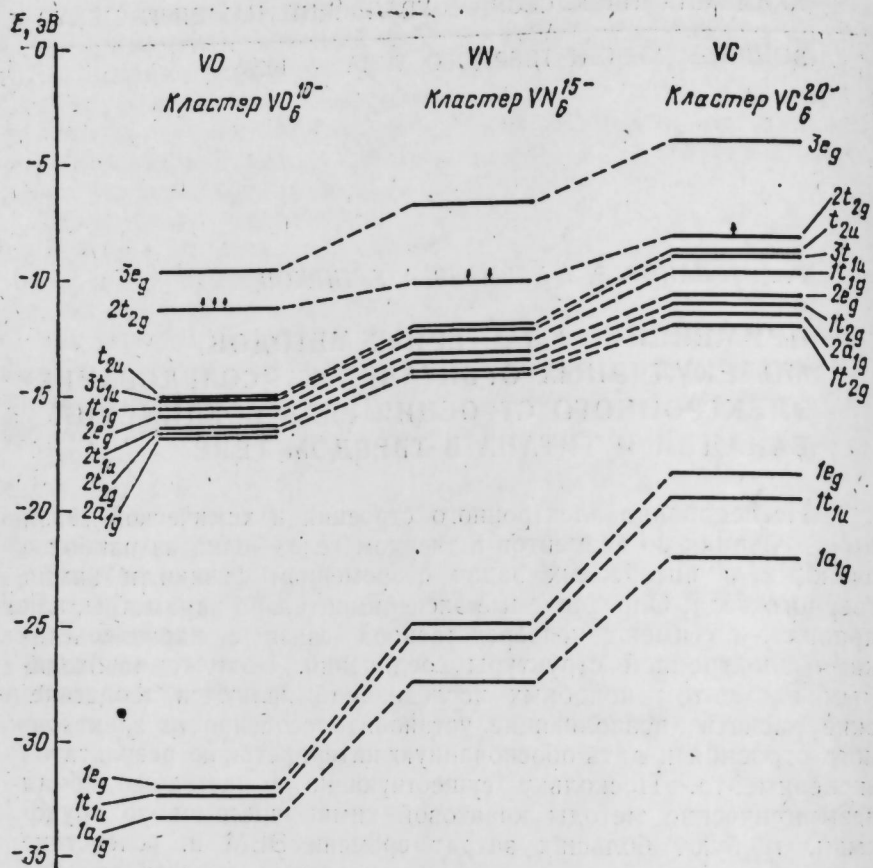


Рис. 1. Рассчитанные схемы молекулярных орбиталей кластеров  $VO_6^{10-}$ ,  $VN_6^{15-}$ ,  $VC_6^{20-}$ .

бидов, нитридов и оксидов титана и ванадия, а также ряда ванадатов. Расчеты электронной структуры кластеров в указанных соединениях выполнены полуэмпирическими методами квантовой химии: методом Малликена — Вольфсберга — Гельмгольца с самосогласованием по зарядам и конфигурациям и методом ССП МО ЛКАО в приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием. Расчеты оптических спектров выполнены с учетом конфигурационного взаимодействия однократно возбужденных синглетных и триплетных конфигураций (учитывалось до 70 конфигураций).

Известно [1], что соединения VC, VN, VO имеют кристаллическую решетку типа NaCl с периодом, соответственно, 4, 166; 4, 139 и 4,093Å. Отсюда, рассчитываемый кластер включает

атом ванадия в правильном октаэдрическом окружении шести атомов неметалла. Поскольку эмиссионные переходы, включающие орбиты внутренних оболочек атомов, в достаточной степени локализованы, то для описания рентгеновских спектров эмиссии соединений рассмотрение такого кластера будет достаточным (см. далее). Методом МВГ [2, 3] с самосогласованием по зарядам и конфигурациям были выполнены квантовохимические расчеты кластеров  $VO_6^{10-}$ ,  $VN_6^{15-}$ ,  $VC_6^{20-}$ . Базис атомных орбиталей (АО) включал 4s-, 4p-, 3d- орбиты ванадия, 2s и 2p АО лигандов. Волновые функции: 4s и 4p АО Ричардсона [4, 5], 3d АО многоэкспоненциальные функции из [6].

Рассчитанные молекулярные орбитали кластеров приведены на рис. 1. Верхними заполненными орбиталями всех кластеров являются  $2t_{2g}$  орбитали, состоящие в основном из 3d АО металла; в оксиде ванадия эта орбиталь содержит три неспаренных электрона, в нитриде — два; в карбиде ванадия  $2t_{2g}$  МО занята одним неспаренным электроном,  $3e_g$  МО (а также  $4t_{1u}$  и  $3a_{1g}$ , не показанные на рис. 1) свободны, остальные МО полностью заняты. Характерно, что, несмотря на значительный сдвиг систем МО при переходе от VO к VC, порядок молекулярных орбит, за исключением близких по энергии  $2a_{1g}$  и  $1t_{2g}$  МО, остается неизменным. Энергетические же расщепления между соответствующими орбиталями заметно меняются. Сравнительно малые интервалы между МО, включающими 2p, 4s, 3d АО в случае-оксида ванадия, резко увеличивается при переходе к VC с одновременным сдвигом всей системы уровней. Следствием этого является наблюдаемое в эксперименте [7] (и найденное в расчетах зонной структуры) смещение 3d-, 4s- и 2p- полос в сторону высоких энергий. В равной мере это относится и к 2s- полосе, представленной в наших расчетах  $1a_{1g}$ ,  $1t_{1u}$  и  $1e_g$  МО. Из рис. 1 следует, что мало перекрещивающиеся 3d- и 2p- полосы (представленные соответственно  $t_{2g}$ ,  $e_g$  и  $t_{1g}$ ,  $t_{1u}$  и другими МО) в нитриде ванадия перекрыты значительно сильнее и в карбиде практически наложены одна на другую. Форма каждой полосы может быть аппроксимирована соответствующим «размытием» молекулярных орбиталей. Итак, полученные здесь результаты квантовохимических расчетов кластеров дают информацию о структуре энергетических полос соединений того же порядка, что и несомненно более трудоемкие зонные расчеты.

Заполненные молекулярные орбитали могут быть непосредственно сопоставлены с рентгеновскими эмиссионными спектрами соединений и эмпирическими схемами МО, последние можно получать при разложении экспериментальных спектров на отдельные компоненты. Разности энергий МО дают расстояния между соответствующими полосами спектров; интенсивности эмиссионных полос пропорциональны квадратам коэффициентов разложения МО по атомным орбитам. Сравнение результатов расчета с экспериментом для VO показывает (рис. 2), что как

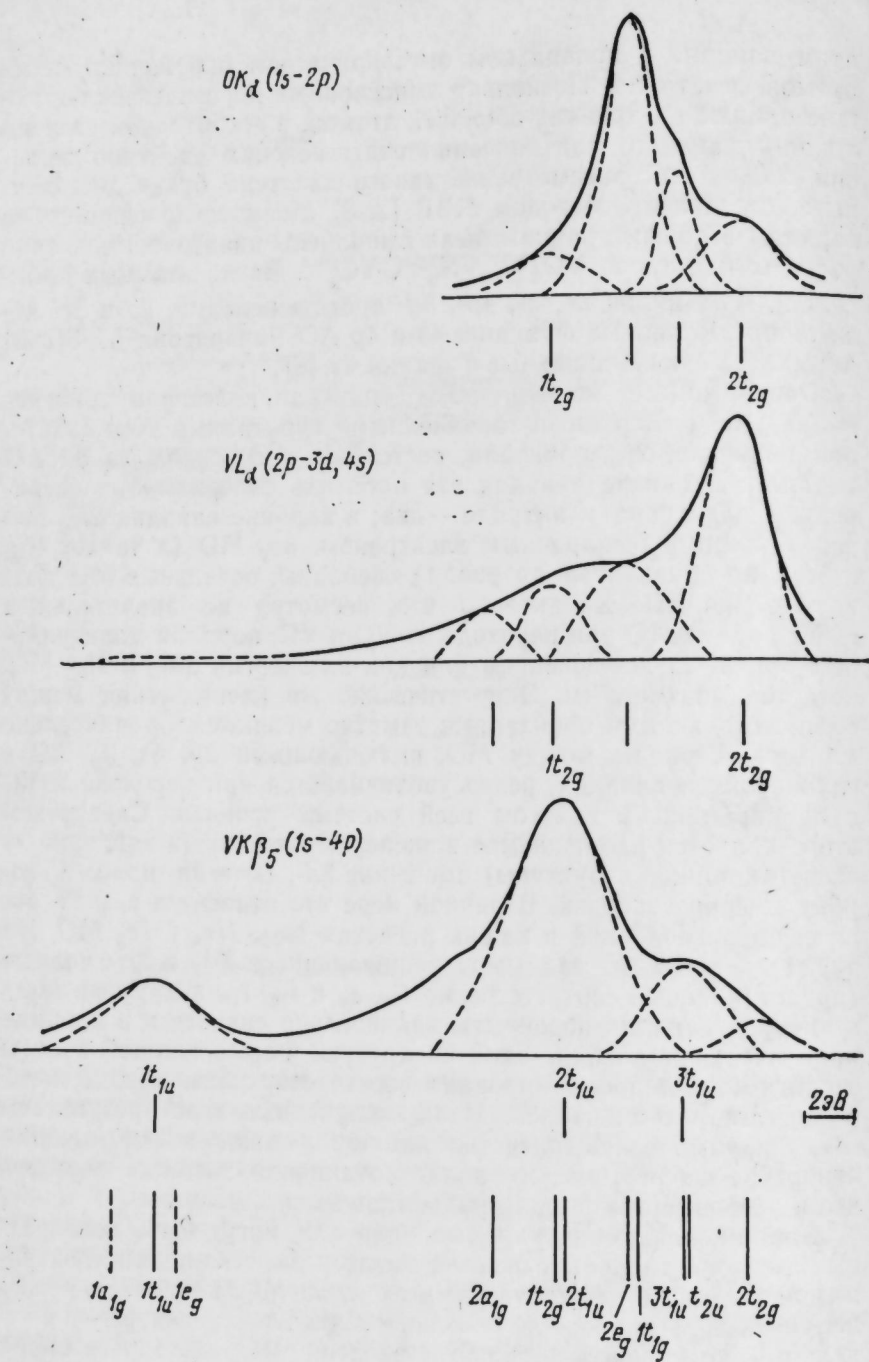


Рис. 2, А, а.

Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные спектры (А) и расчетные вклады МО в спектры различных серий (Б) для VO (а), VN (б), VC (в).

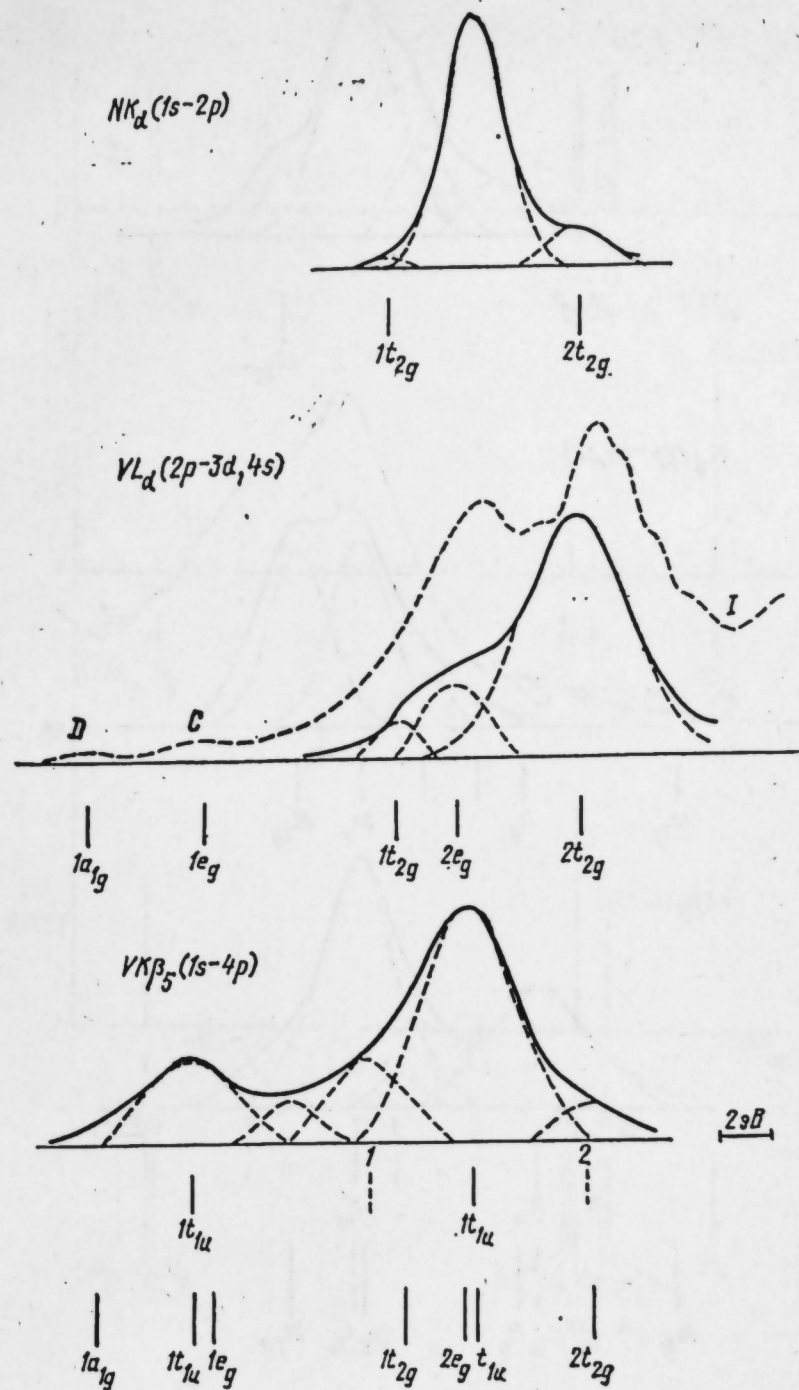


Рис. 2, А, б.

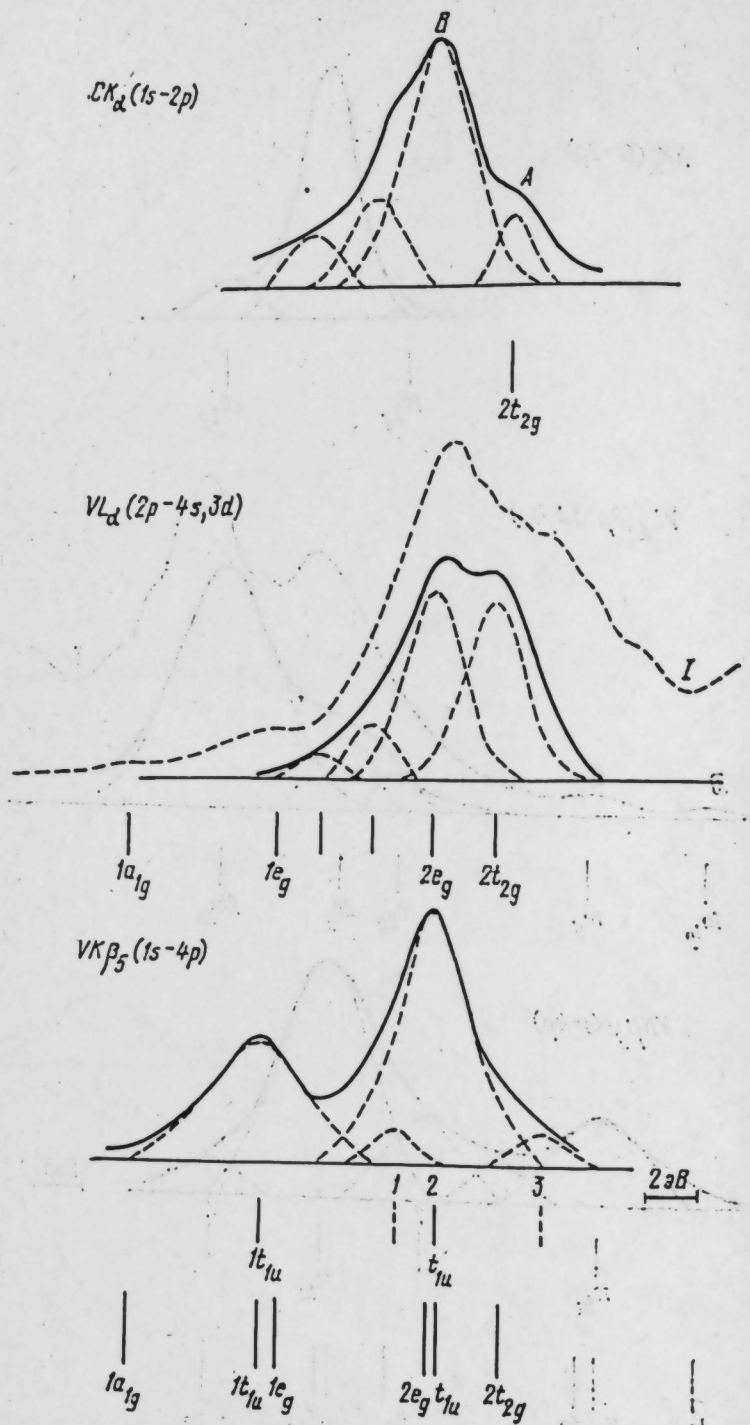


Рис. 2, А, а.

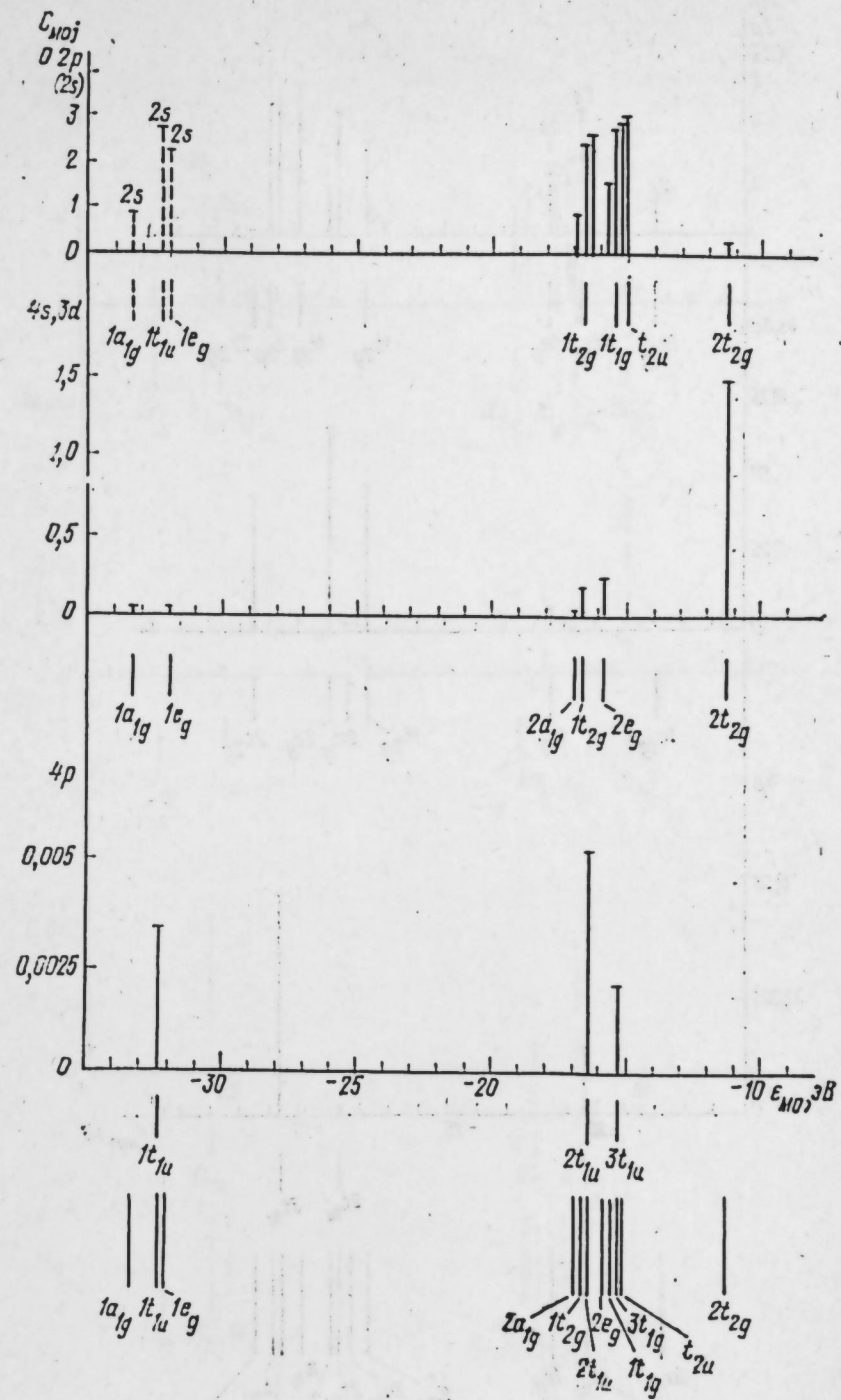


Рис. 2, Б, а.



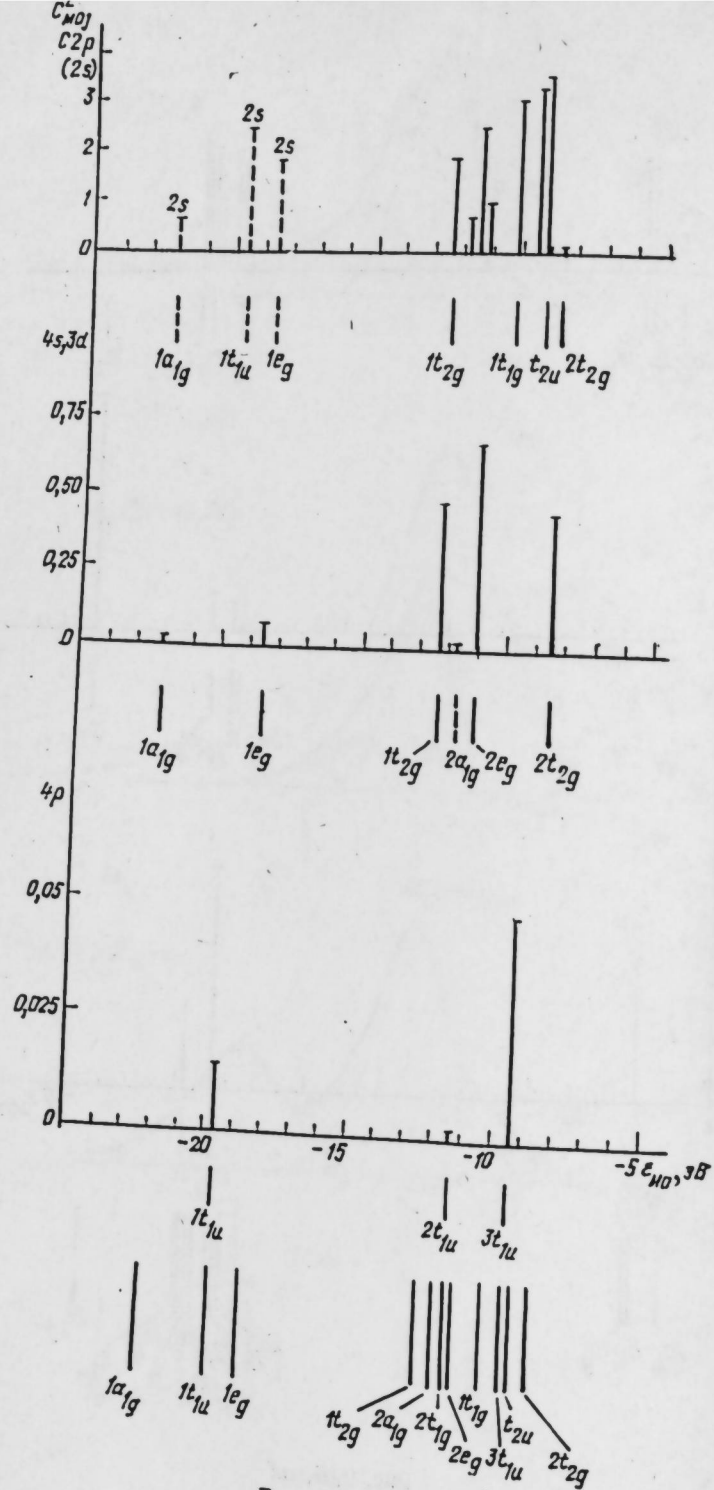


Рис. 2, Б, б.

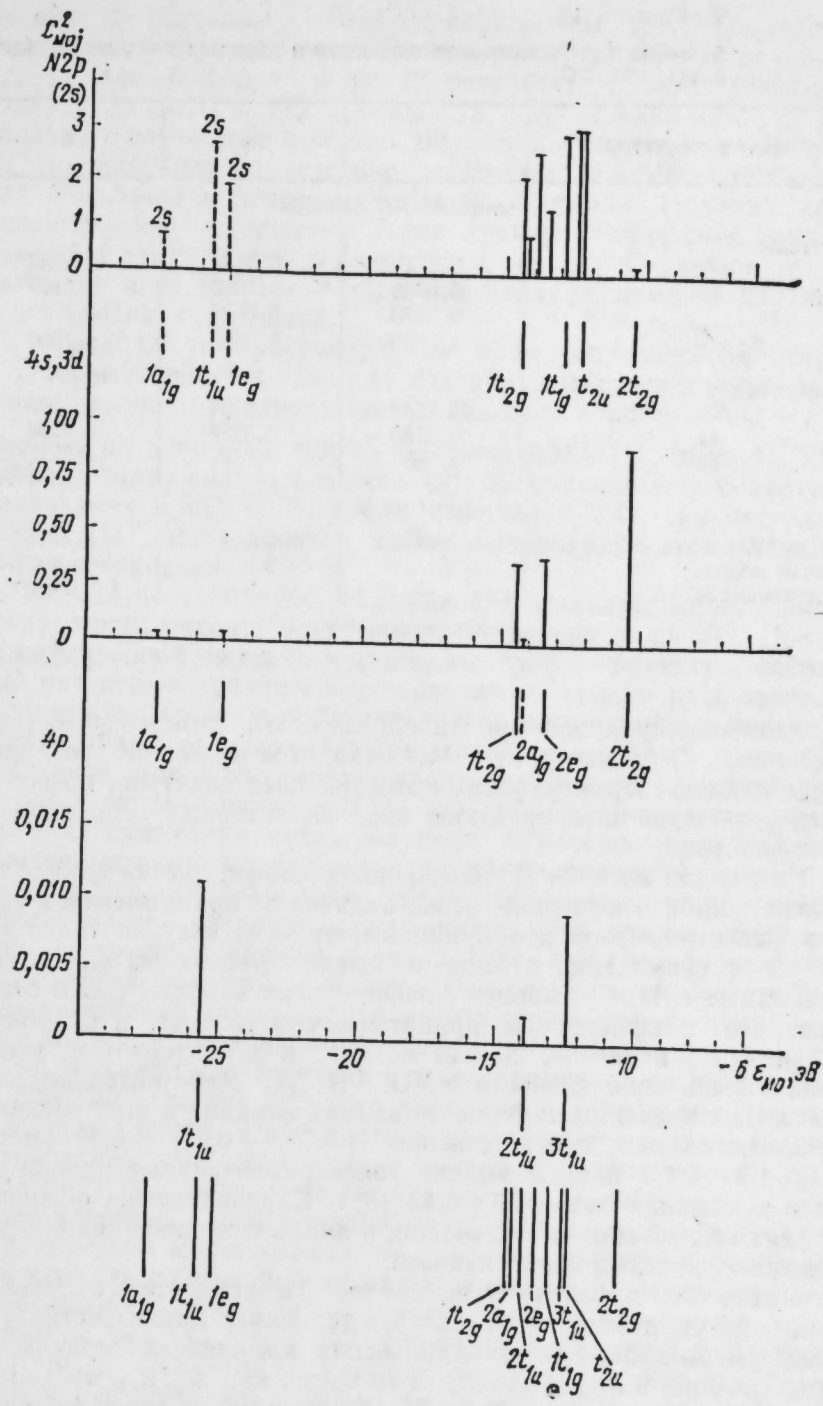


Рис. 2, Б, в.

Таблица 1

Атомные и орбитальные заселенности и заряды на атомах ванадия в VO, VN, VC

Параметр структуры	VO	VN	VC
<i>Заселенность АО ванадия</i>			
Орбиталь:			
4s	0,1549	0,2134	0,1980
4p	0,0730	0,1093	0,1169
$3d_{x^2-y^2, z^2}$	0,3478	0,6096	0,9746
$3d_{xy, yz, xz}$	1,0909	0,8986	0,7005
Конфигурация V:			
4s	0,1542	0,2134	0,1979
4p	0,2189	0,3278	0,3508
3d	3,968	3,9139	4,051
<i>Заряд на V</i>			
Расчет МО	+0,660	+0,544	+0,394
Ионная модель	+2	+3	+4
Эксперимент ЭСХА	—	—	(+0,43)
<i>Заселенность связей</i>			
V-лиганд	0,2079	0,3261	0,3691

порядок молекулярных орбиталей, так и относительные вклады различных атомных орбит в МО находятся в хорошем согласии с данными экспериментальных эмиссионных спектров, позволяя дать разумную интерпретацию всех характерных особенностей этих спектров.

Как видно из табл. 1, электронная конфигурация ванадия в окисле, карбиде и нитриде резко отлична от принимаемой в зонных расчетах: 4p-орбитали принимают заметное участие в химическом связывании атомов и имеют степени заселенности, сравнимые с 4s. Суммарные конфигурации ванадия резко отличаются от конфигураций, приписываемых металлу в подобных соединениях в рамках ионной модели, и характеризуют высокую степень ковалентности в VO, VN, VC. Действительно, рассчитанные величины зарядов на атомах ванадия в этих соединениях составляют, соответственно, +0,66; +0,54; +0,39 вместо +2; +3; +4 в ионной модели (экспериментальные оценки заряда в карбиде ванадия +0,43 [8]). Следовательно, основные эффекты химического связывания в данных соединениях определяются эффектами ковалентности.

Интересно проследить изменение заселенностей отдельных типов 3d-орбиталей в разных соединениях. Как известно [2],  $d_{x^2-y^2}$ - и  $d_{z^2}$ -орбиты в октаэдрических комплексах принимают участие лишь в  $\sigma$ -связывании, в то время как  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  только в  $\pi$ -связывании. В ряду VO, VN, VC химическая связь, обуслов-

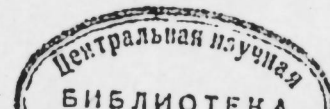
ленная d-орбиталями резко меняется (см. табл. 1): степень  $\pi$ -связывания заметно падает, в то время как  $\sigma$ -связи начинают играть все большую роль. В результате преимущественный  $\pi$ -характер связи в VO переходит в  $\sigma$ -связывание для VC. Поскольку  $\sigma$ -связи, как известно [2], намного прочнее, то система VC должна быть значительно устойчивее, чем VN и тем более VO. Величины заселенностей связей (см. табл. 1) также дают представление о заметно более прочной химической связи в карбидах ванадия, чем в нитридах и оксидах. Очевидно, это отражается и на твердости карбидов ванадия, намного большей, чем в оксидах и нитридах.

В отличие от рассмотренных выше соединений геометрия кластеров в оксидах ванадия, как это следует из данных рентгеноструктурного анализа, различна. Если кластер в VO — правильный октаэдр с длиной V—O-связи 2,04 Å [1], то уже в V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> такой октаэдр сильно искажен [9]. Искажения еще более увеличиваются в VO<sub>2</sub> [10], а для кластера в V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> они настолько велики [11], что непонятно, какова координация атома ванадия в этом соединении.

Исходя из схемы МО искаженного октаэдра, можно достаточно строго описать электронную структуру лишь VO. Применение подобной схемы для других оксидов некорректно, так как МО низкосимметричных кластеров могут сильно расщепляться и содержать атомные орбитали других неприводимых представлений группы октаэдра. Поэтому (с использованием методики, описанной выше) мы провели квантовохимические расчеты кластеров в оксидах ванадия V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Оказалось, что понижение симметрии кластеров ведет к расщеплению МО, выродившихся в правильном октаэдре, которое растет при переходе от VO к VO<sub>2</sub> и далее к V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Это расщепление часто превышает энергетические различия между орбиталями разных типов и в V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> достигает величины порядка 1 эв. Порядок орбиталей в рассматриваемом ряду оксидов почти не меняется. Энергетическое расстояние между орбиталями, содержащими большие примеси 2s- и 2p-состояний, во всех оксидах одинаково и составляет 16 эв. Это значение получено и в экспериментах по ЭСХА [12].

Для V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> расчет МО был выполнен в двух вариантах для кластеров с шести- и пятикратной координацией атома ванадия. Установлено, что отбрасывание далеко расположенного атома кислорода практически не меняет систему молекулярных орбиталей кластера. Следовательно, удаленный атом кислорода оказывает весьма малое влияние на характер химического связывания ванадия с ближайшими пятью соседями и координация ванадия в V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> близка к пятикратной.

Как и для VC, VN и VO, полученные в расчетах кластеров V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> вклады атомных орбит в МО были сопоставлены с рентгеновскими эмиссионными спектрами данных оксидов. Из сравнения теоретических и экспериментальных кривых



1794258

Таблица 2

Атомные и орбитальные заселенности и заряды на атомах ванадия в VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Параметр структуры	VO	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
				А*	Б
Заселенность АО ванадия					
Орбиталь:					
4s	0,1549	0,1772	0,1849	0,1850	0,1784
4p <sub>x</sub>	0,0739	0,0937	0,1064	0,1142	0,1139
y	0,0730	0,0998	0,1111	0,1250	0,1250
z	0,0730	0,926	0,1067	0,1422	0,1609
3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> (σ)	0,3478	0,6735	0,6354	0,7012	0,7189
z <sup>2</sup>	0,3478	0,5840	0,6671	0,7189	0,7196
3d <sub>xz</sub>	1,0909	0,90156	1,2222	0,6820	0,6751
yz (π)	1,0909	0,7116	0,5979	0,7638	0,7554
xу	1,0909	0,9171	0,5688	0,7662	0,7567
Конфигурация V:					
4s	0,154	0,177	0,185	0,185	0,178
4p	0,218	0,286	0,324	0,381	0,403
3d	3,968	8,788	3,691	3,632	3,626
Заряд на V					
Расчет МО	0,66	0,748	0,799	0,801	0,792
Эксперимент	—	—	—	—	(+1,01)
Заселенность связей					
V-лиганд	0,2079	0,2300	0,2832	0,8522	0,858197
	—	0,2475	0,2802	0,0669	—
	—	0,2841	0,2742	0,27469	0,281749
	—	0,3667	0,3869	0,43399	0,453423
	—	0,3355	0,4012	0,43899	0,453434
	—	0,2857	0,5992	0,57056	0,599701

Примечание. Координация: А — 6-кратная, Б — 5-кратная.

следует, что и для других окислов ванадия, отличных от VO, наблюдается весьма удовлетворительная корреляция между энергетическим разделением МО и экстремумов в рентгеновских эмиссионных спектрах. Вклады атомных орбиталей достаточно хорошо соответствуют распределению интенсивностей полос эмиссионных спектров и позволяют дать объяснение особенно их формы. Хорошее согласие с расчетными данными обнаруживают полученные недавно рентгеноэлектронные спектры V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [12].

Рассчитанные орбитальные заселенности (табл. 2) показывают, что, как и в VN, VC, в химической связи в окислах большую роль играют не только 3d- и 4s-, но и 4p-орбиты, которые часто не учитываются в зонных расчетах, хотя заселенности 4p АО заметно превышают заселенности 4s-орбиталей. Из рассчитанных заселенностей связей видно, что, за исключением VO, химические связи в кластерах V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> неэквивалентны. Вычисленные величины зарядов на металле (см. табл. 2) показывают, что этот параметр в ряду окислов возрастает, но далеко не в такой степени, как это принято в теории кристаллического поля. В V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> экспериментальная оценка заряда  $q_V = +1,01$  [8] коррелирует с результатом расчета. Для других окислов экспериментальные оценки заряда на металле отсутствуют.

Таковы некоторые результаты, полученные для карбидов, нитридов и окислов ванадия. Вторая группа рассмотренных нами соединений — карбиды, нитриды и окислы титана. С использованием тех же методов квантовой химии, что и в исследовании соединений ванадия, мы провели расчеты кластеров и для TiC, TiN, TiO.

Приводим энергетические диаграммы МО кластеров в TiC, TiN и TiO (рис. 3). В отличие от аналогичных соединений ванадия, верхней заполненной для TiC является  $t_{2u}$  МО, в кластерах для TiN и TiO орбитали  $t_{2u}$  и ниже заняты полностью,  $2t_{2g}$  МО содержит, соответственно, один и два неспаренных электрона, остальные МО вакантны.

Рассчитанные МО позволяют дать непосредственную интерпретацию всех полос экспериментальных рентгеновских эмиссионных спектров. Сопоставление экспериментальных и расчетных спектров показывает, что форма полос первых и энергетическое разделение отдельных деталей спектров всех серий лучше, чем результаты известных зонных расчетов (методы АПВ, ОПВ, сильной связи), согласуются с результатами выполненных нами расчетов и наглядно подтверждают, что характеристики электронного строения кластеров достаточно хорошо передают особенности электронной структуры и энергетического спектра валентных электронов исследуемых соединений. Это, в свою очередь, позволяет, используя результаты расчетов, проследить изменение электронного строения, эффектов химической связи и зарядовых распределений в ряду TiO, TiN, TiC.

Схемы МО (см. рис. 3) дают полную информацию о спектре валентных электронов, вырождении отдельных уровней, перекрывании характеристических полос. Такие характеристики могут быть непосредственно связаны с параметрами соединения, определяемыми особенностями энергетического спектра (электропроводностью, оптическими характеристиками и др.). Наличие аналогичных расчетных данных для серии VC, VN, VO позволяет выявить и закономерности изменений электронной

Таблица 3

Атомные и орбитальные заселенности и заряды на атомах ванадия в TiO, TiN, TiC

Параметр структуры	TiO	TiN	TiC	T <sub>1</sub> C <sub>10</sub>
<i>Заселенность АО титана</i>				
Орбиталь:				
4s	0,156	0,225	0,251	—
4p	0,031	0,067	0,082	—
3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>, z<sup>2</sup> (σ)</sub>	0,31	0,53	0,85	—
3d <sub>xy, yz, xz (π)</sub>	0,78	0,62	0,44	—
Конфигурация Ti:				
4s	0,157	0,225	0,230	0,261
4p	0,093	0,200	0,245	0,550
3d	2,972	2,930	3,022	3,110
<i>Заряд на Ti</i>				
Расчет MO	0,777	0,642	0,5001	—
Эксперимент	—	+0,63	+0,54	—
<i>Заселенность связей</i>				
Ti-лиганд	0,19	0,32	0,40	0,409
V-лиганд	0,21	0,33	0,37	—
Лиганд — лиганд	0,01	0,02	0,07	—

структуры соединений при замене не только атомов металлоида, но и атомов металла. Приведенная информация (рис. 1, 2; табл. 1, 2) обеспечивает необходимые данные для такого сравнения. Основные эффекты химического связывания в окисле, карбиде и нитриде титана определяются электронами 3d АО, но достаточно существенна роль 4s, а также 4p АО (табл. 3). Характерно, что 3d АО титана в окисле, карбиде и нитриде, как и 3d АО ванадия в VO, VN, VC, заселены примерно одинаково. Суммарные же электронные конфигурации титана резко отличаются от обычно принимаемых в ионной модели и непосредственно характеризуют высокую степень ковалентности соединений, определяющую основные эффекты химической связи. Величины зарядов на титане, в согласии с правилом электроотрицательности, растут от карбида к окислу. Полученные экспериментальные оценки зарядов на металле в TiC и TiN ( $q_{Ti} = +0,63$  для TiN и  $+0,54$  для TiC) — см. табл. 3 — хорошо согласуются с расчетными величинами.

Как и для соединений ванадия, результаты расчетов для карбида, нитрида и окисла титана позволяют дать подробный анализ относительной роли отдельных типов связи в формировании электронной структуры соединений. В TiC, в отличие от TiO, определяющими являются эффекты σ-связывания, заселенность π-орбит почти втрое ниже. Этим и объясняется большая проч-

Таблица 4

Электронные конфигурации, заряды на атомах и заселенность связей в кластерах [Ti<sub>2</sub>O<sub>10</sub>] и [Ti<sub>2</sub>O<sub>11</sub>]

Параметр структуры	[TiO <sub>6</sub> ] <sup>10-</sup>	[Ti <sub>2</sub> O <sub>11</sub> ] <sup>10-</sup>	[Ti <sub>2</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>10-</sup>
Электронная конфигурация Ti:			
4s	0,156	0,178	0,137
4p	0,093	0,108	0,087
3d	2,972	2,967	2,977
Заряд на Ti	0,777	0,767	0,785
Заселенности связей:			
металл — лиганд	0,191	0,190	0,195
металл — металл	—	0,04	0,06
лиганд — лиганд	0,01	0,009	0,009

Примечание. В целях сравнения приведены данные для кластера [TiO<sub>6</sub>]<sup>10-</sup>.

ность химической связи и экстремальная твердость карбида титана. Сравнение заселенностей АО и связей в ряду соединений ванадия и титана обнаруживает значительно большие заселенности, например, для TiC по сравнению с VC и, следовательно, большую прочность связи Ti—C, чем V—C, несмотря на меньшее число валентных электронов в соединении титана. Меньшая твердость VC по сравнению с TiC хорошо известна. Данные табл. 3 дают возможность выявить роль других типов связывания, например металлоид — металлоид, в образовании химической связи в соединении. Кроме того, с помощью кластерных методов MO можно непосредственно показать относительную важность связей металл — металл и металл — неметалл. Для выяснения роли этих связей, а также эффектов, которые наблюдаются при учете взаимодействия соседних октаэдров, мы провели расчеты MO сдвоенных кластеров в TiO, где связи металл — металл рассматриваются в явном виде. Оказалось, что эффекты взаимодействия соседних октаэдров мало влияют на систему энергетических уровней, полученную для изолированного кластера. Расщепление уровней намного меньше, чем расстояния между ними. Сохраняются и относительные величины вкладов различных АО в молекулярные орбитали.

Электронные конфигурации, заряды на атомах и заселенности отдельных связей (табл. 4) также указывают на малую роль металл — металл взаимодействий в формировании химической связи в TiO. Электронные конфигурации и заряд на металле практически одинаковы как для изолированного кластера [TiO<sub>6</sub>], так и с учетом его взаимодействия с окружением. Заселенности связей металл — кислород и металл — металл дают прямое подтверждение малой роли связей металл — металл по сравнению с прочными металл — неметалл связями, определяющими основные эффекты химического связывания в подобных

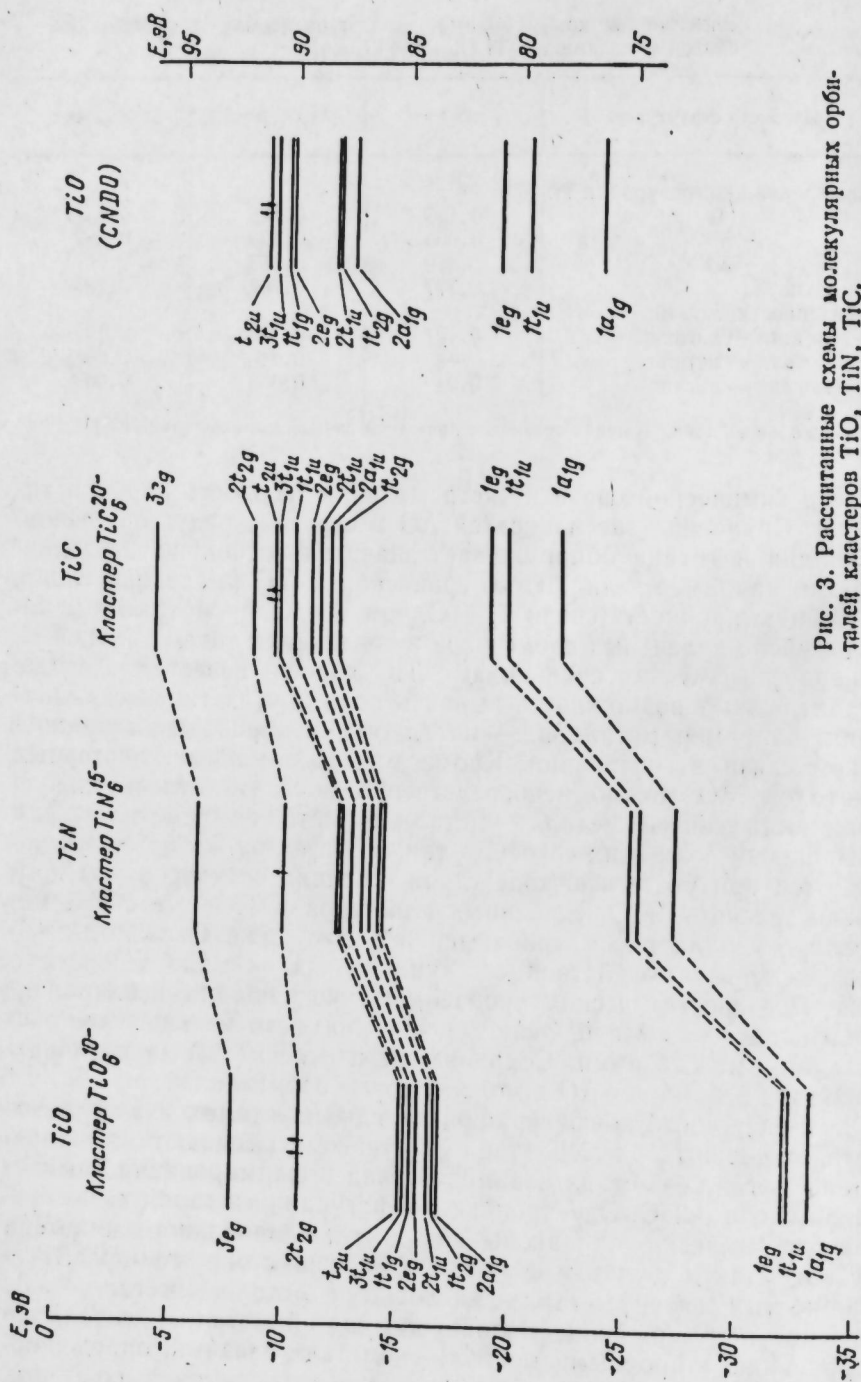


Рис. 3. Рассчитанные схемы молекулярных орбиталей кластеров TiO, TiN, TiC.

соединениях (аналогичные результаты получены и для МО сдвоенных кластеров в VH).

Мы рассмотрели кластерные методы изучения характеристик электронного строения, связанных с основным состоянием электронной системы соединения. Однако интерпретация оптических характеристик, оптических спектров требует расчета возбужденных состояний. Например, экспериментальные спектры отражения монокристаллов  $V_2O_5$  обнаруживают интенсивные полосы при следующих значениях энергии: 3; 3,5; 4,4; 5,25; 6,55; 8,25 эВ. Трудности интерпретации оптических спектров с помощью зонных или неэмпирических методов для таких низкосимметричных соединений, как  $V_2O_5$ , заставляют обратиться к более простым полуэмпирическим методам. Мы выполнили МО расчеты оптического спектра  $V_2O_5$  с учетом взаимодействия 73 однородно возбужденных конфигураций [13]. В результате получены полосы спектров поглощения при 2,9; 3,31; 4,3; 5,06; 6,50 и 8,23 эВ, обусловленные обычными электронными переходами с переносом заряда и хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Аналогичная методика расчета спектров электронных переходов использована нами для изучения оптических характеристик ряда соединений пятивалентного ванадия  $KVO_3$ ,  $YVO_4$ ,  $Ca_2VO_4Cl$ ,  $NaCaVO_4$  и  $NaCa_2Mg_2V_3O_{12}$ . Приводим экспериментальные (в числителе) и расчетные (в знаменателе) энергии электронных переходов этих ванадатов, эВ:

$VO_4^{3-}$ . . . . .	4,5	5,62	
	4,65	5,67	
$KVO_3$ . . . . .	3,2—3,5	4,5	6,2
	3,1—3,6	4,6—4,8	6,1
$YVO_4$ . . . . .	3,66	4,8	6,0
	3,3	4,8	6,0
$CaVO_4Cl$ . . . . .	4,1	4,5	6,2
	4,4	4,8	8,7
$NaCaVO_4$ . . . . .	3,3	3,75	4,75
	2,7	3,64	4,8
		4,75	5,55
		4,8	5,5
			6,0
$NaCa_2Mg_2V_3O_{12}$ . . . . .	3,6	4,6	6,0
	3,5	4,6—4,8	6,0

Результаты выполненных расчетов детально объясняют характерные особенности оптических спектров ванадатов. Это позволяет сделать вывод, что оптические спектры исследованных соединений обусловлены в основном электронным строением и электронными переходами в искаженных тетраэдрических кластерах  $VO_4^{3-}$  и весьма чувствительны к изменению геометрии

кластера. Кристаллическое же окружение не оказывает заметного влияния на электронную структуру и оптические спектры. Очевидно, что использованный метод расчета энергетических переходов обладает достаточной степенью адекватности для исследования оптических свойств подобных соединений и может быть применен для изучения других объектов.

Таким образом, результаты выполненной работы дают достаточно подробные сведения об особенностях электронного строения изученных соединений ванадия и титана, позволяют проследить изменение параметров электронной структуры в ряду родственных объектов, интерпретировать широкий ряд экспериментальных спектров, полученных с помощью различных методов физического эксперимента, а также установить связь характеристик электронного строения соединений с рядом их физико-химических свойств. Хорошая применимость кластерных методов МО для исследования различных по своему составу и свойствам соединений, рассмотренных в данной работе, наглядно показывает, что такие подходы и разработанные методики расчета могут быть использованы и для других соединений  $3d$ -металлов в твердом теле с целью поиска корреляций их свойств с электронным строением и особенностями межатомных взаимодействий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. I. Coldschmidt. *Interstitial Alloys*. London, Butterworths, 1967.
2. C. I. Ballhausen, H. B. Gray. *Molecular Orbital Theory*. N. Y., Benjamin, 1964.
3. H. Busch, A. Viste, H. B. Gray. *J. Chem. Phys.*, 1966, 44, 10.
4. I. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. R. Powell, W. F. Edgell. *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 1057.
5. I. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. R. Powell. *J. Chem. Phys.*, 1963, 38, 796.
6. E. Clementi. *IBM J. Res. Dev., Suppl.*, 1965, 9, 2.
7. Э. З. Курмаев, С. А. Немчинов, А. З. Меньшиков, Г. П. Швейкин. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1967, 31, 996.
8. R. Larsson, B. Folkesson, G. Schön. *Chem. Spectra*, 1973, 3, 88.
9. R. E. Newnham, R. M. de Haan. *Z. Krist.* 1962, 117, 235.
10. G. Anderson. *Acta Chem. Scand.*, 1956, 10, 623.
11. H. G. Bachman, F. R. Ahmed, W. H. Barnes. *Z. Krist.* 1961, 115, 110.
12. G. K. Wartheim, S. Hüfner. *Proceedings of International Conference of Magnetism, Moscow, 1973 (to be published)*, p. 00.
13. Н. И. Лазукова, В. А. Губанов, В. Г. Мокеров. *Физика твердого тела*, 1975, 17, 3696.

В. А. ЦХАП

### ЭКРАНИРОВАНИЕ $Me-Me$ -СВЯЗЕЙ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА КУБИЧЕСКИХ ОКСИДОВ И КАРБИДОВ МЕТАЛЛОВ IVa, Va ПОДГРУПП И ИХ ВЗАИМНЫХ РАСТВОРОВ

В данном сообщении изложены основные результаты, полученные при квантовомеханическом и статистико-термодинамическом рассмотрении тугоплавких фаз переменного состава: кубических оксидов и карбидов металлов IVa, Va подгрупп и их взаимных растворов. Указанные соединения относятся к числу наиболее тугоплавких и твердых. Область их использования в современной технике весьма обширна.

Накоплен большой материал по физико-химическим характеристикам бинарных тугоплавких соединений. Однако многие свойства в простейших по строению карбидах, нитридах и оксидах со структурой типа NaCl не находили должного теоретического объяснения.

Очевидно, большинство макроскопических свойств фаз переменного состава (например, протяженность области гомогенности, электросопротивление, магнитные свойства и т. д.) зависят от топографии атомов и вакансий, следовательно, могут быть объяснены лишь на основе статистико-термодинамического их рассмотрения (расчета), построенного на модели, правильно учитывающей своеобразие их электронного строения. Цель настоящей работы — создание основ правильного электронно-модельного подхода при статистико-термодинамическом рассмотрении кубических карбидных и некоторых оксидных фаз переменного состава (включающих также их взаимные растворы).

Как показывают результаты проведенного нами квантовомеханического расчета зоной структуры карбидов металлов IVa и Va подгрупп по методу сильной связи [1], полосные структуры обсуждаемых карбидов характеризуются отчетливо выраженными сходными закономерностями. Прежде всего, они имеют глубокие минимумы на зависимостях  $N(E)$  вблизи концентрации валентных электронов на молекулу, равной 8,0—8,4, что соответствует результатам как теоретических [2, 3, 4], так

и экспериментальных работ [5—7]. Ниже минимума для всех карбидов расположена полоса с высокой плотностью состояний. Анализ показывает, что она образуется в основном с участием  $p$ - и  $d$ -орбиталей, соответственно, атомов углерода и металла. Выше минимума для всех карбидов расположена полоса, образующаяся в основном с участием  $d_e$ -орбиталей и характеризующая  $Me-Me$ -связи. Этот вывод согласуется с результатами рентгено-спектральных исследований (см., например, [8]).

Кроме отмеченных выше общих закономерностей в структуре энергетических полос карбидов, укажем также то общее, что наблюдается в электронной структуре кубических карбидов, нитридов и оксидов:

е) полоса  $Me-X$ -связей ( $X=C, N$  или  $O$ ) энергетически всегда расположена ниже  $Me-Me$ -полосы и если перекрывается с ней, то незначительно;

б)  $Me-X$ -полоса практически всегда заполнена электронами,  $Me-Me$ -полоса заполнена незначительно;

в)  $Me-X$ -связи реализуются между ближайшими атомами, а  $Me-Me$ -связи между более удаленными, проходя через слои неметаллических атомов;

г)  $Me-Me$ -связи образуются с преимущественным участием сильно направленных  $d_e$ -орбиталей.

Рассмотрим некоторые непосредственно вытекающие из отмеченных выше закономерностей выводы.

1. Можно утверждать, что основной позитивный вклад в энергию связи комплексных монокарбидов (мононитридов) вносят  $Me-X$ -связи. В то время как электроны  $Me-Me$ -связей в случае бездефектных монокарбидов (монооксидов) не могут заметно увеличить энергию связи, что обусловлено особенностями, отмеченными в пунктах «а» и «б». Положение заметным образом меняется лишь с образованием вакансий.

2. Электроны  $Me-Me$ - и  $Me-X$ -связей можно выделить в две различные подсистемы, рассматривая электроны  $Me-Me$ -связей как внешние по отношению к электронам  $Me-X$ -связей. Это справедливо как в энергетическом отношении — см. пункты «а» и «б», так и в пространственном — см. пункты «в» и «г».

3. Исходя из п. 2, можно считать, что состояние электронов  $Me-Me$ -связей изменяется наиболее сильно, с образованием вакансий, а энергия этих электронов зависит как от концентрации, так и от характера взаимного расположения вакансий. В связи с этим при статистическом рассмотрении свойств карбидов нестехиометрического состава основное внимание следует уделять состоянию электронов  $Me-Me$ -связи. Вклад в энергию карбидов (или оксидов)  $Me-X$ -связей можно приближенно принять аддитивной числу этих связей.

4. Для состояний кубических карбидов (нитридов), близких к комплектному, параметр решетки преимущественно определяется равновесным расстоянием  $Me-X$ -связи.

5. Так как основной вклад в энергию связи комплекстных карбидов (нитридов) дают электроны  $Me-X$ -связей и последние определяют параметр решетки карбида, то состояние электронов  $Me-Me$ -связей существенно зависит от особенностей  $Me-X$ -взаимодействий и, в частности, от того объема элементарной ячейки, который определяется  $Me-X$ -взаимодействиями. Чем меньше величина ячейки, определяемая  $Me-X$ -связями, тем выше кинетическая энергия электронов  $Me-Me$ -связей и выше энергия системы. Здесь мы приходим к выяснению главной причины, лежащей в основе введенного нами понятия экранирования  $Me-Me$ -связей [9].

Наиболее отчетливо эффект экранирования проявляется в кубических монооксидах титана, ванадия и ниобия. Он обусловлен следующими причинами. Значительное перекрывание  $d_e$ -орбиталей  $Me-Me$ -связей в оксидах со структурой типа  $NaCl$  увеличивает плотности электронов в местах, где заполненные анионные оболочки наиболее сближены. В результате происходит сильное обменное взаимодействие между электронами в состояниях  $Me-Me$ -связи и электронами заполненных оболочек анионов кислорода. Такой обмен по принципу Паули осуществляется лишь электронами с параллельной ориентацией спинов и должен приводить к взаимному избеганию электронов в этих состояниях. Так как анионы расположены по обе стороны от линии  $Me-Me$ -связей, то расстояние между ними должно увеличиваться. Однако в условиях структуры типа  $NaCl$ , где все октаэдры взаимно заполнены, увеличение расстояния между анионами возможно лишь вследствие растяжения прочных  $Me-O$ -связей. В результате подобный эффект вызывает рост энергии соединения и повышение уровней энергии электронов  $Me-Me$ -связей. К тому же приводит и кулоновское отталкивание электронов  $Me-X$ -связей и анионов. Рассмотренный эффект был назван экранированием  $Me-Me$ -связей [9].

На основании рассмотренных выше особенностей электронной структуры карбидов (нитридов) и оксидов, можно заключить, что для эффективного экранирования необходимо, чтобы:

а) наблюдалась определенная структурная ситуация, при которой электроны  $Me-Me$ -связей можно рассматривать как внешние по отношению к электронам  $Me-X$ -связей (например, образование  $Me-Me$ -связей через слои атомов  $X$ );

б) полоса  $Me-X$ -связей была практически заполнена электронами;

в) электроны  $Me-X$ -связей давали основной позитивный вклад в энергию связи системы, что возможно, если  $Me-X$ -полоса расположена заметно ниже полосы  $Me-Me$ -связей (так как в противном случае нарушаются условия, при которых  $Me-X$ -связи определяют объемные условия для электронов  $Me-Me$ -связей);

г) полосы Me—Me- и Me—X-связей слабо перекрывались, так как в ином случае возможны переходы электронов и выравнивание их энергий в полосах с соответствующим усредненным равновесных Me—Me- и Me—X-расстояний.

Перечисленные условия эффективного экранирования в комплектах кубических карбидах (нитридах), а также гипотетических оксидах выполняются. Эти условия необходимы, но не достаточны. Даже при их выполнении некоторые значения параметров экранирования для соединения могут оказаться такими, что практически экранирование сведется к нулю.

Для карбидов, характеризующихся малой полярностью Me—X-связи и значительными перекрываниями  $d_e$ -орбиталей Me—Me-связей, величина экранирования будет прежде всего зависеть от относительного размера атома углерода в сравнении с постоянной решетки (или от  $r_C/r_{Me}$ ).

Для оксидов величина экранирования Me—Me-связей зависит от плотности электронов Me—Me-связей в местах, где анионные оболочки наиболее сближены, и от относительного размера аниона. С другой стороны, электронная плотность зависит от величины перекрывания  $d_e$ -орбиталей  $[S(d_e, d_e)]$  и среднего числа  $n$  электронов Me—Me-связей.

В оксидах, характеризующихся значительными относительными размерами анионов и полярностью Me—O-связи, экранирование будет большим и может привести к образованию дефектов в кислородной подрешетке с образованием незэкранированных, т. е. проходящих через O-вакансию Me—Me-связей или к появлению Me-вакансий с уменьшением числа экранированных Me—Me-связей. Следовательно, должна существовать непосредственная связь между величиной интеграла перекрывания  $S(d_e, d_e)$  и числом  $n$ , с одной стороны, и дефектностью оксидов,— с другой. Такая связь действительно существует:

	FeO	VO	TiO	NbO
$S(d_e, d_e) \dots$	0,00039	0,009	0,020	0,052
$n \dots$	—	3	2	3
$D_0, \% \dots$	0	15,5	16	25

В NbO, где перекрытие  $d_e$ -орбиталей заметно больше, чем в VO, в обеих подрешетках имеется по 25% вакантных узлов, которые распределены упорядоченно, причем так, что в нем отсутствуют экранированные Me—Me-связи. Здесь заполнение как катионной, так и анионной вакансий или изменение их расположения связано с возникновением большого числа экранированных Me—Me-связей. Ввиду их энергетической невыгодности, в NbO наблюдается и строгое упорядочение вакансий, и практическое отсутствие области гомогенности.

Перечислим основные результаты, полученные с позиций представлений об экранировании для оксидов. В работе [11] на основании расчета интегралов перекрывания и оценки экрани-

рования Me—Me-связей рассмотрены вопросы стабильности промежуточных оксидов со структурой типа NaCl, корунда и рутила и пояснены причины отсутствия промежуточных оксидов циркония, гафния и тантала. Исходя из экспериментально установленного факта о линейном характере зависимости дефектности металлической подрешетки от состава монооксидов титана и ванадия, а также используя условия сильного экранирования Me—Me-связей, авторы [12] исследовали структуру ближнего порядка монооксидов. Это позволило выяснить причину, лежащую в основе наблюдаемого постоянства средней плотности валентных электронов в пределах гомогенности монооксидов титана и ванадия [13].

Предложенная модель позволила также объяснить [14]:

а) концентрационные пределы области гомогенности  $VO_x$  и  $TiO_x$  и наблюдаемые при этом на опыте вакансионные характеристики подрешеток оксидов;

б) линейные зависимости энтальпии образования  $VO_x$  и  $TiO_x$  от состава  $x$ ;

в) ориентационные вклады в парамагнетизм  $VO_x$  (в отличие от  $TiO_x$ ) и наблюдаемый на опыте параболический ход зависимости эффективного магнитного момента атома ванадия от состава  $x$ ;

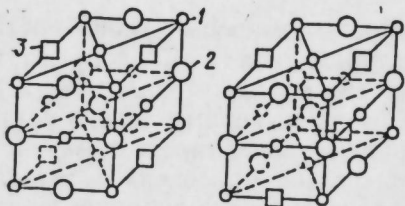
г) возрастание взаимной растворимости  $TiO_x$  и  $VO_x$  с увеличением  $x$ .

На основании описанных выше особенностей электронной структуры кубических комплектных карбидов, нитридов и оксидов и, в частности, того, что характер распределения вакансий зависит прежде всего от энергии Me—Me-связей, мы провели статистический расчет распределения вакансий в пределах областей гомогенности карбидов металлов IVa и Va подгрупп. При этом выяснилось, что в карбидах металлов Va подгруппы практически отсутствуют смежные положения вакансий (в отличие от карбидов металлов IVa подгруппы). Эти сведения, а также оценка равновесных расстояний незэкранированных Me—Me-связей позволили объяснить причины, в силу которых нижняя граница области гомогенности карбидов металлов V группы соответствует примерно составу  $Me^VC_{0,70}$ , а при меньших концентрациях углерода образуется гексагональная фаза  $MeV_2C$ . В то время как кубическая фаза карбидов металлов IV группы ограничена составом, более низким по углероду, при отсутствии второй фазы [15].

Для карбидов металлов Va подгруппы проведен более детально расчет распределения вакансий в зависимости от степени экранирования Me—Me-связей [16]. Результаты расчета приводят к трем качественно различным случаям — сильного, слабого и нулевого экранирования Me—Me-связей.

При сильном экранировании область гомогенности карбида разбивается на ряд интервалов по составу, каждый из которых





Возможные варианты упорядочения С-вакансий в  $\text{MeC}_{0,75}$  при  $n_{yy}=0$ .  
1 — атомы Me, 2 — атомы С, 3 — С-вакансии.

характеризуется своей специфической распределением вакансий и производная от модуля энтальпии образования карбида по составу уменьшается при переходе от одного участка к другому с большей концентрацией углерода. И если на последнем интервале с концентрацией углерода от 0,875 до 1,0 она окажется отрицательной, то эта область составов не образуется. Действительно, для карбида ванадия, у которого

ввиду наибольшего значения отношения  $r_{\text{C}}/r_{\text{Me}}$  следовало бы ожидать среди карбидов и максимального экранирования Me—Me-связей, верхняя граница области гомогенности соответствует составу  $\text{VC}_{0,875}$ .

При слабом экранировании Me—Me-связей подобные интервалы составов отсутствуют, а дифференциальная энтальпия образования карбида монотонно падает с ростом содержания углерода.

В работе [12] доказано, что несмежное расположение вакансий, полученное для карбидов пятой группы, возможно лишь при концентрации вакансий, меньшей или равной 0,25. При концентрации в 0,25 возможны лишь два варианта несмежного расположения вакансий [17] — см. рисунок. С использованием методов нейтронной дифракции на образцах монокарбидов  $\text{NbC}_{0,75}$  и  $\text{TaC}_{0,76}$  В. Г. Зубковым было подтверждено наличие упорядочения — вариант типа *a* [18]. Аналогичным образом предугадан характер распределения вакансий при сильном экранировании Me—Me-связей в  $\text{VC}_{0,875}$ . Так, значительно позже опубликования изложенных выше результатов [17] для карбида  $\text{VC}_{0,875}$  было обнаружено упорядоченное распределение вакансий, при котором относительное число атомов металла, граничащих с нулем, одной и двумя вакансиями, оказалось равными, соответственно,  $n_0=0,25$ ;  $n_1=0,75$ ;  $n_2=0$ . Это практически совпадает с результатами наших расчетов ( $n_0=0,24$ ;  $n_1=0,75$ ;  $n_2=0,01$ ).

Наконец, в работе [19] приведены результаты статистико-термодинамических расчетов основных характеристик оксикарбидных (оксинитридных) систем с вакансиями в металлической  $\Delta$  и металлоидной  $\square$  подрешетках. Расчет проводили в квазихимическом приближении с учетом лишь энергии электронов Me—Me-связей ( $U_{\text{MM}}^{\text{AB}}$ ) и их экранирования в зависимости от того, между какими атомами и вакансиями они проходят (A, B=O, C (N),  $\square$ ).

В указанном приближении минимизирование свободной энергии и последующие преобразования привели к системе де-

вяти уравнений с девятью неизвестными. Корни уравнений имеют различный аналитический вид для составов  $\text{MeO}_y\text{C}_x$  в областях — I, где  $y > x$ , и II, где  $y < x$ . В связи с этим на диаграмме состав — свойство точку  $x=y$  можно рассматривать как особую.

Анализ приближенных решений уравнений проводили с использованием формулы для величины обменного и кулоновского экранирования Me—Me-связей и в зависимости от относительной величины экранирования, создаваемого анионами кислорода в сравнении с атомами (углерода или азота), которое определяется величиной

$$\delta = U_{\text{MM}}^{\text{OO}} + U_{\text{MM}}^{\text{BB}} - 2U_{\text{MM}}^{\text{OB}}$$

Проведенные оценки степени ближнего порядка показали, что при  $2000^\circ\text{K}$  и  $\delta=0,39 \text{ эВ}$  число соседних положений атомов O и B (C, N) уже достигает максимального значения. Именно такой характер упорядочения был обнаружен в оксикарбидах Ti и V, по составу близких к  $\text{MeC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$  и не обнаружен в соответствующих оксинитридах [20] (что согласуется с результатами расчетов).

На основании полученных решений были сделаны следующие выводы [19]:

1. Вакансии располагаются (в обеих подрешетках) преимущественно в окружении анионов кислорода.

2. Область I характеризуется более высокой концентрацией вакансий, чем область II. Чем больше  $\delta$ , тем существеннее различие концентраций вакансий в областях I и II. При достаточно большом  $\delta$  концентрация вакансий для области I окажется столь большой, что соединение в этой области составов будет неустойчивым и не реализуется.

3. В отличие от области II, в области I увеличение  $x$  будет приводить к заметному возрастанию концентраций вакансий как в металлической, так и неметаллической подрешетке.

В работе [19] показано, что выводы 2 и 3 соответствуют результатам экспериментальных исследований вакансионных характеристик  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  [21, 22]. Кроме того, пояснен экспериментально установленный факт, что предельное содержание кислорода в  $\text{ZrC}_x\text{O}_y$  составляет 36% от числа атомов металла [23].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Потороча, В. А. Цхай, П. В. Гельд. Докл. АН СССР, 1972, 203, 1118.
2. H. Bilz. Z. Phys., 1958, 153, 338.
3. V. Ern, A. C. Switendik. Phys. Rev., 1965, 137A, 1927.
4. J. B. Conclin, D. J. Silwersmithe. Intern. J. Quant. Chem., 1968, 2, 243.
5. J. Piper. Nucl. Metall., 1964, 4, 29.

6. Л. Б. Дубровская, А. С. Борухович, И. И. Матвеевко, Г. П. Швейкин, П. В. Гельд. Физ. метал. и металловед., 1971, 32, 555.

7. Л. Б. Дубровская, А. С. Борухович, П. В. Гельд, Л. В. Кудряшева, С. С. Ордаян. Физика твердого тела, 1969, 11, 3021.

8. Е. А. Жураковский. Докл. АН СССР, 1969, 184, 1317.

9. В. А. Цхай, П. В. Гельд. Физ. метал. и металловед., 1963, 16, 493.

10. П. В. Гельд, В. А. Цхай. Труды межинститутского коллоквиума по твердым фазам переменного состава, вып. 32(2). Л., 1962.

11. В. А. Цхай, П. В. Гельд, Г. П. Швейкин, В. А. Переляев. Химия высокотемпературных материалов. Л., «Наука», 1967, с. 19.

12. В. А. Цхай, П. В. Гельд. Труды Ин-та химии УФАН СССР, 1970, вып. 17, с. 3.

13. В. А. Цхай, П. В. Гельд. Изв. АН СССР, Неорган. матер., 1968, 4, 2110.

14. В. А. Цхай, П. В. Гельд. Химическая связь в кристаллах. Минск, «Наука и техника», 1969, с. 388.

15. П. В. Гельд, В. А. Цхай. Ж. структ. хим., 1964, 5, 576.

16. В. А. Цхай, П. В. Гельд. Ж. физ. хим., 1965, 39, 1150.

17. В. А. Цхай, П. В. Гельд. Труды межинститутского коллоквиума по твердым фазам переменного состава, вып. 40(10). Л., 1963.

18. В. Г. Зубков, Л. Б. Дубровская, П. В. Гельд, В. А. Цхай, Ю. А. Дорофеев. Докл. АН СССР, 1969, 184, 874.

19. В. А. Цхай, П. В. Гельд. Ж. физ. хим., 1971, 45, 2129.

20. В. Г. Зубков, И. И. Матвеевко, Л. Б. Дубровская, Г. Д. Богомоллов, П. В. Гельд. Докл. АН СССР, 1970, 191, 323.

21. С. И. Алямовский, Ю. Г. Зайнуллин, П. В. Гельд, Г. П. Швейкин. Ж. неорг. хим., 1970, 15, 3171.

22. Л. Х. Пивоваров, Е. Я. Вржец, Г. С. Хеймер, Ф. Т. Закиров. Ж. неорг. хим., 1967, 12, 1743.

23. Л. Б. Дубровская, С. И. Алямовский, Г. П. Швейкин, П. В. Гельд. Ж. неорг. хим., 1968, 13, 2331.

А. Н. МЕНЬ, Ю. П. ВОРОБЬЕВ, Г. И. ЧУФАРОВ

## МЕТОД КЛАСТЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

Количество экспериментальных работ, посвященных исследованию концентрационных зависимостей различных свойств твердых и жидких растворов и расплавов, неуклонно увеличивается. Между тем интерпретация этих зависимостей часто неоднозначна или отсутствует. Поэтому наряду с развитием прецизионных методов измерения и накоплением эмпирических данных не менее важным является создание теоретических или полуэмпирических методов анализа твердых растворов и жидких расплавов. Один из таких полуэмпирических методов — метод кластерных компонентов (МКК) [1—29].

Термин кластерный компонент (КК) введен [1, 2] для обозначения гомогенных образований, изоструктурных исследуемой фазе. Твердая, жидкая и тем более газообразная фазы представляются в виде набора неких реальных или гипотетических кластерных компонентов. Свойство такой фазы есть аддитивная сумма их свойств. Причем КК не взаимодействуют друг с другом. Эти невзаимодействующие образования дают в сумме полное свойство  $F$  всей системы:

$$F = \sum c_i f_i, \quad (1)$$

где  $c_i$  — доля  $i$ -го КК;  $f_i$  — свойство (постоянный параметр)  $i$ -го КК.

Математическое обоснование МКК описано в работе [11]; кратко изложим ряд основных моментов.

Прежде всего для рассматриваемой (твердой) фазы необходимо составить матрицу, описывающую все особенности данной структуры: количество разных ионов, неэквивалентных кристаллографических узлов или магнитных состояний катионов, параметры дальнего или ближнего порядков. Так, любой твердый раствор может быть представлен прямоугольной матрицей размерности  $m \times n$ :

$$A = \left( \begin{array}{cccccccc} A_{11}(x_1 \dots x_n) & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & A_{mn}(x_1 \dots x_n) & \dots \end{array} \right) \Bigg\} n,$$

где число колонок  $m$  равно числу сортов атомов. К разному сорту относят разные ионы и даже ионы одного элемента, но различной валентности. Число строк  $n$  этой матрицы равно числу кристаллографически неэквивалентных положений. Иногда при рассмотрении магнитных свойств, для которых существенно «спиновое» состояние катиона, считают различными ионы одного сорта, но с неодинаковым направлением спина и вводят дополнительную строку для них, например  $Gd^{3+}(\uparrow)$  и  $Gd^{3+}(\downarrow)$ , хотя располагаются они в кристаллографически эквивалентных позициях.

Второй наиболее важный этап после составления матрицы раствора — выбор КК. Поскольку при записи матрицы  $A$  сразу же учитывается реальная структура раствора, а именно: концентрация (т. е. состав) ионов, расположение их по узлам (дальний  $\lambda_i$  или ближний  $\sigma_i$  порядок), наличие дефектов  $x$  в кристалле (вакансии, внедренные атомы, иновалентные ионы, отклонения от стехиометрического состава, опрокидывание спинов магнитных ионов и т. д.), то элементы матрицы есть априорные или апостериорные вероятности нахождения данного атома (иона, дефекта) в данной кристаллографической позиции. Такая сложная матрица, элементами которой выбираем линейные комбинации состава  $c$  и дополнительных структурных параметров ( $\lambda, \sigma, x$ ), раскладывается на элементарные матрицы кластерных компонентов (ЭМКК). Последние должны быть постоянными и изоструктурными раствору, а вся зависимость от  $c, \lambda, \sigma, x$  и дополнительных структурных параметров определяется коэффициентами разложения. Эти коэффициенты и определяют концентрацию КК. Произведение концентрации  $i$ -го КК на постоянный параметр ЭМКК (свойство  $f_i$ ) дает вклад данного КК в интерпретируемое свойство раствора. Аддитивная сумма этих вкладов от всех КК, образующих раствор, и есть свойство данного раствора заданного состава.

Разложение матрицы раствора на ЭМКК чаще всего неоднозначно. Таблицы разложений и явный вид коэффициентов для различных типов растворов приведены в работах [1—29]. Следует помнить, что коэффициенты при ЭМКК должны быть положительными. Поскольку КК, образующие раствор, не являются, согласно модели, взаимодействующими, то их концентрации равны активностям и раствор в термодинамическом смысле есть идеальный.

Задача нахождения идеальных активностей КК для многих типов твердых растворов уже решена, например для бинарных металлических упорядочивающихся сплавов [4, 8, 11], шпиннелей типа «2—3» и «2—4» с двумя кристаллографически неэквивалентными подрешетками [1—3, 5—8, 11] и для трехподрешеточных гранатов [12—14]. Нетрудно сделать подобные расчеты для любых твердых растворов с одной, двумя или тремя подрешетками с учетом или без учета параметров упорядочения:

Таблица 1  
Шпиннели и их свойства, интерпретируемые с помощью метода кластерных компонентов

Состав шпиннелей	$a$	$\mu$	$\lambda$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$f$	$r$	$u$	Гипотетические КК, их свойства
$FeCr_2O_4 - Fe_3O_4$	+		+					$Fe^{2+} [Fe^{3+}] O_4; a=8,454$
$NiCr_2O_4 - NiFe_2O_4$	+		+					$Ni^{2+} [Fe^{3+}Cr^{3+}] O_4; a=8,296$ $Ni^{2+} [Fe_2^{3+}] O_4; a=8,408, \mu=7$
$NiRh_2O_4 - NiFe_2O_4$	+	+	+					$Fe^{3+} [Ni^{2+}Rh^{3+}] O_4; a=8,379, \mu=-2$
$Fe_3O_4 - CdFe_2O_4$	+	+	+				+	$Fe^{3+} [Cd^{2+}Fe^{3+}] O_4; a=8,561, u=0,411, \mu=13 (\mu_n=10)$
$CoFe_2O_4 - CdFe_2O_4$	+	+	+				+	
$NiFe_2O_4 - CdFe_2O_4$	+	+	+				+	
$MnFe_2O_4 - CdFe_2O_4$	+	+	+				+	
$MgFe_2O_4 - CdFe_2O_4$	+	+	+				+	
$MgFe_2O_4 - ZnV_2O_4$	+		+	+	+	+		$Fe^{3+} [Mg^{3+}Fe^{3+}] O_4, a=8,375, u=0,380;$ $Fe^{3+} [Mg^{3+}V^{3-}] O_4, a=8,416, u=0,380$
$NiFe_2O_4 - ZnV_2O_4$	+		+	+	+	+		$Zn^{2+} [Fe_2^{3+}] O_4; a=8,416, u=0,385$
$Fe_3O_4 - ZnV_2O_4$	+		+				+	
$CoFe_2O_4 - CoV_2O_4$	+		+					$Cu^{2+} [Fe_2^{3+}] O_4; a=8,460, u=0,400$ $Fe^{3+} [Cu^{2+}Fe^{3+}] O_4; a=8,394, u=0,379$
$CuFe_2O_4 - ZnFeO_4$	+	+	+				+	
$MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4$				+		+		Нет ГКК
$MgFe_2O_4 - MgGa_2O_4$	+	+	+					$Ga^{3+} [Fe^{2+}Fe^{3+}] O_4; a=8,461$ $Fe^{3+} [Fe^{2+}Ga^{3+}] O_4; a=8,253$
$NiFe_2O_4 - Ni_2TiO_4$	+	+	+					$Fe^{3+} [Ni_{3/2}^{2+}Ti_{1/2}^{4+}] O_4, \mu=20$
$Ni_2GeO_4 - Ni_2SiO_4$				+		+		Нет ГКК
$Fe_3O_4 - cFc$	+	+	+					$Fe^{2+} [Fe_2^{3+}] O_4; a=8,454, \mu=6$ $Fe^{3+} [Fe_2^{2+}] O_3F; a=8,401, \mu=3$ $Fe^{2+} [Fe_2^{2+}] O_2F_2; a=8,829, \mu=4$
$Cd^{2+} \times [Cr_2^{2+}Cr_2^{3+}(1-x)] \times S_4^{2-} \frac{2}{(1-c)-x_2} \times Sr \frac{2}{4c-x_1} \square_x$	+	+	+					$Cd^{2+} [Cr_2^{2+}] S_3, a=10,860, \mu=8$ $Cd^{2+} [Cr_2^{2+}] Se_3, a=11,043, \mu=-8$
$ZnCr_2S_4 - ZnCr_2Se_4$				+		+		
$CdCr_2S_4 - CdCr_2Se_4$				+		+		

Примечание. 1. Условные обозначения:  $a$  — параметр решетки;  $\mu$  — магнитный момент;  $\lambda$  — степень обращенности;  $\nu$  — частота ИК-спектров;  $f$  — структурная амплитуда;  $r$  — константа Верде;  $u$  — кислородный параметр; знак «+» означает, что свойство расматривалось;  $x=(x_1+x_2)$  — дефектность анионной подрешетки;  $\square$  — анионные вакансии.  
2. Свойства  $MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4$  и  $Ni_2GeO_4 - Ni_2SiO_4$  изменяются от состава линейно.

$\lambda$  или  $\sigma$ . Между тем задача экспериментального нахождения концентрационных зависимостей  $\lambda$  порой сложна или даже не возможна. МКК позволяет довольно просто вычислить  $\lambda$  при наличии некоторых экспериментальных данных (параметра элементарной ячейки  $a$ , магнитного момента насыщения  $\mu$ , основных частот поглощения ИК-спектров  $\nu$  и др.).

Примерами могут служить выполненные расчеты:

для  $M^{2+}Cr_{2c}^{3+}Fe_{2(1-c)}^{3+}O_4^{2-}$ , где  $M \equiv Ni^{2+}$  или  $Fe^{2+}$  [2, 8];

для  $\{Y_{3-2c}^{3+}Ca_{2c}^{2+}\} [M_{2c}^{4+}Fe_{2(1-c)}^{3+}] Fe_3^{3+}O_{12}$ , где  $M \equiv Zr^{4+}Sn^{4+}$  [13];

для  $\{M_{3(1-c)}^{3+}Ca_{3c}^{2+}\} Fe_{5-3c}^{3+}M_{3c}^{4+}O_{12}$ , где  $M^{3+} \equiv Y^{3+}, Gd^{3+}$  и  $M^{4+} \equiv Si^{4+}Ge^{4+}$  [13];

для  $R_3^{3+}Fe_{5(1-c)}^{3+}M_{5c}^{3+}O_{12}$ , где  $M^{3+} \equiv Al^{3+}, Ga^{3+}$  и  $R^{3+} \equiv Y^{3+}$  [14]. См. также работы [3, 6, 8, 11, 15, 16, 17].

Интересна, на наш взгляд, возможность вычисления (т. е. предсказания) свойства тройной системы по известным свойствам для бинарных составов этой системы. Так были рассчитаны концентрационные зависимости параметра кристаллической решетки  $a$  и температуры Кюри  $T_c$  тройной системы  $\{Y_cGd_cD_{1-c-c_1}\} \times Fe_5O_{12}$  по известным значениям  $a^\circ$  и  $T_c^\circ$  чистых гранатов  $R_3Fe_5O_{12}$  (где  $R \equiv Y^{3+}, Gd^{3+}$  или  $Dy^{3+}$ ). Аналогично рассчитаны  $a(c)$  для  $\{Y_{3(1-c)}^{3+}Gd_{3c}^{3+}\} Al_{5c}^{3+}Fe_{5(1-c)}^{3+}O_{12}$  и для  $\{Y_{3(1-c)}Gd_{3c}\} \times Fe_5Al_{5(1-c)}O_{12}$  по известным значениям параметров элементарных ячеек бинарных гранатов  $Y_3Fe_5Al_{5(1-c)}O_{12}$  и  $Y_{3(1-c)}Gd_{3c} \times Fe_5O_{12}$  [17].

Следует подчеркнуть, что МКК позволил с одинаковых теоретических позиций интерпретировать единым образом для широкого класса веществ (табл. 1—3) концентрационные зависимости разнообразных физических и физико-химических свойств: структурные и магнитные параметры [2, 3, 6, 7, 8, 11—17], конфигурационную энтропию [18], равновесное давление кислорода [19, 20], рассеяние рентгеновских лучей [21, 22], частоты поглощения ИК-спектров, константы Верде в магнитооптическом эффекте Фарадея для ферритов [23], температурную зависимость дальнего порядка для металлического сплава [8, 24] и т. п.

В работах [1—24] развит и применен МКК для твердых растворов, в которых наиболее существенным является дальний порядок. В то же время, в ряде случаев определяющим следует считать ближний порядок [25, 26, 27].

Так, матрица неупорядоченного твердого раствора  $A_cB_{1-c}$  в приближении регулярных растворов, т. е. при учете только парных взаимодействий ближайших соседей, имеет вид

$$\begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} \\ 0 & p_{22} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где  $p_{ij}$  — вероятности, которые согласно [28], запишутся как

Таблица 2

Гранаты и их свойства, интерпретируемые с помощью метода кластерных компонентов

Состав гранатов	$a$	$\mu$	$\lambda$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\beta$	$T_c$	$r$	Гипотетические КК, их свойства
$R_3M_5O_{12}$								$R_3Fe_5O_{12}, Ce_3Fe_5O_{12}, Ce_3Ga_3O_{12},$
$R = (Y, Ce - Lu), M = Fe, Al, Ga$	+							$R_2Al_5O_{12} (R = Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu)$
$Y_3Fe_5O_{12} - Y_3Al_5O_{12}$	+	+	+					$\{Y_3\} [Al_2] (Fe_3) O_{12}; a = 12,169, \mu = 15$
$Y_3Fe_5O_{12} - Y_3Ga_3O_{12}$								$\{Y_3\} [Fe_2] (Al_2) O_{12}; a = 12,210, \mu = 10$
$Cd_3Fe_5O_{12} - Gd_3Al_5O_{12}$								$\{Y_3\} [Ga_2] (Fe_3) O_{12}; a = 12,317, \mu = 15$
$Y_3Al_5O_{12} - Y_3Ga_3O_{12}$								$\{Y_3\} [Fe_2] (Ga_2) O_{12}; a = 12,290, \mu = 10$
$Y_3Fe_5O_{12} - YCa_2Si_2Fe_3O_{12}$								$\{Gd_3\} [Al_2] (Fe_3) O_{12}; a = 12,325, \mu = -8$
$Y_3Fe_5O_{12} - YCa_2Zr_2Fe_3O_{12}$								$\{Gd_3\} [Fe_2] (Al_2) O_{12}; a = 12,290, \mu = 31$
$Gd_3Fe_5O_{12} - Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$								$\{Ca\}_3 [Si] (Fe_2Si) O_{12}; a = 12,770, \mu = 0$
$Gd_3Fe_5O_{12} - Ca_3Fe_2Ge_3O_{12}$								$\{Ca_3\} [Ge_2] (Fe_2Ge) O_{12}; a = 13,150, \mu = 0$
$Y_3Fe_5O_{12} - Gd_3Fe_3O_{12} - Y_3Al_5O_{12}$								Найдена $a(c)$ для $Y_3Al_5O_{12} - Gd_3Fe_3O_{12}$
$Y_3Fe_5O_{12} - Gd_3Fe_3O_{12} - Dy_3Fe_3O_{12}$								

Примечание. Условные обозначения:  $a, \mu, \lambda, \nu, r$ , знак  $\leftrightarrow$  — то же, что в табл. 1;  $\beta$  — параметр прокидывания,  $T_c$  — температура Кюри.

Таблица 3

Оксиды, карбиды, нитриды и их свойства, интерпретируемые с помощью метода кластерных компонентов

Состав соединений	$a, \lambda$	$d_1$	$d_2$	$\rho_{\max}$	$\chi$	K, %	Актив-ность	т.д.с.	$T_{кр}$	$\eta$	$\mu$	$T_c$	Гипотетические КК, их свойства
$TiO_x (0,65 < x < 1,3)$	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		+	+	+	+	+	+	$TiO_{1,02}; a=4,203; \rho=1,6 \cdot 10^{-4}, x=122 \cdot 10^{-6} TiO_{1,00}, a=4,209$
$VO_x (0,8 < x < 1,33)$	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+	+	+	+	+	+	$VO_{1,1}, a=4,116, \rho=13,9 \cdot 10^{-4}, d=12, x=6 \cdot 10^{-4}, k=0,36$
$VN_x (0,7 < x < 1,0)$	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕								
$TiN_x (0,5 < x < 1,0)$	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕								
$TiC_x (0,6 < x < 1,0)$	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕								
$VC_x (0,7 < x < 1,0)$	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕								
$NbC_x$													
$TaC_x$													
$TiC_xO_y$													
$TiN_xO_y$													
$VN_xO_y$													
$Mn_{4-x}CuN_{1-x/4}O_{x/4}$	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕								
$Mn_{4-x}NiN_{1-x/4}O_{x/4}$	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕								
$Mn_{4-x}ZnN_{1-x/4}O_{x/4}$	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕								
$Mn_{4-x}CrN_{1-x/4}O_{x/4}$	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕								
$Mn_{4-x}FeN_{1-x/4}O_{x/4}$	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕								

$TiN_{1,01}, a=4,320$   
 $VN_{1,0}, a=4,143$

Примечание. Условные обозначения: а,  $\mu$ ,  $T_c$  — знак «+» — то же, что в табл. 1;  $d_1$ ,  $d_2$  — дефектность металлической и неметаллической подрешеток, соответственно;  $\rho$  — электросопротивление,  $\chi$  — магнитная восприимчивость,  $K$  — сдвиг ЯМР, т. д. с. — термодинамические свойства,  $T_{кр}$  — температура критического перехода,  $\eta$  — параметр упорядочения; знак ⊕ обозначает, что свойство есть функция  $T$  и  $p$ .

$$\rho_{12} = 2c(1-c)(1+\delta), \quad \rho_{11} = c[c - \delta(1-\delta)], \quad (3)$$

$$\rho_{22} = (1-c)(1-c-\delta);$$

$\delta$  — параметр корреляции. Матрица (2) однозначно раскладывается на ЭМКК, а свойство раствора может быть представлено в виде

$$F = \rho_{11}f_1 + \rho_{22}f_2 + \rho_{12}f_3, \quad (4)$$

где  $f_1$ ,  $f_2$  и  $f_3$  — значения интерпретирующего свойства для соединений А, В и  $A_{1/2}B_{1/2}$ , соответственно. Используя уравнения (3), (4) и значения  $f_i$  для выбранных выше компонентов, легко получить концентрационную зависимость свойства  $F$  (при  $\delta=0$ ). Имея экспериментальную кривую свойство — состав, можно рассчитать изменение параметра корреляции  $\delta$  и соответствующие  $\rho_{ij}$ . Подобные задачи решены для концентрационных зависимостей энергии решетки  $u$  и температуры Дебая  $\theta$  твердых растворов  $KI_cVg_{1-c}$  и  $Rb_cK_{1-c}Cl$  [25] и  $Fe_cNi_{1-c}$  инвариного сплава [26, 27].

В сложных многокомпонентных растворах задача определения упорядочения атомов  $\lambda$  или  $\delta$  может оказаться непосильной для МКК и экспериментально неразрешимой. В то же время не следует исключать из внимания возможность применения метода к таким сложным растворам, которые условно считаются одноподрешеточными, т. е. в которых не могут быть учтены неэквивалентные катионные положения, но зато известны валентные состояния ионов. В частности, в работе [29] МКК применен для ионных шпинельных твердых растворов.

Таким образом, метод кластерных компонентов позволил не только интерпретировать с единых позиций концентрационные зависимости дефектных и бездефектных оксидов, карбидов, нитридов, оксикарбидов, металлических сплавов и расплавов, но и получить ценную дополнительную информацию о структуре исследуемых веществ. Применение ЭВМ в МКК значительно расширяет ассортимент интерпретируемых свойств и исследуемых систем. Представляется, что метод кластерных компонентов будет полезен при рассмотрении многих процессов химии и физики твердого тела, металлургии, керамического производства, где участвуют сложные многокомпонентные твердые и жидкие растворы и расплавы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Мень, М. П. Богданович, Ю. П. Воробьев, Р. Ю. Добровинский, Г. И. Чуфаров. Докл. АН СССР, 1969, 188, 141.
2. А. Н. Мень, М. П. Богданович, Ю. П. Воробьев, Г. И. Чуфаров. Там же, 1969, 186, 1355.
3. М. П. Богданович, А. Н. Мень, Ю. П. Воробьев, Г. И. Чуфаров. Физика твердого тела, 1969, 11, 2665.
4. А. Н. Мень, М. П. Богданович, Ю. П. Воробьев,

Р. Ю. Добровинский, Ю. Н. Курушин, Г. И. Чуфаров. Укр. физ. ж., 1969, 14, 1709.

5. А. Н. Мень, М. П. Богданович, Ю. П. Воробьев, Г. И. Чуфаров. Изв. АН СССР, Металлы, 1970, 2, 135.

6. A. N. Men, M. P. Bogdanovitch, Yu. P. Vorobjov, R. Yu. Dobrovinski, G. I. Chufarov. J. Phys. Chem. Sol., 1970, 31, 2117.

7. А. Н. Мень, Р. Ю. Добровинский, М. П. Богданович, Ю. П. Воробьев, Г. И. Чуфаров. Геохимия, 1970, 12, 1456.

8. М. П. Богданович. К интерпретации зависимости свойства — состав, свойство — температура в модели кластерных компонентов. (Автореф. канд. дисс.). Свердловск, 1970 (Уральск. гос. ун-т).

9. В. М. Камышов, А. Г. Горбатов, А. Н. Мень, Ю. А. Нечаяев, Т. С. Субботин, Докл. АН СССР, 1971, 198, 631; Изв. вузов, Физика, 1972, 6, 63.

10. Б. И. Сергин, Н. А. Ватолин, А. Н. Мень. Ж. физ. хим., 1971, 45, 2635; 1972, 46, 1569; 1974, 48, 679, 683.

11. Ю. П. Воробьев, К. Ю. Шуняев, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1973, 9, 450.

12. Ю. П. Воробьев, Т. И. Селиванова, А. Н. Мень, В. М. Таланов. Там же, 1974, 10, 5, 876.

13. В. М. Таланов, Ю. П. Воробьев, Т. И. Селиванова, А. Н. Мень. Там же, 11, 2031.

14. Ю. П. Воробьев, Т. И. Селиванова, А. Н. Мень, В. М. Таланов. Там же, 10, 5, 864.

15. А. Н. Мень, М. П. Богданович, Ю. П. Воробьев, Р. Ю. Добровинский, Г. И. Чуфаров. Ж. физ. хим., 1971, 45, 3, 719; 10, 2464.

16. Г. Н. Ильнинова, М. П. Богданович, Ю. П. Воробьев, А. Н. Мень, Г. П. Попов, Н. И. Чуфаров. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1971, 7, 8, 1471.

17. В. М. Таланов, Ю. П. Воробьев, А. Н. Мень, В. М. Левченко. Изв. вузов, Физика, 1974, 6, 126.

18. А. Н. Мень, Ю. Н. Курушин, Ю. П. Воробьев, В. Н. Киселев, Г. И. Чуфаров. Докл. АН СССР, 1971, 198, 2, 367.

19. Ю. П. Воробьев, М. П. Богданович, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров. Ж. физ. хим., 1971, 45, 2, 301.

20. A. N. Men, M. P. Bogdanovitch, Yu. P. Vorobjov, R. Yu. Dobrovinski, G. I. Chufarov. Ann. Chim. (France), 1970, 5, 4, 309.

21. Б. Н. Варской, Ю. П. Воробьев, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров. Докл. АН СССР, 1972, 203, 1, 75.

22. А. Н. Мень, М. П. Богданович, Б. Н. Варской, Ю. П. Воробьев, П. В. Гельд, А. Г. Горбатов, Р. Ю. Добровинский, В. М. Камышов, Г. И. Чуфаров. Ж. физ. хим., 1972, 46, 1516.

23. V. M. Talanov, Yu. P. Vorobjov, A. N. Men. J. Phys. Chem. Sol., 1975, 36, 7/8, 341.

24. М. П. Богданович, Ю. П. Воробьев, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров. Физ. металл. и металловед., 1970, 30, 3, 634.

25. А. Н. Мень, Ю. П. Воробьев, К. Ю. Шуняев, Г. И. Чуфаров. Докл. АН СССР, 1973, 211, 3, 639.

26. Б. В. Сальников, Ю. П. Воробьев, А. Н. Мень. Физика твердого тела, 1973, 15, 7, 2232.

27. Б. В. Сальников, Ю. П. Воробьев, А. Н. Мень. Там же, 9, 2848.

28. А. Н. Мень, Ю. Н. Курушин и др. Ж. физ. хим., 1968, 42, 3, 738.

29. Ю. П. Воробьев, М. П. Богданович, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров. Физико-химические основы металлургических процессов. М., «Наука», 1973, с. 215.

В. Н. ЧЕБОТИН

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ ДЕФЕКТНЫХ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ключом к пониманию большинства физико-химических явлений, связанных с переносом вещества и электричества в твердых телах, являются представления о дефектах кристаллической решетки. Основы теории разупорядоченности твердых тел заложены около 40 лет назад в классических работах Френкеля, Иоста, Шоттки и, главным образом, Вагнера. Однако достаточно строгий математический аппарат этой теории разработан значительно позднее Крёгером и Винком и подробно изложен в книге Крёгера [1].

В настоящем сообщении излагаются некоторые результаты исследований, проводимых в Институте электрохимии УНЦ АН СССР и Уральском государственном университете им. А. М. Горького, по дальнейшему развитию теории разупорядоченности твердых тел и ее приложению к явлениям переноса в ионных соединениях. Более подробно теория изложена в книге [2] и обзорной статье [3], а также в оригинальных работах [4—14].

В основу теории положена классическая модель кристалла, состоящего из положительно и отрицательно заряженных ионов. По современным квантовохимическим представлениям, такая модель — довольно грубое приближение к реальным кристаллам, особенно оксидам, где доля валентной связи может достигать 50%. Однако, как показано в работе [4], в рамках используемого нами математического аппарата статистической термодинамики основную роль играет не величина истинного заряда ионов, а эффективные заряды дефектов, ответственных за явления переноса в кристаллах. Так как эти заряды имеют целочисленные значения, то используемый аппарат позволяет описывать систему дефектов как совокупность классических квазичастиц, не рассматривая их тонкую структуру.

При построении статистической термодинамики дефектных ионных кристаллов мы учитывали наличие следующих дефектов: катионных и анионных вакансий, катионов и анионов в

междоузлиях, дефектов замещения основных ионов примесными и парных комплексов, состоящих из указанных дефектов. Эффективные заряды (степени ионизации) перечисленных дефектов предполагались произвольными. Кроме того, допускалось существование свободных электронов в зоне проводимости и электронных дырок в валентной зоне.

Химические потенциалы ионов были вычислены дифференцированием выражения для свободной энергии кристалла по концентрациям всех имеющихся ионов и дефектов при учете условий связи между ними [5]. Полученные выражения для химических потенциалов ионов сорта  $i$  имеют вид

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln \frac{c_i}{c_{i\Box}} \quad (1)$$

В эти выражения, кроме концентрации  $i$ -ионов, входят концентрации полностью ионизованных вакансий в соответствующей подрешетке  $c_{i\Box}$ . Из уравнений (1) следуют выражения для химических потенциалов основного и примесного соединений, соответственно:

$$\mu_{M'X_{v'}} = \mu_0' + kT \ln c'; \quad (2)$$

$$\mu_{M''X_{v''}} = \mu_0'' + \gamma kT \ln c'', \quad (3)$$

где  $c'$  и  $c''$  — мольные доли соединений  $M'X_{v'}$  и  $M''X_{v''}$ . В выражении (3) для химического потенциала примесного соединения перед  $\ln c''$  стоит множитель  $\gamma$ , отличный от единицы при разных валентностях основного  $z'$  и примесного  $z''$  катионов. Он равен

$$\gamma = z''/z' \quad \text{при } z'' > z'; \quad (4)$$

$$\gamma = 1 + \frac{z' - z''}{z_x} \quad \text{при } z'' < z'. \quad (5)$$

Отличие этого множителя от единицы говорит о том, что при различных валентностях основного и примесного катионов твердые ионные растворы — существенно не идеальные системы даже при очень малых концентрациях примеси.

При выводе уравнения (1) в качестве побочного результата получена система уравнений, связывающих между собой концентрации всех рассматриваемых дефектов. Эти уравнения имеют смысл закона действующих масс в применении ко всем возможным квазихимическим реакциям между дефектами. Таким образом, правомочность применения закона действующих масс к реакциям между дефектами, постулированная в прежних теориях, здесь получила статистическое обоснование.

Уравнения закона действующих масс использованы для вычисления концентраций дефектов в нестехиометрическом ионном соединении при равновесии с окружающей газовой фазой, содержащей неметаллический компонент соединения. Система

уравнений относительно концентраций всех имеющихся дефектов решена в ряде предельных случаев [6].

Подобные системы уравнений были сформулированы Крёгером и Винком [1]. Они предложили графический метод решения таких систем при численном задании констант. Однако этот метод, при всей его наглядности, чрезвычайно неудобен для практического использования из-за громоздкости. В отличие от указанных авторов, мы решили задачу аналитически для наиболее важных предельных случаев. Полученные формулы описывают концентрации носителей тока — электронов и дырок — в зависимости от температуры и парциального давления неметалла в газовой фазе. Для чистого кристалла концентрация свободных электронов или дырок описывается уравнением

$$n = A(T) p_{X_2}^{1/m} \exp\left(-\frac{e}{kT}\right), \quad (6)$$

где  $A(T)$  — слабая функция температуры;  $m$  — параметр, положительный для проводников  $p$ -типа и отрицательный для проводников  $n$ -типа. Значения  $m$  для кристалла с дефектами Шоттки сведены в табл. 1.

Для примесных соединений вместо уравнения (6) получена формула

$$n = A(T) p_{X_2}^{1/m} c^{1/s} \exp\left(-\frac{e}{kT}\right), \quad (7)$$

где  $c$  — концентрация примеси. В выражении (7) знак  $m$  определяется тем же правилом, что и в формуле (6), знак  $s$  следующим образом: примеси катионов с большей валентностью, чем у основных катионов, играют роль донорных центров, т. е. увеличивают концентрацию свободных электронов и уменьшают концентрацию дырок, примесные катионы с меньшей валентностью играют роль акцепторных центров и оказывают противоположное влияние. Значения  $m$  и  $s$  для кристалла с дефектами Шоттки сведены в табл. 2.

При изучении окисления металлов рядом авторов было замечено, что добавление в атмосферу окисления некоторых посторонних газов приводит к существенному изменению кинети-

Таблица 1

Значения параметра  $m$  в формуле (6) для чистого кристалла с дефектами Шоттки

Условие электронейтральности	$m$
$n^- = n^+$	$\infty$
$\zeta_1 N_{1\Box}^{z_1^-} = \zeta_2 N_{2\Box}^{z_2^+}$	$\pm 2z_2 \cdot \frac{\zeta_1 + \zeta_2}{z_1 + z_2}$
$z_1 N_{1\Box}^{z_1^-} = z_2 N_{2\Box}^{z_2^+}$	$\pm 2z_2$
$n^+ = \zeta_1 N_{1\Box}^{z_1^-}$	$2(\zeta_1 + 1) \cdot z_2 / z_1$
$n^- = \zeta_2 N_{2\Box}^{z_2^+}$	$-2(\zeta_2 + 1)$

Таблица 2

Значения параметров  $s$  и  $m$  в формуле (7) для примесного кристалла с дефектами Шоттки

Условие		s	m
электронейтральности	нормировки		
$n^- = \zeta_D N_D^{\zeta_D^+}$ $n^+ = \zeta_A N_A^{\zeta_A^-}$	По формулам физики полупроводников		$\infty$ $\infty$
$N_D^+ = \zeta_1 N_{1\Box}^{\zeta_1^-}$ $\zeta_D N_D^{\zeta_D^+} = \zeta_1 N_{1\Box}^{\zeta_1^-}$	$N_D = N_D^{\times}$ $N_D = N_D^{\zeta_D^+}$	$\zeta_1 + 1$ $\zeta_1$	$2(\zeta_1 + 1) z_2 / z_1$ $2\zeta_1 \cdot z_2 / z_1$
$N_A^- = \zeta_2 N_{2\Box}^{\zeta_2^+}$ $\zeta_A N_A^{\zeta_A^-} = \zeta_2 N_{2\Box}^{\zeta_2^+}$	$N_A = N_A^{\times}$ $N_A = N_A^{\zeta_A^-}$	$\zeta_2 + 1$ $\zeta_2$	$2(\zeta_2 + 1)$ $2\zeta_2$

Примечание. Индексы  $D$  и  $A$  относятся соответственно к донорным и акцепторным примесям.

тики окисления. Например, никель катастрофически окисляется в газовых смесях, содержащих сернистый газ. При этом меняются и основные характеристики окалины, такие, как электропроводность и числа переноса.

Указанный эффект был рассмотрен на основании следующей модели [7]. Сера растворяется в кристалле в виде ионов  $S^{2-}$ , замещая кислород в его узлах. Однако в силу меньшей электроотрицательности, по сравнению с кислородом, ионы  $S^{2-}$  могут частично окисляться до субионов  $S^-$ , захватывая дырки из валентной зоны окисла. В результате в кристалле уменьшаются концентрации дырок и анионных вакансий и увеличиваются концентрации электронов и катионных вакансий. Добавка в газовую фазу более электроотрицательного компонента, чем кислород, оказывает противоположное влияние.

Применение закона действующих масс к указанным реакциям дало систему уравнений относительно концентраций основных дефектов кристалла в зависимости от состава газовой фазы. Полученные уравнения позволили объяснить результаты большой серии экспериментов, выполненных в Уральском государственном университете по изучению кинетики окисления ряда металлов в газовых смесях  $O_2 + CO_2 + SO_2$ , электропроводности и термо-э.д.с. продуктов окисления при равновесии с этими газовыми смесями, а также э.д.с. электрохимических ячеек. Например, для параболической константы окисления никеля

или кобальта в зависимости от парциального давления сернистого газа получено уравнение [3]

$$\left(\frac{K}{K_0}\right)^{(\zeta+1)/\zeta} = 1 + C p_{SO_2}, \quad (8)$$

для электропроводности окислов NiO и CoO существует зависимость

$$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)^{\zeta+1} = 1 + C p_{SO_2}. \quad (9)$$

Здесь  $\zeta$  — эффективный заряд катионной вакансии в окалине, для NiO и CoO равный соответственно 2 и 1;  $K_0$  и  $\sigma_0$  относятся к атмосфере, не содержащей  $SO_2$ . Измерения показали, что соотношения (8) и (9) удовлетворительно выполняются при сравнительно малых содержаниях сернистого газа, при которых растворимость серы в окислах невелика.

При описании неравновесных процессов диффузии, термической диффузии, окисления металлов, а также при вычислении характеристик гальванических ячеек обычно используется фундаментальное уравнение термодинамики необратимых процессов, которое в применении к ионному кристаллу записывается в виде

$$I_i = - \frac{z_i}{q_i^2} \left[ T \cdot \frac{d}{dx} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) + q_i \frac{d\varphi}{dx} + \frac{u_i}{T} \cdot \frac{dT}{dx} \right]. \quad (10)$$

Это уравнение носит эмпирический характер и опирается на постулат Вагнера о независимом движении частиц разных сортов. Однако в случае твердых тел справедливость постулата Вагнера не очевидна, особенно если два сорта частиц перемещаются по узлам одной подрешетки. Поэтому уравнение (10), для установления границ его применимости, было выведено из статистического рассмотрения явлений переноса при вакансионном механизме перескока ионов и оказалось справедливым, если пренебрегать корреляционным эффектом диффузии. А так как корреляционный эффект чаще всего лежит в пределах погрешностей современных экспериментов по переносу, уравнение (10) можно считать достаточно точным.

Уравнения (1) и (10) положены в основу феноменологической теории взаимной диффузии в ионных кристаллах [8]. Основной отличительной чертой диффузии в этих кристаллах является то, что ионы движутся не только в концентрационном, но и в электрическом поле; кроме того, из-за разных подвижностей катионов и анионов возникает эффект Киркендала. Решение задачи приводит к выражениям для киркендалевой скорости движения меток и эффективного коэффициента взаимной диффузии, заметно отличающимся от соответствующих выражений прежних теорий, где не учитывалось специфическое влияние дефектов. Так, для коэффициента взаимной диффузии в разбавленном твердом растворе получается



$$\bar{D} = \gamma D^*, \quad (11)$$

где  $D^*$  — коэффициент самодиффузии примеси, а множитель  $\gamma$  определяется уравнениями (4) и (5).

При взаимной диффузии в твердом растворе  $M'X_v + M''X_v$  киркендалева скорость движения меток определяется выражением: в случае малоподвижных анионов

$$v = \frac{\gamma z_x D_x (z^* D^* - z' D')}{z'^2 c' D' - z^2 c^* D^*} \cdot \frac{dc^*}{dx}, \quad (12)$$

в случае малоподвижных катионов выражением

$$v = \gamma (D^* - D') \cdot \frac{dc^*}{dx}. \quad (13)$$

Скорость движения меток наиболее заметна на фоне диффузионной картины во втором случае, в системах с преобладающей подвижностью анионов, другими словами, в системах, где перемешиваются наименее подвижные частицы.

На основании уравнения (10) рассчитана также термо-э.д.с. ячеек с ионными кристаллами и газовыми электродами. Результаты применены к твердым электролитам из стабилизированной двуокиси циркония. Для этих систем коэффициент термо-э.д.с. (коэффициент Зеебека) определяется формулой

$$v = \frac{k}{e} \left( A + \frac{1}{2} \ln \frac{c_{\square}}{c_0} + \frac{5}{8} \ln T + \frac{1}{4} \ln p_{O_2} + \frac{Q^*}{2kT} \right). \quad (14)$$

Здесь  $c_0$  и  $c_{\square}$  — концентрации ионов и вакансий кислорода;  $A$  и  $Q^*$  — параметры, подлежащие определению из эксперимента. Анализ экспериментальных результатов показал [9, 10], что уравнение (14) выполняется с удовлетворительной точностью.

В химической и особенно в электрохимической кинетике большую роль играет строение и свойства двойного электрического слоя, возникающего на границе двух фаз. Применение уравнения (1) к поверхностному слою ионного кристалла позволило разработать [11—13] теорию двойного слоя в твердых электролитах, объясняющую основные экспериментальные закономерности.

Предполагалось, что поверхностный слой ионного кристалла с некоторой эффективной толщиной  $\lambda$  содержит избыточные концентрации вакансий, а также адсорбированные ионы обоих знаков. Концентрации таких поверхностных дефектов определяются работами выхода ионов из объема кристалла на поверхность; конечный скачок потенциала на поверхности обусловлен различием работ выхода для катионов и анионов. При такой модели заряд собственно поверхностного слоя ионного кристалла определяется как

$$\alpha = \frac{2\lambda N_L}{akT} \sum_i q_i^2 \exp\left(-\frac{u_i}{kT}\right) \operatorname{sh} \frac{q_i(\varphi - \psi_i)}{kT}, \quad (15)$$

откуда для емкости двойного слоя следует

$$C = \frac{2\lambda N_L}{kT} \sum_i q_i^2 \exp\left(-\frac{u_i}{kT}\right) \operatorname{ch} \frac{q_i(\varphi - \psi_i)}{kT}. \quad (16)$$

Здесь  $N_L$  — концентрация узлов решетки;  $u_i$  — половина энергии перехода иона сорта  $i$  из поверхностного узла в адсорбированное состояние, она может быть названа энергией поверхностного разупорядочения кристалла;  $\psi_i$  — потенциалы, определяемые, как указывалось выше, работами выхода катионов и анионов из объема кристалла на поверхность.

Уравнение (16) показывает, что в твердых электролитах, в отличие от водных растворов, емкость двойного слоя экспоненциально растет с температурой. Этот вывод находится в хорошем согласии с экспериментом. Так, для твердых электролитов  $ZrO_2 + Y_2O_3$  результаты измерений емкости описываются эмпирической формулой [14]

$$C = \frac{A}{x} \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) \operatorname{ch} \frac{2e(\varphi - \psi)}{akT}, \quad (17)$$

в которой  $x$  означает мольную долю  $Y_2O_3$ .

Эмпирическая формула для зависимости емкости от потенциала (17) содержит дополнительный параметр  $a$ , увеличивающийся пропорционально концентрации  $Y_2O_3$  от значений 2—4 при 8% до 7—8 при 20%  $Y_2O_3$ . Такое расхождение эксперимента с теорией может быть приписано взаимодействию дефектов в твердом электролите. Действительно, кулоновское отталкивание одноименно заряженных дефектов должно препятствовать их накоплению в большом количестве. Поэтому следует ожидать, что величина плотности заряда будет меняться с потенциалом слабее, чем в соответствии с формулой (15). Формально это можно учесть, введя в (15) некоторый эмпирический параметр  $a > 1$ . Тогда вместо формулы (16) получаем

$$C = \frac{2\lambda N_L}{akT} \sum_i q_i^2 \exp\left(-\frac{u_i}{kT}\right) \operatorname{ch} \frac{q_i(\varphi - \psi_i)}{akT}. \quad (18)$$

Отмеченная выше пропорциональность между  $a$  и  $x$  позволяет объяснить и наблюдаемую зависимость емкости от концентрации  $Y_2O_3$ , поскольку параметр  $a$  содержится в знаменателе (18).

Приведенные в настоящей статье результаты, строго говоря, применимы лишь к кристаллам с малыми концентрациями дефектов, когда можно пренебрегать их взаимодействием. Высокие же значения  $a$  в формуле (17) говорят о заметной роли взаимодействия дефектов в стабилизированной двуокиси циркония. Поэтому полученные соотношения в случае концентрированных систем следует использовать с осторожностью.

1. Ф. Крёгер. Химия несовершенных кристаллов. М., «Мир», 1969, пособие). Свердловск, 1968 (Уральск. гос. ун-т).
2. В. Н. Чеботни. Явления переноса в ионных кристаллах. (Учебное пособие). Свердловск, 1968 (Уральск. гос. ун-т).
3. В. Н. Чеботни. Физико-химические основы и механизм реакций в твердых телах. Свердловск, 1975, с. 47 (УНЦ АН СССР).
4. В. Н. Чеботни. Элементарные физико-химические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников. Новосибирск, «Наука», 1974, с. 133.
5. В. Н. Чеботни, Л. М. Соловьева. Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, 1969, вып. 13, с. 80.
6. В. Н. Чеботни. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, 1966, вып. 8, с. 119.
7. В. Н. Конев, В. Н. Чеботни, А. М. Борганцов, Л. Н. Чеснокова. Защита мет., 1970, 6, 653.
8. В. Н. Чеботни. Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР, 1973, вып. 19, с. 106.
9. С. Л. Фридман, С. Ф. Пальгуев, В. Н. Чеботни. Электрохимия, 1969, 5, 357.
10. В. Н. Чеботни, С. Л. Фридман, С. Ф. Пальгуев. Там же, 1970, 6, 1300.
11. В. Н. Чеботни, Л. М. Соловьева. Там же, 1975, 11, 1189.
12. В. Н. Чеботни, Л. М. Соловьева, И. Д. Ремез. Там же, 1975, 11, 1198.
13. В. Н. Чеботни. Там же, 1977, 13, 1829.
14. И. Д. Ремез, С. В. Карпачев, Л. М. Соловьева, В. Н. Чеботни, А. Т. Филяев. Там же, 1974, 10, 292.

П. В. ГЕЛЬД

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ IIIБ И IVБ ПОДГРУПП

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка надежных путей создания новых материалов, обладающих специфическими (и регулируемыми) физико-химическими свойствами, имеет большое и техническое, и научное значение. Решение этой задачи тесно связано с установлением корреляции между атомными характеристиками компонентов и структурой твердого тела, с одной стороны, и с природой меж-атомных взаимодействий и различными физическими свойствами этого тела, с другой.

Одна из центральных проблем теории твердых тел (в известной мере, и расплавов) — создание их электронно-валентных моделей, а также установление фононных и электронных характеристик. Ее решение даст возможность более глубоко и полно объяснить накопленную информацию о свойствах кристаллов, выяснить зависимость этих свойств от атомных и структурных параметров, а также разработать технические приемы регулирования служебных характеристик.

Последовательный квантовомеханический анализ различных параметров твердых тел связан со значительными трудностями (как принципиального, так и технического характера). Он осуществлен лишь для простейших по строению объектов. В основном оценки выполнены в одноэлектронном приближении, что делает, в частности, невозможным использование их результатов для установления важнейших энергетических параметров, зависящих от корреляции электронов.

В этих условиях особое значение для развития теории конденсированного состояния приобретает накопление разнообразной и достаточно надежной информации о свойствах кристаллов, а также установление описывающих эти свойства полупереномологических закономерностей.

На кафедре физики Уральского политехнического института исследуются интерметаллические соединения переходных ме-

таллов (в основном четвертого периода) с элементами IIIб и IVб подгрупп. Изучение таких объектов нельзя считать преждевременным, хотя многие моменты электронного строения переходных металлов (даже чистых) остаются неясными.

Во-первых, часто электронная структура соединений переходных металлов с неметаллами в известном смысле проще, чем у чистых металлов. Это связано с большими энтальпиями образования этих соединений из чистых компонентов (достигающими 25—40% от энергии атомизации чистых металлов), что говорит об образовании прочных межатомных связей, подобных существующим в ковалентных кристаллах. Иными словами, при рассмотрении электронного строения подобных соединений можно отказаться от «металл-ковалентного» дуализма, учитываемого в химии 3d-переходных металлов.

Во-вторых, изучение физических свойств обсуждаемой группы соединений оправдано тем, что многие из них (например, продукты ферросплавной промышленности, сверхпроводящие, магнитные, термоаккумулирующие и термогенеративные материалы) имеют большое практическое значение, а также представляют научный интерес (протяженные области гомогенности, большие взаимные растворимости, низкая подвижность носителей, «смазывающая» детали строения поверхности Ферми и т. д.).

С целью получения разносторонней информации об электронных и фононных характеристиках измеряли, как правило, концентрационные зависимости различных структурных и физических свойств как твердых, так и жидких интерметаллидов в широком интервале температур (4,2—2500 К). При этом особое внимание уделяли исследованию физических свойств монокристаллов (вдоль основных кристаллографических направлений), а также их особенностям вблизи критических точек (структурные и магнитные переходы). С помощью различных методов изучены основные структурные, упругие, теплофизические, электрические, магнитные и другие их характеристики.

В настоящем сообщении описаны характеристики фаз, близких по составу к  $Me_3X$ ,  $Me_5X_3$  (а также  $Me_2X$ ) и  $MeX$ . Сведения о свойствах фаз, более богатых переходными металлами, здесь не обсуждаются.

### § 1. $Me_3X$ -ФАЗЫ

Основные объекты исследования этой группы интерметаллидов — кристаллы со структурой A15 и  $DO_3$ .

#### Фазы со структурой A15 [1—3]

Рассматриваемая группа соединений — один из наиболее перспективных классов сверхпроводников. Она образована ванадием и ниобием с элементами IIIб и IVб подгрупп. Некоторые из этих

кристаллов, имеющие рекордные критические параметры, получили большое практическое использование. По теоретическим оценкам достигнутые их характеристики ( $T_c \approx 23$  К,  $H_c \approx 250$  кЭ,  $I_c \approx 10^5$  А/см<sup>2</sup>) не являются предельными. Поиски путей совершенствования сверхпроводников требуют уточнения их атомного строения, а также электронного и фононного спектров. В связи с этим были выполнены (и продолжают вестись) систематические исследования как бинарных ( $Me_3X$ , где  $Me = V, Nb, Cr$  и  $X = Al, Ga, Si, Ge$ ), так и поликомпонентных ( $(Me_1Me_2)_3(X_1X_2)_2$ ;  $(Me_1Me_2)_3X$ ;  $Me_3(X_1X_2)$ ) кристаллов со структурой типа A15, основные результаты которых сводятся к следующему.

1. Согласно выводам теории приближение состава твердого раствора к стехиометрическому,  $Me_3X$ , приводит к резкому возрастанию критической температуры. Так, для термодинамически равновесного германида ниобия  $Nb_3Ge$  критическая температура  $T_c = 6,7$  К, в то время как для метастабильного  $Nb_3Ge$  она составляет  $\approx 23$  К. Очевидно именно поэтому равновесный препарат  $Nb_3Al_{0,8}Ge_{0,2}$ , отличающийся комплектной решеткой, обладает особо высокими значениями  $T_c$ . Кроме того, выяснилось, что чужеродные атомы при образовании поликомпонентных твердых растворов с комплектной решеткой влияют на температуру перехода в сверхпроводящее состояние по-разному: они понижают  $T_c$  высокотемпературных сверхпроводников (например,  $V_3Si$ ), но могут как повышать (например,  $(V, Nb)_3Ge$ ), так и понижать  $T_c$  в фазах с низкими критическими температурами (например,  $(V, Cr)_3Ge$ ).

2. Изучены концентрационные зависимости  $T_c$ , электронной теплоемкости, сдвига Найта, магнитной восприимчивости, электропроводности, и термо-э. д. с. и некоторых других параметров, использованные для оценки плотности состояний на уровне Ферми. Расчеты проводили с помощью диаграммного метода Клогстона, метода Коэна и по коэффициенту электронной теплоемкости. Хотя совпадение численных значений плотностей состояний  $N(E_F)$  не всегда было достаточно хорошим, во всех случаях характер концентрационных зависимостей  $N(E_F)$  был однотипен (рис. 1). По понятным причинам предпочтение отдавалось результатам, полученным на основании изучения низкотемпературной теплоемкости. Кроме того, эти данные позволили установить значения характеристических температур изученных интерметаллидов, а также условия размягчения кристаллических решеток.

3. Между концентрационными зависимостями  $N(E_F)$  в сплавах на основе ванадия и хрома и их критическими температурами существует параллелизм (рис. 2). Аналогичная корреляция наблюдается также и между параметрами электрон-фононного взаимодействия (и кулоновского потенциала отталкивания) и  $T_c$ .

4. Температура перехода в сверхпроводящее состояние фаз со структурой типа A15 зависит как от особенностей электрон-

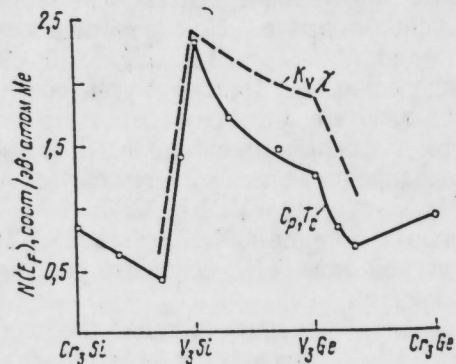


Рис. 1. Влияние состава твердых растворов со структурой типа A15 на плотность состояний на уровне Ферми. Сплошная линия — по результатам исследования низкотемпературной теплоемкости; штриховые — по данным о сдвиге Найта и магнитной восприимчивости.

ного, так и фононного спектров. В фазах на основе ванадия (например,  $V_3X$  и  $(V_{1-x}Cr_x)_3X$ ) главную роль в формировании сверхпроводящих свойств играет плотность состояний на уровне Ферми. Напротив, в сплавах, содержащих ниобий (в частности, в препаратах  $(V_{1-x}Nb_x)_3Ge$ ), критическая температура в большей мере определяется характеристиками фононного спектра.

### Фазы со структурой $DO_3$ [4—6]

Рассмотрим важнейшие результаты исследования физических свойств  $Mn_3Si$  и  $Fe_3Si$  и их взаимных растворов. Последние представляют особый интерес, поскольку образованы компонентами с различным типом магнитного упорядочения (анти- и ферромагнитного).

1. Методами рентгеновского и нейтронографического исследований установлено, что  $Mn_3Si$  и  $Fe_3Si$  отличаются высокой степенью упорядочения по типу  $DO_3$ . В частности, вероятности размещения атомов металлов в позициях  $A$  и  $B$  близки к 0,98—0,99, а в позициях  $C$  — к 0,92—0,94. Более сложный атомный порядок наблюдается в твердых растворах  $(Fe_{1-x}Mn_x)_3Si$  при  $0 \leq x \leq 1$ . Здесь при последовательном замещении атомов железа атомами марганца с ростом  $x$  от 0 до 0,33 последние располагаются только по узлам  $C$ , в то время как позиции  $A$  и  $B$  полностью остаются заселенными атомами железа. С дальнейшим ростом концентрации марганца ( $x > 0,33$ ) его атомы замещают не только узлы  $C$ , но и возрастающее число узлов в подрешетке  $A, B$ . К аналогичным выводам приводят данные, полученных при ЯГР-исследованиях. Причины этого связаны с тем, что энергия связи атомов кремния с атомами железа больше, чем с атомами

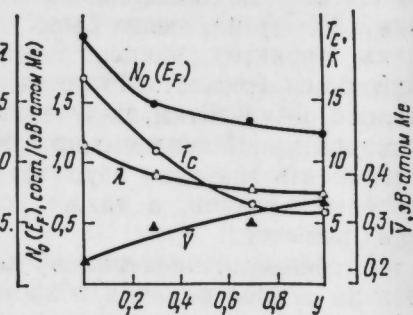


Рис. 2. Влияние состава твердых растворов  $V_3(Si_{1-y}Ge_y)$  на плотность состояний  $N_0(E_F)$ , константу электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$ , параметр спаривания  $\bar{V}$  и на критическую температуру  $T_c$ .

марганца. Иными словами, последние в первую очередь располагаются в не смежных с атомами кремния  $C$ -позициях.

2. В результате исследования микроструктуры, а также температурных зависимостей теплоемкостей, коэффициентов электропроводностей, намагниченности насыщения и упругих констант образцов « $Mn_3Si$ » разного состава установлена температура антиферромагнитного перехода ( $T_N \approx 21,65$  К) и концентрационная область его гомогенности (рис. 3). На основании нейтронографических данных подтвержден не только антиферромагнетизм  $Mn_3Si$ , но и установлена его магнитная структура.

Кроме того, изучение политерм коэффициентов термического расширения, упругих констант, магнитных характеристик и теплоемкостей твердых растворов  $(Fe_{1-x}Mn_x)_3Si$  позволило уточнить область составов, в пределах которых сплавы склонны к антиферромагнитному и к ферромагнитному упорядочению. Полученные данные послужили основой для построения их магнитной диаграммы.

3. Экспериментальная информация о концентрационных зависимостях магнитных и электрических характеристик твердых растворов  $(Fe_{1-x}Mn_x)_3Si$  использована для нахождения средних магнитных моментов на атом металла, эффективных магнитных моментов и парамагнитной температуры Кюри. Аналогичные данные получены при изучении квазибинарной системы  $Fe_3Si - Co_3Si$ , компоненты которой обладают достаточно большой взаимной растворимостью.

### § 2. $Me_3X_3$ -ФАЗЫ

Ввиду сложности строения и, в частности, наличия неэквивалентных позиций в решетках, интерметаллические соединения отличаются исключительным разнообразием свойств. Среди таких соединений встречаются парамагнетики, антиферромагнетики (с коллинеарной и скошенной структурами) и ферромагнетики. Несмотря на разнообразие их структур, наиболее распространены следующие типы кристаллических решеток:  $D8_8(Mn_5Si_3, Fe_5Si_3, Mn_5Ge_3)$ ,  $B8_2(Fe_5Ge_3, Co_5Ge_3, Ni_5Ge_3...)$ . Рассмотрим некоторые их особенности.

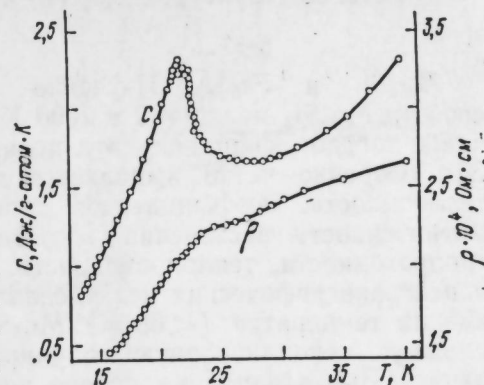


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости и удельного электро-сопротивления  $Mn_3Si$ .

$Mn_5Si$  и  $Fe_5Si_3$ . Изучение разнообразных физических свойств  $Mn_5Si_3$  между 4,2 и 2000 К позволило установить наличие в твердом силициде двух превращений: вблизи 66 и 99 К. Это особенно четко выявляется при исследовании политерм теплоемкости, коэффициентов термического расширения, намагниченности насыщения, магнитной восприимчивости, электропроводности, теплопроводности, а также при рентгеновских и нейтронографических исследованиях (рис. 4). Так, в области низких температур ( $<66$  К)  $Mn_5Si_3$ -антиферромагнетик имеет сложную неколлинеарную модулированную спиновую конфигурацию. Высказанное на основе нейтронографических исследований предположение о несовпадении магнитной и химической элементарной ячейки требует, по-видимому, пересмотра. Этому предположению противоречит обнаруженный в области низких температур ( $<20$  К) слабый ферромагнетизм  $Mn_5Si_3$  (рис. 5), который, согласно Турову, для антиферромагнитных структур может наблюдаться только в том случае, когда химическая и магнитная ячейки совпадают друг с другом.

Природа высокотемпературного превращения ( $\sim 99$  К) не совсем ясна. Судя по результатам термических и рентгеновских исследований, его можно было бы объяснить структурным переходом, связанным с ромбическим искажением структуры. Однако нейтронографическое исследование температурных зависимостей магнитных рефлексов не исключает и некоторых изменений магнитной структуры силицида. В связи с этим в качестве альтернативы следует рассмотреть схему: неколлинеарный антиферромагнетик — коллинеарный антиферромагнетик — парамагнетик.

Совместный анализ результатов исследования транспортных характеристик монокристаллических образцов  $Mn_5Si_3$  позволил оценить роль как электронной, так и фононной составляющих, механизмов рассеяния, носителей зарядов и энергии, а также влияние щели в электронном спектре и критических флуктуаций локализованных магнитных моментов на электроны проводимости.

Наконец, в результате изучения низкотемпературной теплоемкости (13—60 К)  $Mn_5Si_3$  уточнены не только его термодинамические характеристики, но и оценена плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ , а также выявлена особенность изменения теплоемкости вблизи критических точек. Выяснилось, что плотность состояний велика (5,8 *сост/эВ·атом Mn*), т. е. уровень Ферми проходит вблизи середины весьма узкой *d*-полосы, что согласуется с преимущественным антиферромагнитным взаимодействием атомов марганца. Кроме того, оказалось, что низкотемпературное превращение носит характер не-

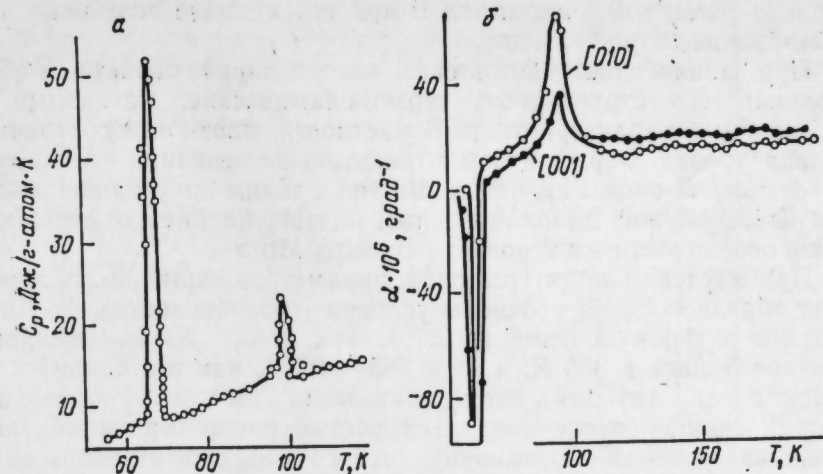


Рис. 4. Политермы теплоемкости (а) и коэффициентов термического расширения (б)  $Mn_5Si_3$ .

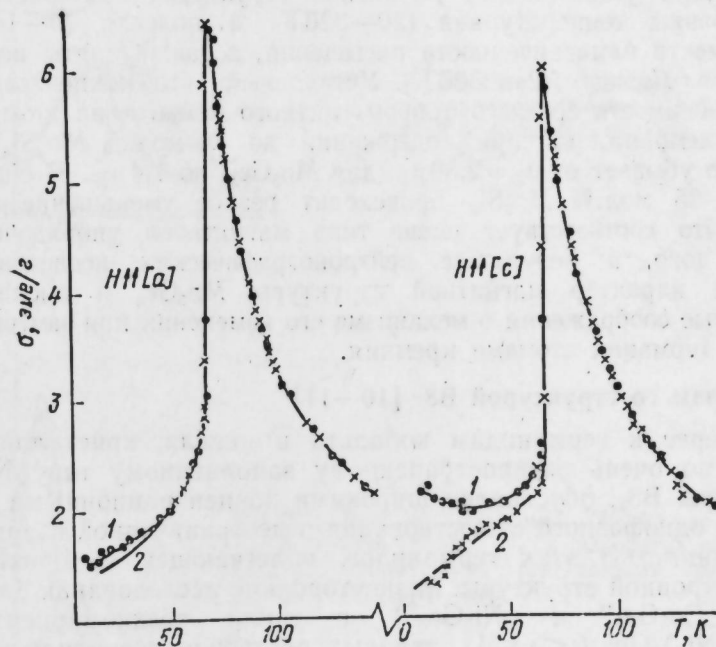


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности монокристалла  $Mn_5Si_3$  в поле  $H=12,5$  кЭ, параллельном осям *a* и *c*. Образцы охлаждены в поле (1) и без поля (2).

сколько размытой  $\delta$ -аномалии и при его анализе возможно использование теории Ландау.

При аналогичном комплексе исследований свойств  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  уточнены его структурные, термодинамические, магнитные и электронные характеристики. В частности, плотности состояний вблизи уровня Ферми в нем относительно невелики ( $N(E_F) = 1,2 \text{ сост/эВ} \cdot \text{атом Fe}$ ), что совместно с таким же его значением для  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  служит дополнительным подтверждением отмеченной выше особенности электронного спектра  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ .

При изучении политерм ряда параметров поликристаллических образцов  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  уточнены условия (и особенности) его магнитного разупорядочения (рис. 6). Так, точка Кюри поликристаллов близка к 355 К, а не к 385—393 К, как это чаще всего указывалось другими исследователями. Наконец, аномалия модуля сдвига (оцененная по скоростям распространения ультразвука) позволила установить, что в  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  существенное значение имеет анизотропия обменного взаимодействия.

$\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ . В отличие от  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , германид  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  — ферромагнетик с точкой Кюри, близкой к 300 К. Судя по результатам рентгеновских и металлографических исследований, он образует с  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  неограниченный ряд твердых растворов, магнитные свойства которых сложным образом меняются с изменением состава. Для установления магнитной структуры этих растворов исследованы температурная (20—320 К) и полевая (0—14 кЭ) зависимости намагниченности насыщения, а также сняты нейтронограммы (между 4,2 и 300 К). Установлено, что концентрационная зависимость среднего ферромагнитного момента на атом марганца немонотонна: при содержании до 70 мол.%  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  она линейно убывает от  $\mu_f = 2,30 \mu_B$  (для  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ ) до  $1,4 \mu_B$ . В области же 70—85 мол.%  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  происходит резкое уменьшение  $\mu_f$  до нуля, что соответствует смене типа магнитного упорядочения. Кроме того, в результате нейтронографических исследований уточнен характер магнитной структуры  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  и высказаны некоторые соображения о механизме его изменения при замещении атомов германия атомами кремния.

### Фазы со структурой $\text{B8}_2$ [10—11]

Интерес к германидам кобальта и никеля, кристаллизующихся по очень распространенному заполненному типу  $\text{NiAs}$ -структуры  $\text{B8}_2$ , обусловлен широкими концентрационными границами однофазного существования и неограниченной взаимной растворимостью этих германидов, облегчающей установление их электронной структуры. Разносторонние исследования бинарных („ $\text{Co}_5\text{Ge}_3$ ” и „ $\text{Ni}_5\text{Ge}_3$ ”), а также трехкомпонентных (( $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ ) $_5\text{Ge}_3$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ) твердых растворов позволили уточнить условия образования, некоторые структурные особенности, а также основные электронные характеристики этих фаз переменного состава. При этом получены следующие результаты.

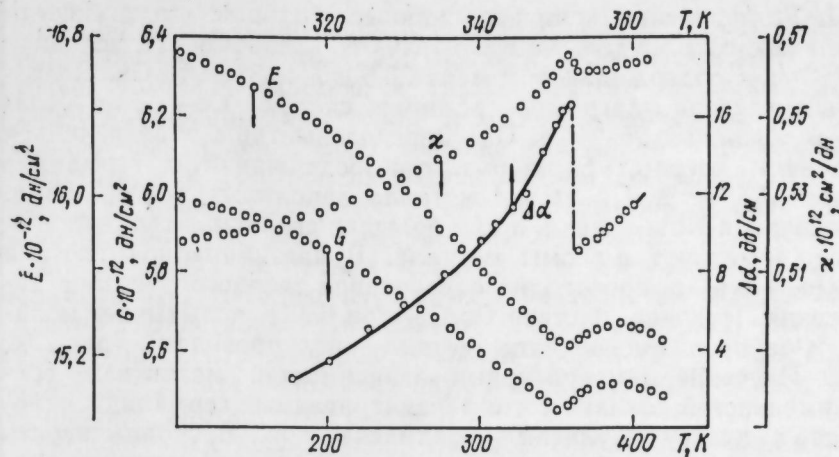


Рис. 6. Политермы модуля упругости  $E$ , сдвига  $G$ , сжимаемости  $\chi$  и затухания ультразвука  $\Delta\alpha$  для  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ .

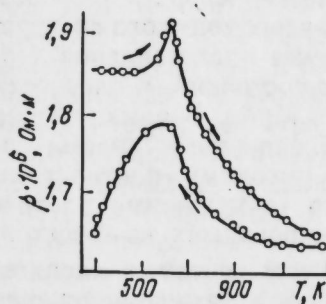


Рис. 7. Влияние температуры на удельное электросопротивление  $\text{Co}_5\text{Ge}_3$  при нагреве и охлаждении образца, закаленного от  $800^\circ\text{C}$ .

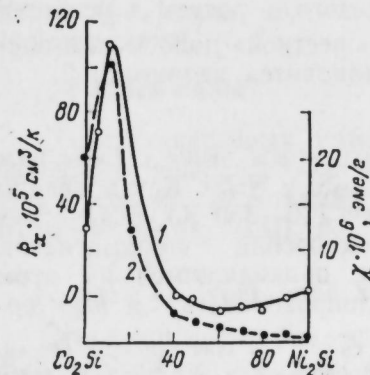


Рис. 8. Изотермы (300 К) коэффициента Холла (1) и парамагнитной восприимчивости (2) твердых растворов  $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5\text{Si}$ .

1. Установлены концентрационные границы гомогенности бинарных германидов. Раствор „ $Ni_5Ge_3$ ” однофазен в условиях 800°С при содержании в нем от 35,5 до 43,5 ат. % Ge. Разработана частная диаграмма состояния системы Co—Ge в области содержаний 25—45% Ge. Определены типы образующихся при этом твердых растворов: при содержании в германиде менее 37,5 ат. % Ge атомы металла заполняют тригональные междоузлия NiAs-ячейки, а при больших его концентрациях частично замещают d-атомы металла. В квазибинарной системе  $Co_5Ge_3$ — $Ni_5Ge_3$  происходит образование твердого раствора замещения. Наконец, раствор  $Co_5Ge_3$  при 650 К испытывает полиморфное превращение типа металл—полупроводник (рис. 7).

2. Изучение температурных зависимостей магнитных восприимчивостей показало, что рассматриваемые германиды относятся к классу паулиневых парамагнетиков. Восприимчивость германидов кобальта на порядок больше восприимчивости аналогичных никелевых фаз, а в твердых растворах  $(Co_{1-x}Ni_x)_5Ge_3$  обнаруживается немонотонное ее уменьшение с ростом  $x$ . Сходным образом зависит от состава электросопротивление германидов и абсолютные значения коэффициента Холла.

3. В результате исследования физических свойств германидов предложена схема их электронного энергетического спектра. Для ее построения использованы основные представления теоретико-группового анализа электронных состояний, в частности применявшиеся Гуденафом при изучении MnAs. В рамках этого приближения энергетическая полоса вблизи уровня Ферми состоит из перекрывающихся узкой (с высокими плотностями состояний)  $e_g$ -зоны и более растянутого (с меньшими плотностями состояний)  $\Gamma_{T_1}$ -подуровня, сформированных из d-состояний атомов переходного металла. Оценены основные характеристики этих зон, подвижности носителей, а также положение уровня Ферми, монотонно перемещающегося с ростом концентрации никеля в твердом растворе  $(Co_{1-x}Ni_x)_5Ge_3$  из узкой (шириной около 0,1 эВ)  $e_g$ -зоны в более пологую (протяженностью около 2 эВ)  $\Gamma_{T_1}$ -зону. Кроме того, с ростом  $x$  усиливается перекрытие этих зон, и модель «жесткой» полосы для рассматриваемых твердых растворов становится непригодной.

### Фазы со структурой C23 [12]

Структурами, близкими к рассмотренным выше структурам интерметаллидов, обладают  $\delta$ -фазы  $Co_2Si$  и  $Ni_2Si$ . Как показало изучение температурных зависимостей (10—350 К) физических свойств,  $\delta=Co_2Si$  — кюри — вейссовский парамагнетик (с  $\theta_c=40$  К и магнитным моментом, приходящимся на атом кобальта, близким к 0,32  $\mu_B$ ), теплопроводность\* и электро-

\* Рост теплопроводности, по-видимому, связан со значительным рассеянием акустических фононов на электронах проводимости и с доминирующей ролью в теплопроводности электронной составляющей.

сопротивление которого почти линейно растут с температурой. Напротив,  $\delta=Ni_2Si$  обладает температурно независимой магнитной восприимчивостью, а также заметно большими (чем  $Co_2Si$ ) коэффициентами тепло- и электропроводности. Высокое электросопротивление  $Co_2Si$  вызвано как малой концентрацией носителей, так и низкой их подвижностью. Последнее, по-видимому, в значительной мере обусловлено не только своеобразием электронного спектра, но и рассеянием носителей на локализованных магнитных моментах (о чем говорит и малая величина  $\theta_c$ ). Комплекс изученных характеристик удастся качественно удовлетворительно описать в предположении, что энергетический спектр электронов вблизи уровня Ферми формируется в результате наложения двух широких полос с относительно низкими плотностями состояний.

Аналогичные исследования сплавов, соответствующих квазибинарному разрезу  $Co_2Si$ — $Ni_2Si$ , прежде всего показали взаимную неограниченную растворимость компонентов (с образованием твердых  $(Co_{1-x}Ni_x)_2Si$ -растворов замещения, периоды решетки которых монотонно меняются с составом). Электрические и магнитные характеристики  $(Co_{1-x}Ni_x)_2Si$  меняются с составом немонотонно: на их изотермах обнаруживаются экстремумы (рис. 8), не связанные с упорядочением атомов, так как оно отсутствует в рассматриваемой системе. Важный вывод исследования — утверждение существенной трансформации энергетического спектра электронов с изменением состава твердых растворов. При этом для сплавов, богатых кобальтом, наиболее приемлема модель межзонных  $s$ — $d$ -переходов, развитая Моттом и Стивенсом, в то время как для твердых растворов, близких по составу к  $Ni_2Si$ , более удовлетворительной является модель линейного соответствия Штерна. Иными словами, и для этих сплавов, как и в квазибинарной системе  $Co_5Ge_3$ — $Ni_5Ge_3$ , модель «жесткой» полосы не пригодна даже для качественной интерпретации экспериментальных данных. К сожалению, эти соображения не получили пока более непосредственного обоснования (например, на основании изучения низкотемпературной теплоемкости).

### § 3. MeX-ФАЗЫ

Среди эквивалентных интерметаллических соединений металлов четвертого периода особое внимание привлекают объекты с кристаллическими решетками типа B20 (CrSi, MnSi, FeSi, CoSi), B2 (FeAl, CoAl, NiAl), B27 (FeB, CoB) и B8 (FeSb, CoSb, NiSb).

### Фазы со структурой B20 [13, 14]

Структурные особенности моносилицидов с решеткой типа B20 и основные их термодинамические характеристики, достаточно тщательно изученные многими исследователями, описаны

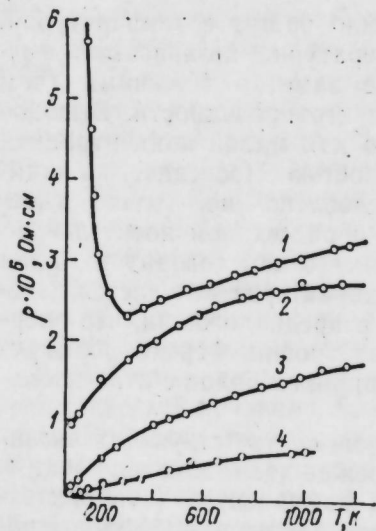


Рис. 9. Политермы удельного электросопротивления моносилцидов хрома, марганца, железа и никеля.  
1 — FeSi; 2 — MnSi; 3 — CrSi, 4 — NiSi.

ранее. Мы подробно остановимся лишь на вопросах, связанных с особенностями энергетического спектра их электронов.

Напомним, что в ряде обсуждаемых моносилцидов наблюдается (рис. 9) закономерное изменение физических свойств с ростом порядкового номера металла. Так, моносилциды хрома и марганца обладают проводимостью металлического типа, а их магнитные свойства неплохо аппроксимируются модифицированным

уравнением Кюри — Вейсса. Кроме того, кинетические свойства этих веществ при низких температурах согласуются с моделью стандартной полосы (с рассеянием носителей на акустических фононах). Их высокотемпературные характеристики хорошо интерпретируются в модели узкой полосы (шириной 0,2—0,3 эВ) со степенью заполнения, близкой к 0,5 (для CrSi) или 0,75 (для MnSi). Переход к моносилциду железа связан с качественными изменениями свойств; последний, в противоположность CrSi и MnSi, в области низких температур (<200 К) проявляет свойства немагнитного полупроводника с запрещенной зоной шириной около 0,05 эВ. Это обстоятельство, а также температурные зависимости магнитной восприимчивости, кинетических характеристик, упругих констант, квадрупольного расщепления линии ЯГР-спектра и т. д. говорят о том, что в FeSi завершается заполнение узкой подполосы, в пределах которой располагаются уровни Ферми CrSi, MnSi и FeSi. Следовательно, ее емкость близка к 4 электр/моль MeSi. Качественная (полуфеноменологическая) попытка объяснения причин этого была сделана Ф. А. Сидоренко с помощью процедуры построения уровневых схем, отражающих взаимодействие атомов со своими ближайшими партнерами (с учетом симметрии ближайшего окружения) в ковалентном кристалле MeSi, а также учитывающих электрические и магнитные их свойства. Этот прием оказался достаточно универсальным и в дальнейшем использовался для анализа электронных характеристик других монофаз (например, моноалюминидов со структурой типа B2, моноборидов со структурой типа B8, ряда металлов и ковалентных кристаллов).

Выводы о структуре энергетического спектра электронов обсуждаемых моносилцидов получили дополнительное обоснование при изучении их электронных теплоемкостей (13—60 К) и температурных зависимостей скоростей распространения ультразвука в монокристаллических объектах (в основных кристаллографических направлениях при температуре от 80 до 400 К 80—400 К).

Интересные результаты получены при термических исследованиях: рассчитанные по данным о  $\gamma_0$  значения  $N(E_F)$  немонотонно меняются при переходе от CrSi к FeSi ( $\gamma_0, \text{CrSi} = 56$ ;  $\gamma_0, \text{MnSi} = 143$ ;  $\gamma_0, \text{FeSi} = 3,2$  Дж/г-атом·К<sup>2</sup>). Это обусловлено тем, что MnSi вблизи 28 К испытывает магнитное превращение. Последнее обстоятельство, а также некоторые особенности антиферромагнитной структуры моносилцида марганца при низких температурах были подтверждены нейтронографически.

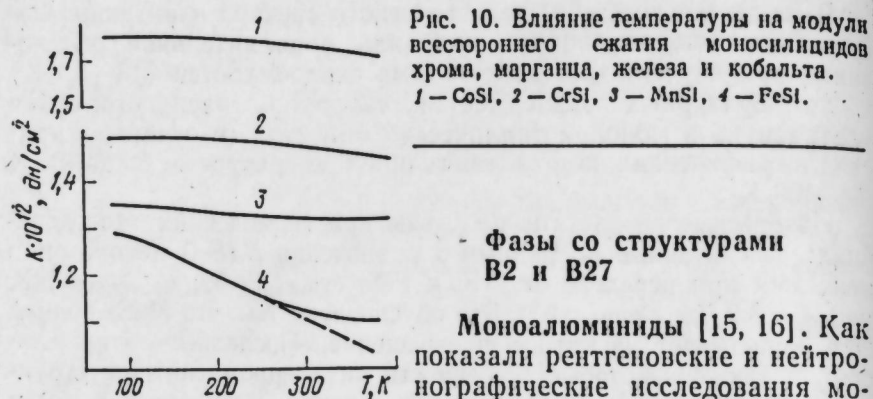
В связи с наличием низкотемпературного магнитного превращения, полученная информация об электронной теплоемкости MnSi не отличается высокой точностью. Поэтому можно лишь говорить о росте  $\gamma_0$  (и  $N(E_F)$ ) при переходе от CrSi к MnSi, что с учетом заполнения одной подполосы соответственно на 0,5 и 0,75 говорит об ее сужении. Это согласуется с заметным ростом температурного коэффициента магнитной восприимчивости (заметно большего в случае MnSi).

При переходе к CoSi наблюдается резкое изменение магнитных и электрических свойств, а также увеличение электронной теплоемкости ( $\gamma_0 = 7$  Дж/г-атом·К<sup>2</sup>), что говорит о дальнейшей трансформации электронного спектра и наличии вблизи уровня Ферми перекрытия по крайней мере двух достаточно широких подполос.

Таким образом, в пределах изоструктурного ряда соединений обнаруживается существенная «деформация» энергетического спектра электронов.

Интегральные характеристики фононного спектра моносилцидов, полученные в результате изучения их теплоемкостей, нашли дополнительное подтверждение и развитие при исследовании температурных зависимостей скоростей (продольных и поперечных) ультразвука в различных кристаллографических направлениях. Установленные по этим данным политермы упругих постоянных, модулей всестороннего сжатия, параметров Гронайзена позволили оценить предельные температуры Дебая и установить, что обсуждаемые моносилциды почти упругоизотропны. Кроме того, аномальный характер температурных зависимостей упругих постоянных FeSi (в частности, модуль всестороннего сжатия между 80 и 400 К меняется на 15% — см. рис. 10 — вместо обычных 3%) хорошо согласуется с наличием в энергетической полосе узкой щели (~0,05 эВ) и интенсивным развитием активационных процессов при  $T > 200$  К.





дают не только FeAl, CoAl и NiAl — склонность к упорядочению по этому типу наблюдается и в VAl. Это обстоятельство позволило рассмотреть свойства моноалюминидов с единых позиций и высказать некоторые соображения об особенностях формирования их электронных спектров.

В ряду рассматриваемых моноалюминидов происходит надежно подтвержденное закономерное изменение плотностей состояния. Так, судя по результатам магнитных измерений в VAl,  $N(E_F)$  невелика, а уровень Ферми расположен вблизи минимума зависимости  $N(E)$ . Результаты исследования электронной теплоемкости и физических (электрических и магнитных) свойств моноалюминидов железа, позволившие установить различные особенности его электронного строения, говорят о высокой плотности состояний вблизи уровня Ферми ( $6,5 \text{ сост/эВ} \cdot \text{моль}$ ) и неполной заселенности соответствующего подуровня. В моноалюминиде кобальта  $N(E_F)$  вновь очень мала. Это подтверждается магнитными электрическими его характеристиками (весьма малые значения магнитной восприимчивости, температурная ее независимость, большие коэффициенты Холла и т. д.), а также результатами исследования электронной теплоемкости. Моноалюминид никеля более четко (чем остальные MeAl-фазы) проявляет металлические свойства (отличается небольшими значениями  $\rho$ ,  $\chi$ ,  $dR_x/dT$  и большими величинами  $\gamma_0$ ).

Значит, в ряду VAl — CoAl (хром и марганец не образуют моноалюминидных фаз) происходит последовательное заполнение одной из подполос энергетического спектра электронов, в пределах которого проходит уровень Ферми, а переход к моноалюминиду никеля (также как в ряду моносилцидов) ведет к существенной трансформации энергетической полосы. Отсюда следует, что в обсуждаемых монофазах емкость рассматриваемой подполосы равна 4 электр/моль. Последнее согласуется с априорными оценками, вытекающими из их уров-

невых схем. Таким образом, в моноалюминидов так же, как и в силицидах, наблюдается завершение заселенности верхнего подуровня при концентрации валентных электронов, равной 12 на пару атомов (FeSi и CoAl соответственно).

При исследовании физических свойств твердых взаимных растворов моноалюминидов ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}$  и  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ ), как и рассмотренных выше силицидов и германидов, наблюдается сложная трансформация их электронных спектров. Здесь не выполняется ни модель «жесткой» полосы (из которой следовало бы ожидать завершения заселенности верхнего подуровня в эквимолекулярном сплаве  $\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}$ ), ни предположение о простой суперпозиции полос исходных компонентов. То же самое следует сказать и о более сложных (например, силикоалюминидных или алюмоборидных) твердых растворах.

**Монобориды.** Сходные закономерности заполнения подполос установлены и для моноборидов железа и кобальта. Так, исследование их низкотемпературной теплоемкости показало, что  $\gamma_0$  резко убывает при переходе от FeB ( $10,3 \cdot 10^{-3}$ ) к CoB ( $0,7 \cdot 10^{-3}$  Дж/г-атом · K<sup>2</sup>). В отличие от FeB (ферромагнетик с магнитным моментом на атом железа, близким к  $1\mu_B$ ), электро-сопротивление CoB относительно велико и убывает с увеличением температуры по экспоненциальной зависимости ( $\Delta E = 0,01$  эВ при 80—180 K и 0,2 эВ при 600—1200 K — см. рис. 11). Магнитная восприимчивость CoB весьма невелика и существенно зависит от температуры. Следовательно, CoB — примесный полупроводник, в котором верхняя энергетическая подполоса (так же, как и в изоэлектронных CoAl и FeSi) полностью заселена.

В заключение отметим, что для монофаз, как и для всех остальных соединений, был выполнен комплекс теплофизических исследований. Получена достаточно подробная информация об их теплоемкостях, энтальпиях, теплотах и температурах плавления, коэффициентах термического расширения и т. д.

#### § 4. РАСПЛАВЫ

Как отмечалось во введении, исследования физических свойств соединений 3d-переходных металлов с элементами подгрупп IIIb и IVb проводили как ниже, так и выше точки плавления. Интерес к изучению свойств жидких сплавов обусловлен не только большой их технической значимостью, но и необходимостью накопления данных, использование которых позволило бы постепенно перейти от чисто феноменологического описания свойств этих сплавов к достаточно теоретически обоснованным макроскопическим построениям. В этом направлении делаются лишь первые шаги, что обусловлено как отсутствием достаточно прецизионной информации о свойствах жидких переходных металлов (и сплавов на их основе), так и трудностью теоретической их интерпретации. С другой стороны, при изучении физических свойств расплавов получены косвенные сведения о струк-

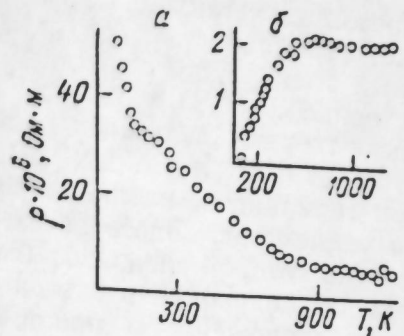


Рис. 11. Температурные зависимости удельного электросопротивления моноборидов железа и кобальта. а — CoB, б — FeB.

Френкеля о генетической связи жидкого и твердого состояний. В настоящем разделе мы не будем подробно останавливаться на результатах исследования жидких сплавов, а лишь перечислим некоторые аспекты работы, представляющие общий интерес.

Термодинамические исследования [17]. Изучены теплоемкости, энтальпии, теплоты плавления и образования твердых и жидких сплавов MeX, где Me=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, а X=Al, B, Si, Ge, Sn (см., например, рис. 12). Исследованы температурные зависимости плотности и поверхностной их энергии, а также растворимости в них водорода.

Разработан уточненный вариант квазихимической теории расплавов, учитывающий параметр ближнего порядка, а также зависимость энергий межатомного взаимодействия от состава и температуры (рис. 13). С помощью этого варианта не только верно описаны результаты экспериментальных исследований, но и установлены корреляции между различными термодинамическими и кинетическими (вязкость, электропроводность) характеристиками расплавов. Это позволяет по результатам исследования одних свойств прогнозировать температурно-концентрационные зависимости других свойств.

Физические характеристики [18]. Изучен комплекс статических (например, магнитная восприимчивость, оптические постоянные) и кинетических (например, вязкость,

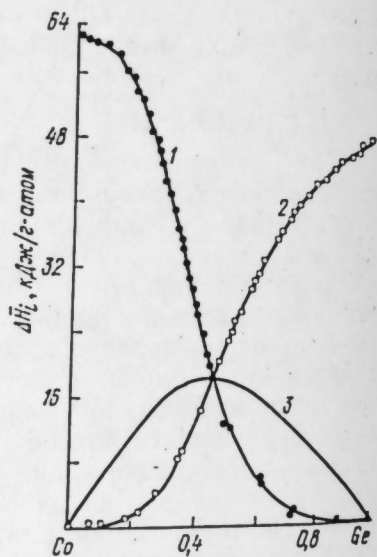
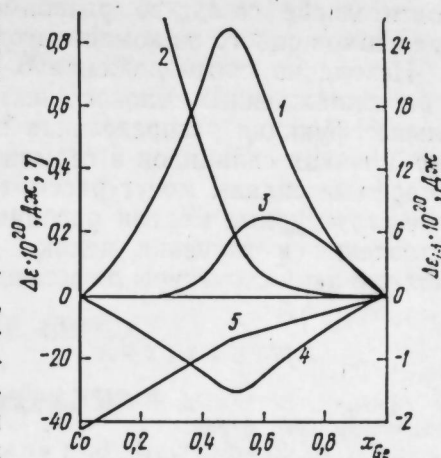


Рис. 12. Интегральная  $\Delta H$  и парциальная  $\Delta \bar{H}_i$  теплоты смещения жидких кобальта и германия ( $T=1700$  К). 1 —  $\Delta \bar{H}_{Ge}$ , 2 —  $\Delta \bar{H}_{Co}$ , 3 —  $\Delta H$ .

Рис. 13. Концентрационные зависимости параметра ближнего порядка  $\eta$  и изменений энергий межатомного взаимодействия  $\Delta \epsilon_{ij}$  в расплавах ( $T=1700$  К).

1 —  $\eta$ , 2 —  $\Delta \epsilon_{Ge-Ge}$ , 3 —  $\Delta \epsilon_{Co-Co}$ , 4 —  $\Delta \epsilon_{Co-Ge}$ , 5 —  $\Delta \epsilon$ .



электропроводность) характеристик жидких алюминидов, галлидов, силицидов и германидов в широких интервалах температур и составов. Полученные данные использованы для оценки энергии межатомных связей, концентрации и подвижности носителей, а также их зонной структуры (рис. 14).

На основании экспериментальных данных установлена наиболее вероятная структура ближнего атомного порядка в расплавах вблизи точек кристаллизации и обсуждено влияние на нее перегрева. Во многих случаях в районе точки плавления структура ближнего порядка сходна с существующей в конгруэнтноплавящихся интерметаллидах, а с повышением температуры не только может «размываться», но и претерпевать качественные изменения.

Структурные исследования [19]. Выполнены рентгеновские исследования жидких сплавов кремния с железом, кобальтом и никелем, а также последнего с германием. При этом установлено, что, в соответствии с результатами исследований термодинамических и физических характеристик, подобные расплавы отличаются микронеоднородным строением. В них формируются кластеры, в пределах которых наблюдается либо пред-

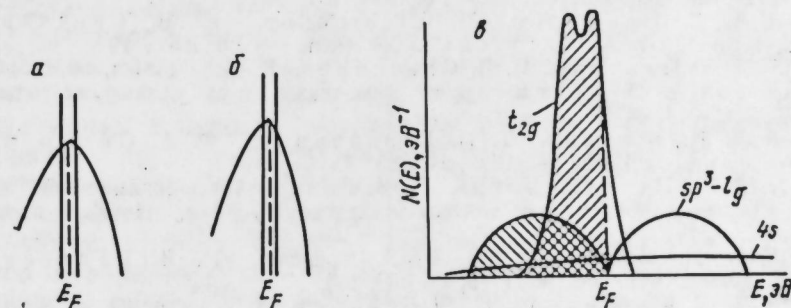


Рис. 14. Кривые плотности состояния жидких кобальта (а) однородного  $CoSi_x$ -расплава (б) и  $CoSi_{0,4}$ -кластеров (а).

почтительное соседство разноименных атомов, либо накопление атомов одного из компонентов.

Исходя из предположения о структурной близости жидких и переохлажденных сплавов электронографически изучены радиальные функции распределения в тонких (200—400 Å) аморфных пленках силицидов и германидах 3d-переходных металлов. Аморфные сплавы могут рассматриваться как вполне приемлемые структурные модели расплавов. Это, а также простота изготовления и изучения делают их удобными для оценочных исследований структуры расплавов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Штольц, В. И. Суриков, П. В. Гельд. Физика низких температур, 1976, 2, 849.
2. А. К. Штольц, П. В. Гельд. Физико-химия сверхпроводников. М., «Наука», 1976, с. 3.
3. С. Г. Осипова, В. И. Прядени, А. К. Штольц, А. П. Степанов, А. Ф. Прекул, П. В. Гельд. Физ. метал. и металловед., 1973, 35, 968.
4. А. С. Луцкая, Г. И. Калишевич, П. В. Гельд. Физика твердого тела, 1976, 18, 1738.
5. Ф. А. Сидоренко, Ю. А. Верещагин, Е. Н. Бабанова, Б. В. Рыженко, П. В. Гельд. Ж. эксп. и теор. физ., 1976, 70, 628.
6. Е. Н. Бабанова, Ф. А. Сидоренко, П. В. Гельд. Физика твердого тела, 1975, 17, 956.
7. П. В. Гельд, С. И. Кузнецов, А. В. Михельсон, Н. П. Судакова, М. Е. Шейнер. Изв. вузов, Физика, 1975, 11, 147.
8. Н. П. Судакова, А. В. Михельсон, Р. П. Кренцис, Г. И. Калишевич, П. В. Гельд. Физика твердого тела, 1974, 16, 3513.
9. Г. И. Калишевич, Н. П. Судакова, А. В. Михельсон, П. В. Гельд, Н. И. Сычев. Там же, 1974, 16, 2123.
10. Е. В. Белокуров, П. В. Гельд, Г. И. Калишевич, В. С. Черняев. Там же, 1976, 18, 72.
11. В. Л. Загряжский, Т. Г. Агалакова, П. В. Гельд. Изв. вузов, Физика, 1975, 10, 108.
12. А. А. Фролов, Р. П. Кренцис, Ф. А. Сидоренко, П. В. Гельд. Изв. вузов, Физика, 1974, 15, 50.
13. П. В. Гельд, Ф. А. Сидоренко. Силициды переходных металлов четвертого периода. М., «Металлургия», 1975.
14. А. Е. Панфилов, Т. А. Пивовар, И. В. Свечкарев, П. В. Гельд, Ф. А. Сидоренко. Ж. эксп. и теор. физ., 1975, 68, 2135.
15. Т. А. Пивовар, И. В. Свечкарев, П. В. Гельд, Ф. А. Сидоренко, А. П. Котов. Труды физ.-техн. ин-та низких температур АН СССР, 1974, 34, 31.
16. Л. П. Зеленин, Т. Н. Гальперина, Ф. А. Сидоренко, П. В. Гельд. Укр. физ. ж., 1976, 21, 685.
17. М. С. Петрушевский, П. В. Гельд. Термодинамические свойства сплавов и современные методы исследования. Киев, «Наукова думка», 1976, 49.
18. С. П. Довгопол, В. А. Антропов, И. З. Радовский, П. В. Гельд. Укр. физ. ж., 1976, 21, 360, 365.
19. Е. А. Клименков, П. В. Гельд, Б. А. Баум, Ю. А. Базин. Докл. АН СССР, 1976, 230, 71.

Г. П. ШВЕЙКИН

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ

Развитие техники ставит задачу получения новых веществ и создания на их основе новых материалов не только с экстремальными свойствами, но и с тонко регулируемыми характеристиками. Использование комплекса таких материалов в конечном счете определяет качество, надежность и экономичность конструкции. Яркий пример этому — многообразие марок сплавов на основе железа (стали), которые удовлетворяют специфичным нуждам народного хозяйства.

Внимание материаловедов обращено на соединения переходных металлов с металлоидами, обладающие сверхвысокими физико-химическими параметрами. К ним относятся, например, окислы, которые в зависимости от валентного состояния металла могут давать целый ряд интересных в техническом отношении веществ. Аналогичные соединения образуются и с другими металлоидами (углеродом, азотом, бором, серой, фосфором, водородом и т. д.), имеющими разнообразные физико-химические характеристики. Среди этих соединений есть вещества с высокими температурами плавления, твердостью. Они обладают сверхпроводимостью, магнитными и электрическими свойствами, представляющими научный и практический интерес.

Особенность перечисленных веществ (их часто называют простыми соединениями или фазами внедрения) состоит также в том, что они обладают широкими областями гомогенности, металлоиды и переходные металлы в таких соединениях могут замещать друг друга, образуя сложные соединения (твердые растворы), которые значительно меняют свои физико-химические свойства в зависимости от состава. Это важно по двум причинам. Первая связана с практикой — получением материалов с заданными характеристиками, вторая — с выяснением одной из важнейших научных проблем — природы химической связи и характера строения растворов, что является кардинальным вопросом химии как твердого, так и жидкого состояния вещества.

Д. И. Менделеев неоднократно подчеркивал, что изучение растворов — лучший объект для познания общих явлений химического взаимодействия. Природа растворов привлекает все большее внимание исследователей и сейчас. Если два вещества А и В будут растворяться друг в друге, то их физико-химические характеристики, как правило, не меняются по закону аддитивности и не пропорциональны концентрациям исходных веществ. Изменение ближнего и дальнего порядка атомов, образование и взаимодействие друг с другом в растворе кластеров ведет к существенному изменению электронного спектра составляющих раствор атомов, что в свою очередь сильно отражается на структуре раствора и, естественно, его свойствах. Говоря классическим химическим языком, непрерывность свойств бертолидных растворов нарушается экстремальными свойствами образующихся дальтонидных фаз. Примером этому могут служить хорошо известные интерметаллиды — упорядоченные растворы металлов, обладающие экстремальными физико-химическими характеристиками.

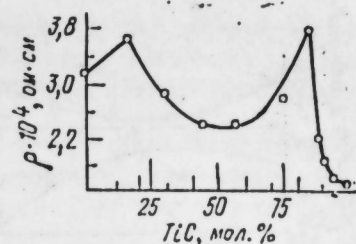
Обладают ли аналогичными особенностями и сложные (многокомпонентные) растворы на основе тугоплавких соединений (фаз внедрения), долгое время было неясно. Если теоретическое предсказание свойств образующихся интерметаллидов в металлических растворах в принципе возможно, то в силу большой сложности строения химических соединений это сделать нелегко для их твердых растворов. Учитывая трудности, исследователи идут по пути накопления экспериментальных фактов о зависимостях между структурой и физико-химическими свойствами с последующей корреляцией их с электронной структурой. Такой эмпирический подход остается пока главным.

Намечается второй путь решения проблемы получения веществ с необходимыми характеристиками, связанный с приближенными квантовомеханическими расчетами электронного спектра кристалла.

Эти направления в исследовании сейчас интенсивно и успешно развиваются. Рассмотрим оба подхода к выяснению природы интересующих нас растворов типа  $MeXX'$ ,  $MeMe'X$  и более сложных —  $MeMe''XX'$ , где  $Me$  — переходные металлы, а  $X$  — металлоиды.

При изучении физико-химических свойств таких растворов на диаграммах состав — свойства правило аддитивности не выполняется. Как и для классических растворов, здесь наблюдаются экстремумы свойств — разрывы сплошности, что, согласно Курнакову, обуславливается образованием дальтонида — химического соединения со структурой, отличной от матрицы раствора. Как правило, образующаяся новая фаза обладает более сильными связями (минимумом энергии). В свете учения о растворах интересно проследить выполнимость закона кратных отношений для рассматриваемых растворов, «привиле-

Рис. 1. Изменение электросопротивления в ряду твердых растворов  $TiC—TiO$ .



гированных продуктов природы», по образному выражению Пруста.

Как уже отмечалось выше, соединения переходных металлов с металлоидами обладают большими областями гомогенности типа  $MeC_{1-x}$ ,  $MeN_{1-x}$ ,  $MeO_{1-x}$  и др. С удалением металлоида из решетки стехиометрических соединений такого типа образуется твердый раствор типа вычитания ( $MeC_x \square_{1-x}$  или  $MeC—Me\square$ ). При изучении физико-химических свойств в области гомогенности (бертолидные фазы) обнаружены аномальные точки на диаграммах состав — свойство, соответствующие соединениям (дальтонидам)  $TiC_{0,5}\square_{0,5}$ ,  $NbC_{0,75}\square_{0,25}$ ,  $VC_{0,875}\square_{0,125}$ ,  $TaC_{0,75}\square_{0,25}$ , с кратным отношением углерода и вакансий и обладающие упорядоченной структурой. Характерно, что вакансии здесь выступает как самостоятельный химический индивидуум и в зависимости от окружающих ее атомов проявляет разное химическое свойство. Этот факт имеет самостоятельное значение в химии.

Закон кратных отношений проявляется и в более сложных растворах. Для примера рассмотрим систему  $TiC—TiO$ , в которой образуется непрерывный ряд твердых растворов. На рис. 1 представлена зависимость изменения удельного электросопротивления от состава для этой системы [1]. Видно, что в области составов, близких к  $TiC_{0,25}O_{0,75}$ ,  $TiC_{0,5}O_{0,5}$  и  $TiC_{0,75}O_{0,25}$  (кратность 1:3; 1:1; 3:1), наблюдается аномальный ход электросопротивления. Структурными исследованиями было установлено [1, 2] образование новых фаз, близких к отмеченным выше составам.

Подобными свойствами обладают и другие системы, хотя для них в области сингулярных точек не найдено дальнего порядка. Характерна в этом отношении система  $TiC—TiN$ , где в области эквиатомного состава 1:1 наблюдается аномальный ход кривых термо-э. д. с., электросопротивления, констант Холла (рис. 2), микротвердость  $\sim 3600 \text{ кг/мм}^2$  (рис. 3) [3—6]. Этому же составу соответствует высокая температура плавления ( $\sim 3200^\circ\text{C}$ ) [7]. Дальнего порядка в этой системе обнаружено не было, хотя из простых геометрических соображений при замещении в упорядоченной фазе  $TiC_{0,5}\square_{0,5}$  вакансий азотом мы должны были бы ожидать образование упорядоченной фазы.

Остается предположить, что для систем, подобных  $TiC—TiN$ , в области кратных отношений компонентов происходит не полное, а частичное образование упорядоченной фазы

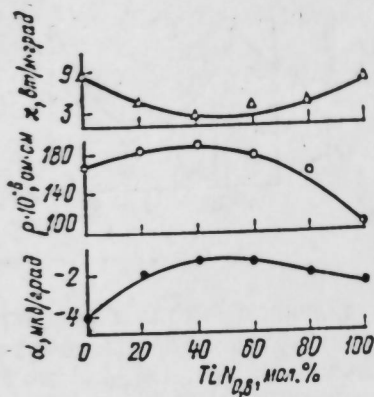


Рис. 2. Зависимость термо-э.д.с., удельного электросопротивления и эффекта Холла от состава для системы  $TiC_{0,97}-TiN_{0,8}$ .

(нереализованная дальтонидная фаза) в неупорядоченном растворе. Переходное состояние беспорядок — порядок, по-видимому, не относится к неравновесным системам, где такая ситуация характеризуется степенью порядка, определяющейся, как правило, кинетическими причинами ( $T, P$ ).

В работе [8] авторы, рассматривая ближнеупорядоченные металлические растворы, пришли к выводу о существовании в них дисперсных высокоупорядоченных областей, находящихся в равновесии с матричным раствором. Это состояние они назвали дисперсным упорядочением. По своим физико-химическим свойствам такие твердые растворы ведут себя подобно дальтонидным фазам — они аномально влияют на физико-химические свойства в сингулярных точках.

Характерная особенность растворов таких составов — их высокие механические свойства (особенно энергии сдвига), которые наблюдаются и при изучении  $TiC-TiN$ -растворов. К сожалению, детальных исследований таких материалов пока нет. Однако, так как в неупорядоченных (неопределенных) растворах наблюдаются слабые энергии связи, образование определенных соединений (дальний порядок) будет сопровождаться повышением физико-механических свойств, а условия образования определяться рядом обстоятельств — температурой, давлением, примесями (в том числе вакансиями).

Выяснение этих особенностей на примере образования дисперсноупорядоченных растворов представляет большой интерес. Высказанные представления об особенностях твердых растворов не противоречат отмеченным выше зависимостям свойств от концентрации валентных электронов, рассмотренных на примере металлических растворов. Здесь вступает,

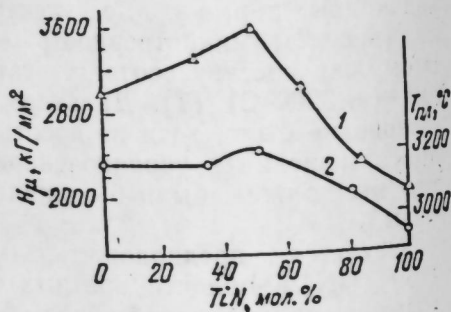


Рис. 3. Зависимость микротвердости (1) и температуры плавления (2) от состава в системе  $TiC-TiN$ .

по-видимому, в силу так называемый «критерий электронной концентрации», предложенный еще в 1936 году Юм-Розери. В несколько модернизированном виде (критерий электронной плотности

$d_e = \frac{k.v.z.^1}{V \text{ решетки}}$ ) этот критерий был использован нами для оценки многих физико-химических характеристик металлоподобных соединений и растворов [9]. Отсюда следует, что для глубокого понимания структуры твердых растворов на основе металлоподобных соединений необходимо учитывать природу химического взаимодействия как ближайшего окружения атомов, так и макростроение раствора.

Как отмечалось выше, существует второй путь предсказания состава веществ с необходимыми свойствами — это расчет энергетического спектра как индивидуальных соединений  $MeX$ , так и сложных растворов на их основе. Однако, несмотря на большое число теоретических и экспериментальных работ в этом направлении, существующие представления о многих деталях электронной структуры и механизмах химической связи в этих соединениях (не говоря уже о твердых растворах) противоречивы и не ясны. Расчеты зонной структуры выполнены к настоящему времени всеми известными методами расчета энергетических зон в кристаллах — ортогонализированных плоских волн [10] и присоединенных плоских волн [11—14], а также полуэмпирическим [15] и неэмпирическими методами сильной связи [16, 17]. Однако результаты этих исследований плохо согласуются друг с другом и часто приводят к противоположным выводам не только о характере связи и ионности соединений, но и о направлении и степени электронного переноса.

Важную информацию о зонной структуре дают экспериментальные  $K_{\beta}$  и  $L_{\alpha}$  эмиссионные спектры металла и  $K_{\alpha}$ -спектры металлоида в окислах, нитридах и карбидах металлов с однотипной кристаллической решеткой. Интерпретация этих спектров долгое время задерживалась из-за отсутствия достаточно простых и надежных теоретических моделей, позволяющих связать тонкую структуру спектров с особенностями электронного распределения. Предложены несколько достаточно простых моделей интерпретации рентгеновских спектров твердых тел, основанных на рассмотрении не всей совокупности атомов кристалла, а лишь излучающего атома и его ближайшего окружения. Действительно, эмиссионные переходы, включающие орбиты внутренних атомных оболочек, существенно локализованы и поэтому в хорошем приближении могут быть описаны исходя из рассмотрения подобного кластера. Однако для построения эмпирических схем молекулярных орбиталей (МО), особенно в твердом теле, одних экспериментальных данных оказывается недостаточно. Подобная задача может быть корректно решена

<sup>1</sup> К.в.э. — концентрация валентных электронов.

только с привлечением результатов теоретических расчетов электронной структуры кластеров методами квантовой химии.

На основе выполненных в Институте физики металлов АН СССР исследований эмпирических спектров, в Институте химии УИИГ приведены исследования электронной структуры в твердотельной связи в VC, VII, VO [18] и TiC, TiN, TiO [19] с использованием полного набора релаксационных эмпирических спектров и результатов квантовохимических расчетов кластеров оксида и нитрида и данных соединений по методу Малленда — Вольфганга — Уильямсона с самостандартизацией по зарядке и конфигурациям. Остановимся лишь на конечных результатах расчетов.

Расчеты (AO) и вкладов АО в различные MO (симметричные спектры эмиссии) как для соединений TiC и TiN, так и для TiCN, для которого выполнены расчеты кластеров  $[Ti_3C_3]^{+}$  и  $[Ti_3N_3]^{-}$ . Первый соответствует составу  $TiC_{0,668}N_{0,332}$ , второй —  $TiC_{0,5}N_{0,5}$ . Оказалось, что расчетные спектры хорошо согласуются с экспериментом по положению отдельных пиков и по их относительной интенсивности. Следовательно, в карбонитридах основные эффекты химического связывания и электронного строения соединений определяются ближайшим окружением металла. Используемый метод расчета позволяет достаточно корректно передать изменение спектра валентных электронов и при переходе от чистых TiC и TiN к карбонитридам. По расчетным данным прослежено изменение характеристик электронной структуры, химической связи, зарядов на металле и электронной конфигурации металла в ряду  $TiC \rightarrow TiCN \rightarrow TiN$  (см. таблицу). Суммарные электронные конфигурации в первую очередь на металле в рассмотренных карбонитридах являются достаточно мало и близки к величинам для чистого нитрида титана. Однако изменение роли отдельных типов АО в образовании химической связи соединения значительны. По мере увеличения содержания азота в первой координационной сфере металла, заселенности  $3d\sigma$  атомных орбиталей, участвующих в образовании прочных  $\sigma$ -связей, падают, а заселенности  $3d\pi$  — наоборот растут. В результате, если для TiC основное участие в образовании химической связи принимают электроны в  $3d\sigma$  атомных орбиталей, то в TiN роль  $\pi$ -связывания столь же существенна, как и  $\sigma$ -связей.

Заселенности отдельных связей обнаруживают интересные закономерности изменений прочности связей в карбонитридах. По сравнению с чистым TiC химические связи Ti—C в карбонитридах заметно упрочняются, их заселенность весьма существенно растет по мере увеличения содержания азота вплоть до состава, близкого к  $TiC_{0,5}N_{0,5}$  (рис. 4). При этом заметно возрастает и заселенности связей, более слабых, чем связи Ti—C

### Зарядовые плотности на металле и электронные конфигурации в ряду TiC — TiN — TiCN

Соединение	Заряд на Ti	Электронная конфигурация Ti	Заселенности 3d АО титана		Отношение заселенностей $3d\sigma/3d\pi$	Заселенности связей	
			$3d\sigma$	$3d\pi$		Ti—C	Ti—N
TiC	+0,50	$4s^{0,231}$ $4p^{0,245}$ $3d^{3,021}$	0,849	0,441	1,9	0,401	—
$TiC_{0,668}N_{0,332}$	+0,525	$4s^{0,220}$ $4p^{0,198}$ $3d^{3,044}$					
$TiC_{0,5}N_{0,5}$	+0,52	$4s^{0,216}$ $4p^{0,191}$ $3d^{3,064}$	0,632	0,599	1,05	0,501	0,185
TiN	+0,64	$4s^{0,222}$ $4p^{0,20}$ $3d^{2,93}$					

в карбонитридах. Дальнейшее увеличение содержания азота ведет к ослаблению связей Ti—C и росту заселенности связей Ti—N, которые остаются намного менее прочными, чем Ti—C связи. Из полученных данных следует:

1. Введение азота в решетку TiC дает существенное упрочнение связей Ti—C. Связи Ti—N остаются менее прочными, чем в нитриде титана.

2. Максимальное упрочнение связей Ti—C (число их достаточно велико) достигается при составах, близких к  $TiC_{0,5}N_{0,5}$ . При этом же составе связи Ti—N более прочны, чем в составах с малым содержанием азота. Вероятно, связи Ti—C определяют большую твердость таких соединений. Связи Ti—N, хотя их прочность и растет с увеличением содержания азота, остаются существенно более слабыми.

3. Как показали расчеты сдвоенных кластеров в TiC при исследовании относительной роли Me—Me- и Me—X-взаимодействий, влияние соседних кластеров на электронную структуру выделенного кластера мало и роль прямых Me—Me-взаимодействий много меньше роли Me—X-взаимодействий. Следова-

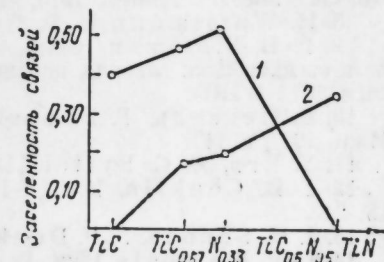


Рис. 4. Заселенности связей Ti—C (1) Ti—N (2) от состава.

<sup>2</sup> Расчет проведен В. А. Губановым.

тельно, все основные особенности химической связи в подобных соединениях определяются главным образом эффектом взаимодействия атомов металла с ближайшим окружением.

Методика расчета позволяет оценить не только взаимодействие в рассматриваемых системах, но и сделать определенные выводы о других растворах типа  $MeXX$ ,  $MeMeX$  и  $Me-Me'-X-X$ , где атом  $Me$  или металлоида в кластере замещается определенным образом.

### Выводы

1. Сложные многокомпонентные растворы на основе тугоплавких соединений в большинстве своем подчиняются законам неопределенных (бертолидных) фаз, образуя в некоторых случаях определенные (дальтонидные) фазы с кратным отношением атомов.

2. Высказано предположение об образовании промежуточного состояния — дисперсные высокоупорядоченные области в почти неупорядоченной матрице твердого раствора (дисперсное упорядочение).

3. Показана возможность квантовохимического подхода к выяснению природы химической связи в таких растворах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Зубков, Л. Б. Дубровская, И. И. Матвеевко, Г. Д. Богомоллов, П. В. Гельд. Докл. АН СССР, 1970, 191, 2, 323.
2. I. Vicens, I. L. Chermant. Phys. Stat. Sol., 1971, 7a, 217.
3. И. И. Матвеевко, Л. Б. Дубровская, Г. Д. Богомоллов, В. Г. Зубков, П. В. Гельд. Неорг. матер., 1970, 6, 6, 1190.
4. Л. Б. Дубровская, А. С. Борухович, И. И. Матвеевко, Г. П. Швейкин, П. В. Гельд. Физ. метал. и металловед., 1971, 32, 3, 555.
5. Б. В. Митрофанов, Г. П. Швейкин, В. Д. Любимов, Е. К. Плаксин. Неорг. матер., 1974, 10, 6, 1001.
6. Г. Д. Богомоллов, Г. П. Швейкин, В. Д. Любимов, С. И. Алямовский, Ю. Г. Зайнулин. Неорг. матер., 1971, 7, 1, 67.
7. S. Agte, K. Maers. Z. anorg. Chem., 1931, 198, 233. С. И. Алямовский, Б. В. Митрофанов, Ю. Г. Зайнулин, Г. П. Швейкин. Теплофиз. высоких темпер., 1973, 12, 706.
8. H. Warlimont, H. P. Aubaere. Z. Metallkunde, 1973, 64, 484.
9. Г. П. Швейкин. Физико-химические исследования оксидов, карбидов и оксикарбидов ванадия, ниобия и тантала. (Автореф. док. дисс.). Свердловск, 1970 (УПИ).
10. А. Неккель, Г. Новотный. Новые тугоплавкие материалы. М., «Мир», 1971, с. 117.
11. Y. Egn, A. C. Sytendick. Phys. Rev., 1965, A 137, 1927.
12. I. V. Conklin, D. I. Silkersmith. In. J. Quant Chem., 1968, 11S, 243.
13. I. M. Schoen, S. P. Denker. Phys. Rev., 1969, 184, 864.
14. L. E. Mattheis. Phys. Rev., 1972, B5, 290, 315.

15. R. G. Lye, E. H. Logothetis. Phys. Rev., 1966, 147, 622.

16. H. Bilz. Z. Phys., 1958, 153, 338.

17. В. И. Потороча, В. А. Цхай, П. В. Гельд. Ж. физ. хим., 1971, 48, 119.

18. V. A. Gubanov, B. G. Kasimov, E. Z. Kurmaev. J. Phys. Chem. Sol., 1975, 36, 861.

19. V. A. Gubanov, E. Z. Kurmaev, G. P. Shveikin. Там же, 1977, 38, 201.

А. А. ФОТНЕВ

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ ВАНАДИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучение фазового состава, условий образования оксидных ванадиевых соединений, их химических и физических свойств играет существенную роль для решения вопросов технологии получения соединений ванадия, а также для синтеза эффективных составов с необходимыми оптическими свойствами. Коллективом лаборатории окисных систем института химии УНЦ АН СССР совместно с сотрудниками кафедры экспериментальной физики Уральского политехнического института им. С. М. Кирова выполнены работы по синтезу и исследованию оптических материалов. Основные результаты исследований приведены в настоящем сообщении.

Имеющиеся данные о фазовом составе оксидных ванадиевых систем в значительной мере противоречивы (см., например, [1]). С целью установления общей систематизации и уточнения существования описанных соединений нами синтезированы известные ванадаты элементов I—III групп и определены основные их свойства [1—3]. Подтверждено образование ванадатов в следующих системах.

$V_2O_5 - M_2O$ : для лития  $LiVO_3$ ,  $Li_3VO_4$ ; натрия  $NaVO_3$ ,  $Na_4V_2O_7$ ,  $Na_3VO_4$ ; калия  $KVO_3$ ,  $K_{32}V_{15}O_{61}$ ,  $K_4V_2O_7$ ,  $K_3VO_4$ ; рубидия  $RbVO_3$ ,  $Rb_{32}V_{15}O_{61}$ ,  $Rb_4V_2O_7$ ,  $Rb_3VO_4$ ; цезия  $CsVO_3$ ,  $Cs_{32}V_{15}O_{61}$ ,  $Cs_4V_2O_7$ ,  $Cs_3VO_4$ .

$V_2O_5 - MO$ : в системе с бериллием ванадатов не образуется, для магния  $Mg(VO_3)_2$ ,  $Mg_2V_2O_7$ ,  $Mg_3(VO_4)_2$ ; кальция  $Ca(VO_3)_2$ ,  $Ca_2V_2O_7$ ,  $Ca_3(VO_4)_2$ ,  $Ca_4V_2O_9$ ; стронция  $Sr(VO_3)_2$ ,  $Sr_{10}O_{18}V_{61}$ ,  $Sr_2V_2O_7$ ,  $Sr_3(VO_4)_2$ ; бария  $Ba(VO_3)_2$ ,  $Ba_{16}V_{18}O_{61}$ ,  $Ba_2V_2O_7$ ,  $Ba_3(VO_4)_2$ ; цинка  $Zn(VO_3)_2$ ,  $Zn_4V_2O_7$ ,  $Zn_3(VO_4)_2$ ; кадмия  $Cd(VO_3)_2$ ,  $Cd_2V_2O_7$ ,  $Cd_3(VO_4)_2$ ,  $Cd_4V_2O_9$ .

$V_2O_5 - M_2O_3$ . В системах, содержащих бор и галлий, промежуточных ванадатов не образуется. Для алюминия, иттрия, лантана, индия и редкоземельных элементов выделены только ортованадаты  $MVO_4$ .

$V_2O_5 - M_2O - MO$ . Получены новые соединения типа  $M^+M^{3+}VO_4$  в различной комбинации катионов. Подтверждено образование ортованадатов  $NaCaVO_4$ ,  $KCaVO_4$ ,  $NaBaVO_4$ ,  $NaCdVO_4$  и  $NaCa_4(VO_4)_3$ .

$V_2O_5 - M_2O - M_2O_3$ . Для  $M^+$  (s-металл) и  $M^{3+}$  (элемент третьей группы) установлено образование новых соединений с формулой  $M_3^+M^{3+}(VO_4)_2$ .

$V_2O_5 - M_2O - MO_2$ . Для  $M^+$  (s-металл) и  $M^{4+}$  (Ti, Zr, Sr) найдены новые соединения типа  $M_2^+M^{4+}(VO_4)_2$ .

$V_2O_5 - M_2O - M'O_2 - M_2O$ . Синтезированы соединения типа гранатов  $M^+Ca_2M_2^{2+}V_3O_{12}$ , где  $M^+$  — s-металл, а  $M^{2+}$  — Cd, Zn. Подтверждено существование гранатов  $NaCaM_3V_3O_{12}$ , где  $M^{2+}$  — Mg, Co, Ni, Zn и  $M^+Ca_2Mg_2V_3O_{12}$ , где  $M^+$  — s-металл.

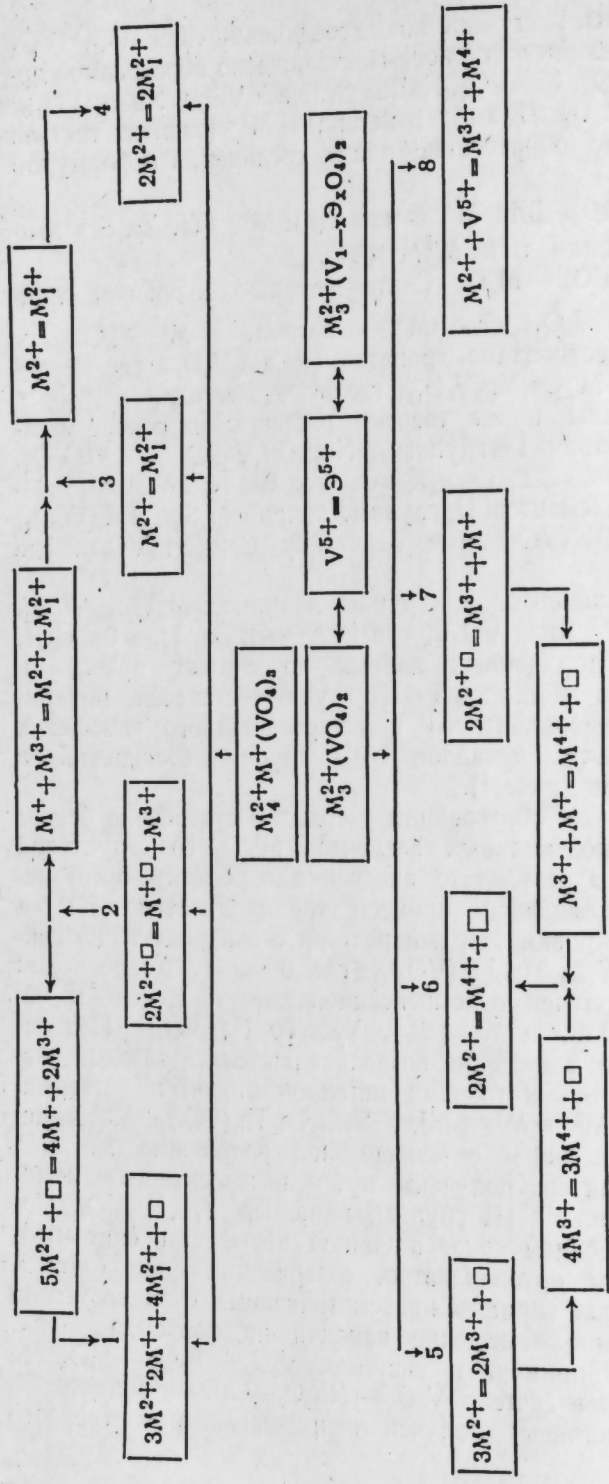
Идентифицированы новые твердые растворы на основе метаванадатов s-металлов I группы:  $Na_{1-x}Li_xVO_3$ ,  $K_{1-x}Rb_xVO_3$ ,  $Rb_{1-x}Cs_xVO_3$ , где  $0 \leq x \leq 1$ ;  $Cs_{1-x}K_xVO_3$ , где  $0 \leq x \leq 0,67$ ; ортованадатов элементов II группы, например:  $Sr_{1-x}Ba_x(VO_4)_2$ , где  $0 \leq x \leq 1$ ;  $Ca_{1-x}Ba_x(VO_4)_2$ , где  $0 \leq x \leq 0,3$ ;  $Ca_{1-x}Sr_x(VO_4)_2$ , где  $0 \leq x \leq 0,5$ ;

ортованадатов элементов III группы, например:  $M_xTi_{2-x}(VO_4)_2$ , где  $M^{3+}$  — Al, Ga;  $M_xIn_{2-x}(VO_4)_2$ , где  $M^{3+}$  — Al, Ga, Ti, а  $0 \leq x \leq 1$ .

На основании полученных данных по синтезу простых и сложных ванадатов металлов I—III групп составлены принципиальные схемы изовалентного и гетеровалентного замещения ионов в ортованадатах металлов I—II групп и соединений со структурой шпинели (рис. 1).

Рассмотрим пример образования твердых растворов на основе ортованадатов редкоземельных элементов  $MVO_4$  со структурой циркона (рис. 2). В результате внедрения в решетку ортованадата иттрия гетероморфной примеси тория по схеме  $4M^{3+} = 3M^{4+} + \square$  синтезирован твердый раствор с вакансиями катионной подрешетки  $Y_{4-4x}Th_{3x}\square_x(VO_4)_4$ , где  $0 \leq x \leq 1$ . Аналогичный твердый раствор получен с компенсацией дефекта щелочным металлом по схеме  $3M^{3+} = 2M^{4+} + M^+$ ,  $Y_{3-3x}Th_{2x}Na_x(VO_4)_3$ . Поливалентное изоморфное замещение позволяет выделять твердые растворы ортованадатов с катионами металлов второй и четвертой групп по схеме  $2M^{3+} = M^{2+} + M^{4+}$ ,  $Y_{2-2x}Ca_xTh_x(VO_4)_2$ . Многочисленные твердые растворы с непрерывной растворимостью либо ограниченного характера получены путем изовалентного замещения катионами металлов III группы, например  $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ . Поливалентным замещением ионов анионной подрешетки синтезирована большая группа ортованадатов, содержащих фтор (рис. 2, состав 5—8). Во всех вариантах рассматриваемых схем возможно широкое изовалентное замещение ванадия на фосфор, мышьяк, сурьму, ниобий. Например, в системах  $V_2O_5 - P_2O_5 - MO$ , где  $M^{2+} = Ca, Sr, Ba$ , и в системе  $V_2O_5 - Nb_2O_5 - CaO$  в области 25 мол. %  $V_2O_5$  (ортосоставы) получен непрерывный ряд твердого раствора.

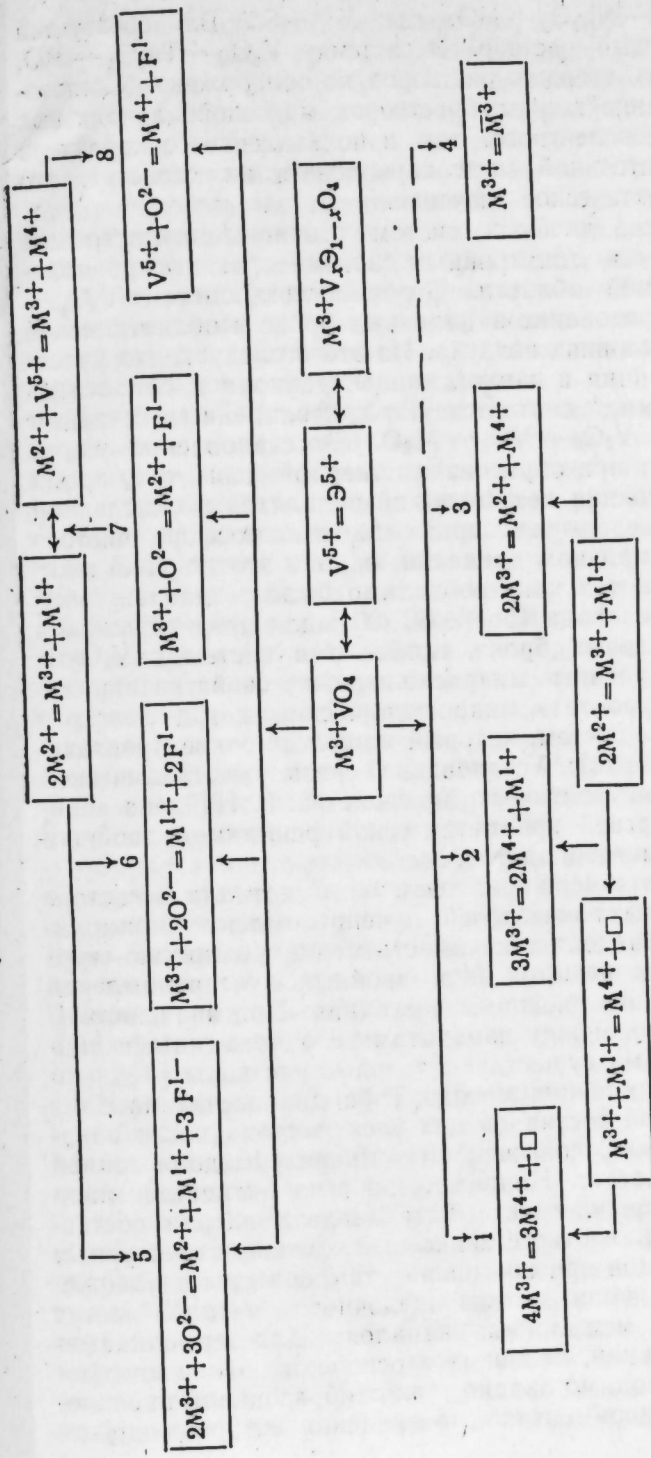




Соединения:

1.  $M_2^{2+} + M_2^{2+} + \square = 0,5 V_3 O_{12}$
2.  $M_2^{1+} M_2^{2+} + M_3^{3+} + V_3 O_{12}$
3.  $M_1^{1+} M_3^{2+} + M_2^{2+} + V_3 O_{12}$
4.  $M_1^{1+} M_2^{2+} + M_2^{2+} + V_3 O_{12}$
5.  $M_3^{2+} + M_3^{3+} + \square = \frac{4}{3} (VO_4)_2$
6.  $M_2^{2+} + M_1^{4+} + \square (VO_4)_2$
7.  $M_3^{2+} - 2x M_x^{3+} + M_x^{1+} (VO_4)_2$
8.  $M_3^{2+} - 2x M_x^{3+} + (V_{1-x}^{5+} M_x^{4+} O_4)_2$

Рис. 1. Схема образования сложных выделатов элементов I-IV групп.



Составы:

1.  $M_4^{3+} - 4x M_{3x}^{4+} + \square (VO_4)_2$
2.  $M_3^{3+} - 3x M_x^{1+} + M_{2x}^{4+} (VO_4)_2$
3.  $M_3^{3+} - 2x M_x^{2+} + M_x^{4+} (VO_4)_2$
4.  $M_{1-x}^{3+} M_x^{3+} VO_4$
5.  $M_{1-2/3x}^{3+} M_x^{2+} + \frac{2}{3} M_x^{1+} VO_{4-x} F_x$
6.  $M_{1-x/2}^{3+} M_x^{1+} VO_{4-x} F_x$
7.  $M_{1-x}^{3+} M_x^{2+} VO_{4-x} F_x$
9.  $M_x^{3+} M_x^{4+} V_{1-x} O_{4-x} F_x$

Рис. 2. Схема образования твердых растворов ортонадатов элементов III группы.

В системах  $V_2O_5 - Nb_2O_5 - MO$ , где  $M^{2+} = Sr, Ba$ , образуется ограниченный твердый раствор. В системах  $V_2O_5 - Ta_2O_5 - MO$ , где  $M = Ca, Sr, Ba$ , твердых растворов не обнаружено. Следовательно, существование твердых растворов на основе ванадиевых соединений как изовалентного, так и поливалентного характера позволяет в значительной мере варьировать их свойства, что имеет большое практическое значение.

Для большинства двойных систем уточнены и построены диаграммы состояния, для тройных систем — фазовые равновесия в субсолидусной области. Особенностью систем  $V_2O_5 - MVO_3$  является образование ванадиевых бронз в области менее 50 мол. %  $M_2O$  в условиях воздуха. Из этого следует, что участки диаграмм состояния в данной концентрационной области не являются бинарными, а соответствуют криволинейным сечениям тройной системы  $V_2O_5 - VO_2 - M_2O$ . Восстановление части ванадия происходит при образовании твердой фазы, в то время как в жидком состоянии весь ванадий находится в окисленной форме. Нами проведены эксперименты в атмосфере чистого кислорода при нормальном давлении, однако это не дало ожидаемых результатов, так как необходимо было создавать избыточное давление кислорода (более 50 атм) для предотвращения образования ванадиевых бронз, особенно в системах  $V_2O_5 - NaVO_3 (AgVO_3)$ . Изученные микроскопические свойства ванадатов позволили разработать микроскопический метод фазового анализа ванадиевых систем, который нашел широкое практическое применение [1, 2]. Установлена связь кристаллической структуры ванадатов с оптическими свойствами. Найдена зависимость между энергией кристаллической решетки и двойным лучепреломлением метаванадатов.

При возрастании содержания щелочного металла в составе соединений величины показателей лучепреломления прямолинейно снижаются. Найдена зависимость между разностью энергий кристаллических решеток  $U$  и двойных лучепреломлений метаванадатов и типом диаграмм состояния. При значениях  $U$  менее 6—8 ккал/моль между ванадатами с одноименными анионными группировками существуют твердые растворы [4].

В результате применения метода Тубанда рассчитана доля ионной и электронной составляющих электропроводности ванадатов первой группы. С повышением температуры доля ионной составляющей возрастает. Например, энергия активации электронной и ионной проводимости метаванадата натрия составляет 0,87 и 1,01 эВ, соответственно. Вследствие структурных особенностей ванадатов при повышении температуры и наложении электрического поля, атомы щелочного металла могут диффундировать вдоль межслоевых «каналов». Для термодинамического анализа реакций, лежащих в основе технологии извлечения ванадия, необходимо знание теплот образования ванадиевых соединений, экспериментальные значения которых опреде-

лены только для ванадатов натрия, магния и кальция. В связи с этим методами сравнительного расчета при использовании цикла Борна — Габера сделана оценка изменения стандартных величин энтальпии всех ванадатов щелочных s-металлов [5].

Синтез ванадиевых соединений осуществляли в основном путем взаимодействия пятиокиси ванадия с солями щелочных, щелочноземельных элементов. В этих системах в результате взаимодействия изменяется масса за счет выделения газообразного продукта реакции. Для выяснения влияния процессов испарения, сублимации и диссоциации солей на процесс взаимодействия пятиокиси ванадия проведена дополнительная работа по изучению термического поведения индивидуальных солей в аналогичных методических условиях.

Система  $V_2O_5 - MCl$ . С целью выяснения общих закономерностей исследовано взаимодействие пятиокиси ванадия с хлоридами щелочных металлов в условиях воздуха и в вакууме. Скорость процесса подчиняется уравнению Гинстлинга — Броунштейна, выведенному для диффузии в сферических частицах. Кажущиеся энергии активации взаимодействия пятиокиси ванадия с хлоридами лития, натрия, калия, рубидия и цезия равны соответственно 38, 36, 35, 34 и 31 ккал/моль. Показано, что испарение и сублимация хлоридов, сорбция кислорода и десорбция хлора поверхностью не могут быть лимитирующими стадиями процесса. Скорость реакции пятиокиси ванадия с хлоридами щелочного металла определяется диффузией ионов через слой продукта. Подробно рассмотрено взаимодействие  $V_2O_5$  с  $NaCl$  и  $KCl$ . Выполнен термодинамический расчет возможных реакций в этих системах [6].

Образование метаванадатов возможно лишь при непосредственном взаимодействии пятиокиси ванадия с хлоридами щелочных металлов. Реакции окисления хлоридов, образования пиро- и ортованадатов невозможны. На основании фазового анализа установлено, что при высокотемпературном взаимодействии пятиокиси ванадия с хлоридами натрия и калия в атмосфере воздуха происходит последовательное превращение оксидных соединений.

Изучено влияние гранулометрического состава и давления при брикетировании на кинетические характеристики процесса взаимодействия. Построены неравновесные диаграммы плавкости систем  $V_2O_5 - NaCl$  и  $KCl$ .

Система  $V_2O_5 - M_2CO_3$ . В ходе реакции пятиокиси ванадия с углекислыми солями щелочных металлов наблюдается рост скорости в зависимости от увеличения ионного радиуса катиона. Исследована химия процесса. Кинетика образования ванадиевых соединений в условиях воздуха и в вакууме близка, что подтверждает диффузионный характер твердофазного взаимодействия. В работе [7] это взаимодействие представлено в виде двухстадийного процесса с предварительной дис-

социацией углекислой соли. На основании данных термодинамического расчета и кинетических исследований нами показана несостоятельность такого предположения.

Система  $V_2O_5 - M_2SO_4$ . На примере сульфата натрия определено, что до  $1400^\circ C$  при атмосферном давлении и в вакууме диссоциации соли не наблюдается. Выше  $1200^\circ C$  сульфат натрия испаряется с заметной скоростью по реакции нулевого порядка. Вычисленная энергия активации испарения равна  $77 \text{ ккал/моль}$ . Выполнены термодинамические расчеты реакций между сульфатом натрия и пятиокисью ванадия. При изучении кинетики взаимодействия  $Na_2SO_4$  и  $V_2O_5$ , взятых в молярном соотношении 1:6, показано, что в области низких температур до  $700^\circ C$  процесс осуществляется в твердой фазе и лимитируется вначале псевдомономолекулярной химической реакцией, затем диффузией; выше  $700^\circ C$  реакция протекает в расплаве. В результате кинетического изучения взаимодействия  $Na_2SO_4$  и  $V_2O_5$ , в молярном соотношении 2:5, 1:1 и 3:1 доказано последовательное образование ванадиевых соединений натрия:  $Na_2V_{12}O_{30}$ ,  $Na_2V_5O_{13,3}$ ,  $NaVO_3$ ,  $Na_4V_2O_7$ ,  $Na_3VO_4$  [8, 9].

Сделано заключение об отсутствии каталитического влияния пятиокиси ванадия на процесс взаимодействия. Проведено сопоставление различных уравнений формальной кинетики, описывающих диффузионный процесс (Яндера, Серина — Эликсона, Картера, Гинстлинга — Броунштейна).

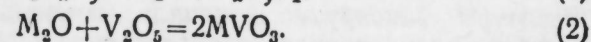
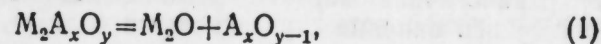
Изучен фазовый состав реакции пятиокиси ванадия с сульфатами калия, рубидия и цезия в различных стехиометрических соотношениях в зависимости от времени и температуры с помощью различных методов анализа [10]. Показано, что при взаимодействии образуется ряд оксидных соединений ванадия, характерных для систем  $V_2O_5 - MVO_3$ . Построены неравновесные диаграммы плавкости систем  $V_2O_5 - Na_2SO_4$  ( $K_2SO_4$ ). Установлена последовательность превращений ванадиевых соединений натрия и калия.

Система  $V_2O_5 - MnO_3$ . На основании данных дериватограмм и изучения кинетики взаимодействия пятиокиси ванадия с нитратами калия и натрия, взятых в молярном соотношении  $V_2O_5 : MnO_3$  3:2, установлено, что нагревание смесей сопровождается убылью массы. Согласно данным оптического и рентгенофазового анализов продуктами взаимодействия являются соединения, отвечающие составу двойных окисных ванадиевых систем, т. е. для калиевой системы — соединение  $KV_3O_8$ , для натриевой — эвтектическая смесь  $Na_2V_{12}O_{30}$  и  $N_2V_5O_{13,3}$ . Образование в исследуемых системах соединений типа  $3V_2O_5 \cdot 2MnO_3$  и твердых растворов, описанных в литературе [11], не подтверждено.

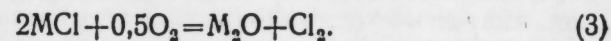
Система  $V_2O_5 - MCO_3$ . Исследована кинетика диссоциации углекислых солей элементов второй группы в единичных условиях на воздухе и в вакууме [12]. Установлен фазовый состав и рас-

пределение пятиокиси ванадия в продуктах взаимодействия углекислых солей щелочноземельных металлов с пятиокисью ванадия в вакууме [13, 14]. Первым фиксируемым соединением является метаванадат, который, реагируя с избытком пятиокиси, образует оксидную ванадиевую бронзу. Поэтому, при осуществлении синтеза в вакууме не представляется возможным получение однофазных образцов ванадатов. Соединения ванадатов второй группы без примеси восстановленного ванадия образуются в окислительной атмосфере. Лимитирующая стадия процесса — диффузия ионов металла через слой продукта реакции. Максимальная скорость взаимодействия связана с появлением эвтектической жидкой фазы.

В работах [7, 15, 16] описан так называемый «двухстадийный» механизм высокотемпературного взаимодействия в системе кислородсодержащая соль s-элемента — оксид, вначале которого происходит диссоциация сложной кислородсодержащей соли, а затем взаимодействие образующегося оксида с добавленным оксидом, например, по схеме:



Значительно сложнее процесс взаимодействия в системе  $MCl - V_2O_5$ . В качестве первой стадии (3) совершенно не обоснованно выдвинуто гипотетическое превращение соли галогена в оксид в атмосфере воздуха с последующим осуществлением реакции (2):



В соответствии с выдвигаемым положением фиксируемые начало и скорость взаимодействия соли с оксидом должны быть пропорциональны термической устойчивости соли. Из термодинамического расчета зависимости равновесного давления от температуры можно заключить, что вероятность диссоциации сульфатов и карбонатов с увеличением радиуса катиона элементов уменьшается. Однако величина давления диссоциации сульфатов и карбонатов (особенно щелочных металлов) при относительно низких температурах (около  $400^\circ C$ ) составляет  $10^{-10} \text{ атм}$  для наиболее термически неустойчивого  $Li_2CO_3$  и  $10^{-23} \text{ атм}$  для  $Cs_2CO_3$ . Давление диссоциации менее  $10^{-20} \text{ атм}$  можно рассматривать лишь как весьма редкое появление молекул  $CO_2$  или  $SO_2$  в атмосфере. Естественно, при таких значениях бессмысленно приписывать давлению диссоциации физический смысл. На основании термодинамических расчетов, а также изучения испарения хлоридов щелочных металлов нами сделано заключение о нереализуемости реакции (3) в исследуемом интервале температур. Подобным образом как термодинамические, так и экспериментальные данные указывают, что соединения карбонатов и сульфатов щелочных элементов,

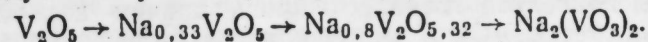
кроме карбоната лития, в атмосфере воздуха в области температур 400—600°С практически не диссоциируют. В то же время давление газообразной фазы продукта реакции с пятиокисью ванадия — достигает атмосферного при нагревании в изотермических условиях смеси  $V_2O_5$  с  $Na_2CO_3$  в области 500, с  $Na_2SO_4$  — 700 и с  $NaCl$  550°С. Эти результаты нельзя объяснить с точки зрения лимитирующей стадии диссоциации соли.

Если допустить, что образующий оксид щелочного металла при исчезающе малой величине упругости диссоциации энергично выводится из зоны реакции, способствуя протеканию процессов, то в ходе нагревания соли в смеси с пятиокисью ванадия давление газообразной фазы должно пропорционально уменьшаться в ряду увеличения радиуса катиона, соответствующего повышению термической устойчивости соли. Кинетические исследования подобного взаимодействия карбонатов, нитратов, сульфатов, сульфатов и хлоридов показывают существование обратной зависимости.

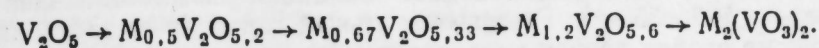
Аналогичная картина установлена и при взаимодействии пятиокиси ванадия с углекислыми солями второй группы. Температуры фиксируемого начала изменения массы сульфатов, карбонатов и хлоридов в смесях с пятиокисью ванадия значительно ниже температур плавления индивидуальных веществ и температур низкотемпературных эвтектик как в неравновесных (соль —  $V_2O_5$ ), так и в равновесных системах  $M_2O$  —  $V_2O_5$ . Возможность массопередачи веществ в результате сублимации или испарения соли щелочного металла практически незначительна. Так, скорость сублимации хлористого натрия большая, чем у сульфата или карбоната натрия, характеризуется значением  $10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>·час для 700°С. Кинетика процессов испарения и сублимации солей описывается уравнением нулевого порядка, а взаимодействие этих солей с пятиокисью ванадия — сложной функциональной зависимостью, характерной для диффузионных процессов. Причем значения кажущихся энергий активации процессов сублимации и испарения  $NaCl$  (53 и 39 ккал/моль, соответственно), а также испарения  $Na_2SO_4$  (77 ккал/моль) выше величин  $E$ , определенных при взаимодействии  $V_2O_5$  с  $NaCl$  (32—36 ккал/моль) и с  $Na_2SO_4$  (42 ккал/моль).

Наблюдаемое увеличение условной константы скорости реакции между пятиокисью ванадия и хлористым натрием от величины давления при брикетировании в области температуры, лежащей ниже температуры появления жидкой фазы, подтверждает сделанное заключение о твердофазном характере взаимодействия и может быть объяснено увеличением активной поверхности контакта зерен соли с пятиокисью ванадия. Исследования в атмосфере воздуха продуктов взаимодействия (например, в системах  $V_2O_5$  —  $Na_2SO_4$ ,  $V_2O_5$  —  $NaCl$ ) показали, что в качестве первого соединения независимо от взятой стехиометрии образуется натрий-ванадиевая бронза состава  $Na_xV_2O_5$ .

Последовательность превращения в смесях с указанными натрий-содержащими солями, взятых в молярном соотношении на образование метаванадата натрия, схематически изображается следующим рядом (в пересчете на два атома ванадия):



В системах, содержащих аналогичные соли рубидия и цезия, образуются другие промежуточные соединения:



Изменение энергии кристаллической решетки, в зависимости от увеличения радиуса катиона при одноименном анионе, эквивалентно изменению энергии связи между катионами и анионами. Следовательно, чем ниже значение энергии решетки, тем меньше энергии потребуется для разрыва связи катиона с анионами и тем более реакционноспособней будет соль по отношению к пятиокиси ванадия. Благодаря особенностям строения ванадиевых бронз, с одной стороны, создаются благоприятные условия для диффузии ионов, с другой, — кристаллохимический акт перестройки старой решетки в новую не требует значительных затрат энергии. Кроме того, ванадиевые системы обладают низкотемпературными эвтектическими составами, что также обуславливает интенсивную реакционную способность с пятиокисью ванадия.

Косвенной характеристикой зависимости реакционной способности соли от энергии связи катион — анион при условии изменения радиуса катиона и постоянстве радиуса аниона может быть работа выхода ионов из узлов кристаллической решетки, так как первым элементарным актом предполагается выход катиона из поверхностного узла кристаллической решетки в междоузлие. В связи с этим проведен расчет работы выхода ионов из решетки ванадатов щелочных металлов, который подтвердил сделанное предположение.

На основании термодинамических данных, изучения химии и кинетики реакций, протекающих между сульфатами, карбонатами, хлоридами s-элементов и пятиокисью ванадия, показано, что взаимодействие в этих системах осуществляется непосредственно в результате реакционной диффузии без предварительной диссоциации соли на оксид металла и газообразную фазу. Для более широкого обобщения этого вывода нами проведено дополнительное исследование фазового состава, диаграмм состояния, химии и кинетики взаимодействия в следующих системах, содержащих тугоплавкий оксид:  $TiO_2$  —  $Na_2SO_3$ ,  $TiO_2$  —  $K_2CO_3$ ,  $TiO_2$  —  $NaOH$ ,  $TiO_2$  —  $KOH$  и др. Полученные результаты полностью подтвердили сделанное заключение об ионно-диффузионном характере взаимодействия оксидов с солями s-элементов.

В неорганических люминофорах особое место занимает группа соединений, у которых наблюдается люминесценция без введения активатора [3]. В эту группу, в частности, входят и ванадаты. Изучение метаванадатов показало, что они обладают зелено-желтой люминесценцией, причем наиболее ярко люминесцирует  $\text{CsVO}_3$ . У метаванадатов второй группы периодической системы наблюдается красная люминесценция для ванадатов кальция, желтая для ванадатов стронция и бария. Неактивированные метаванадаты обладают люминесценцией в области 530—550 нм. Экспоненциальный характер ее затухания, а также слабая зависимость положения максимума свечения от кристаллической структуры ванадатов и наличие пиков термо-высвечения при одной и той же температуре позволяют считать, что свечение в метаванадатах связано с мономолекулярными процессами в центре свечения — анионном радикале  $\text{VO}_3^-$ . Введение европия вызывает яркое свечение. Основной максимум при  $\lambda=615$  нм соответствует переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  в ионе  $\text{Eu}^{+3}$ .

Ванадаты с ортогруппировками  $\text{VO}_4^{3-}$  наиболее интересны и перспективны. Механизм основного процесса поглощения в них связан с переносом заряда  $\text{V}^{5+} + \text{O}^{-2n} \rightarrow \text{V}^{4+} + \text{O}^{-2n+1}$ , который соответствует первому разрешенному переходу  $'A_1 - 'T_2$  в ортованадат-ионе. Собственная люминесценция обусловлена обратным электронным переходом.

Изучены спектры люминесценции редкоземельных ионов в ортованадатах кальция, стронция, бария и кадмия. Механизм возбуждения ионов связан с переносом энергии от ортованадат-иона к ионам редкоземельных элементов. Анализ концентрационной зависимости интенсивности и времени жизни возбужденных состояний редкоземельных ионов в  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  позволяет представить характер межионных взаимодействий типа активатор — активатор как обменно-дипольный. Следует указать, что выход люминесценции у кальциевого ортованадата больше, чем у других ортованадатов элементов второй группы.

Как было отмечено ранее [3], синтезированы все индивидуальные ортованадаты элементов третьей группы и редких земель (за исключением бора, галлия, актиния и прометия); ортованадаты скандия, иттрия, гадолиния, лютеция, лантана и индия активированы путем изовалентного замещения редкоземельными ионами (Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb). Установлено образование ортованадатов f-элементов при реакции между метаванадатом лития, натрия и калия и пятиокисью ванадия. Показано влияние условий синтеза на оптические свойства ортованадатов.

В результате комплексного исследования спектральных, температурных, концентрационных и кинетических характеристик индивидуальных соединений установлено, что в спектрах отра-

жения люминесценции и возбуждения имеются полосы, обусловленные процессом переноса заряда в ортованадат-ионах. В спектрах ортованадатов редкоземельных элементов наблюдаются линии поглощения и излучения, за которые ответственны электронные переходы между уровнями 4f-оболочки катионов ортованадатов. В ортованадатах, катионы которых не вносят дополнительных полос поглощения и люминесценции в ближней ультрафиолетовой и видимой областях, зависимости интенсивности люминесценции и времени жизни возбужденного состояния ионов  $\text{VO}_4^{3-}$  от температуры подчиняются закону Мотта. Сделан вывод об обменном характере переноса энергии от поглощающих групп  $\text{VO}_4^{3-}$  к ионам редкоземельных активаторов и между редкоземельными ионами. Исключение составляет взаимодействие ионов европия в  $\text{YVO}_4$  при  $\lambda_b=405$  нм, которое имеет квадруполь-квадрупольный характер. Проведен количественный расчет вероятностей безызлучательного резонансного переноса энергии в паре ионов европия для различных механизмов взаимодействия. Рассмотрены одноионные и парные переходы в  $\text{YVO}_4 - \text{Eu}^{3+}$ .

Двойные ортованадаты типа  $\text{M}+\text{M}^{2+}\text{VO}_4$  обладают собственной люминесценцией. Для соединений  $\text{NaM}^{2+}\text{VO}_4$ , где  $\text{M}^{2+} - \text{Ca, Ba, Cd}$ , наибольшей интенсивностью люминесценции обладает  $\text{NaCdVO}_4$ , которая несколько выше, чем у  $\text{CsVO}_3$ . Яркость собственной люминесценции возрастает в сложных ортованадатах, содержащих цезий и металл третьей группы типа  $\text{Cs}_3\text{M}(\text{VO}_4)_2$ , где  $\text{M} - \text{Sc, Y, La, B, Al, Ga, In, Tl, Gd, Lu}$ . Эти фосфоры обладают интенсивным белым излучением, которое определяется металлом третьей группы, входящим в состав сложной катионной подрешетки, и для  $\text{Cs}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$  приближается к яркости промышленных фосфоров на основе сульфида цинка. Граница собственного поглощения лежит в области 330—350 нм. С понижением температуры интенсивность собственной люминесценции возрастает и полоса излучения сужается. Время жизни возбужденного состояния при 298° составляет 100—200 мкс. Яркой люминесценцией обладает соединение  $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{VO}_4)_2$ .

Ванадиевые гранаты типа  $\text{M}+\text{Ca}_2\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  обнаруживают интенсивное свечение с максимумом в области 490—520 нм.

Большинство ванадиевых соединений металлов I—III групп периодической системы элементов, а также сложные ортованадаты типа  $\text{M}_3^{+}\text{M}^{3+}(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{M}^{2+}\text{M}^{4+}(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{M}_5^{2+}(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ , как неактивированные, так и активированные ионами редкоземельных элементов, пригодны для визуализации и дозиметрии рентгеновского излучения термолюминесцентным методом. Из всех рассмотренных ванадатов наиболее перспективны для термолюминесцентной дозиметрии ортованадаты скандия, иттрия и гадолиния. Они весьма чувствительны к рентгеновскому излучению с энергией 10—100 кэВ, и их дозовая зависимость линейна до  $\sim 10^3 - 10^4$  рад.

1. А. А. Фотнев, А. А. Ивакки. Ванадиевые соединения щелочных металлов и условия их образования. Труды Ин-та химии УНЦ АН СССР, 1970, вып. 19.
2. А. А. Фотнев, М. П. Глазырин, В. Л. Волков, Б. Г. Головкин, В. А. Макаров. Исследования кислородных ванадиевых соединений. Труды Ин-та химии УНЦ АН СССР, 1970, вып. 22.
3. А. А. Фотнев, Б. В. Шульгин, А. С. Москвин, Ф. Ф. Гаврилов. Ванадиевые кристаллофосфоры. М., «Наука», 1976.
4. М. П. Глазырин, А. А. Фотнев. Докл. АН СССР, 1975, 221, 91.
5. А. А. Фотнев, Б. Г. Головкин. Исследование соединений редких элементов. Труды Ин-та химии УФАН СССР, 1970, вып. 20, с. 3.
6. Б. В. Слободин. Физико-химические исследования соединений редких тугоплавких элементов. Труды Ин-та химии УФАН СССР, 1966, вып. 9, с. 51, 77.
7. И. Р. Польшинский, В. Г. Авров. Труды Ин-та металлургии и обогащения АН Казахской ССР, 1962, 5, 41.
8. А. А. Фотнев, Б. В. Слободин. Ж. неорг. хим., 1965, 10, 150.
9. А. А. Фотнев, Б. В. Слободин. Ж. прикл. хим., 1965, 38, 499.
10. А. А. Фотнев, Ж. Г. Базарова, М. П. Глазырин, Л. М. Кефели. Изв. СО АН СССР, 1968, 4, 73.
11. М. В. Мохосоев, С. М. Алейкина, П. И. Федоров. Ж. неорг. хим., 1966, 11, 1206.
12. А. А. Фотнев, В. Л. Волков. Синтез и исследование свойств соединений редких элементов. Труды Ин-та химии, 1968, вып. 18, с. 95.
13. А. А. Фотнев, В. Л. Волков. Кинетика и катализ, 1969, 10, 431.
14. В. Л. Волков, А. А. Фотнев. Ж. неорг. хим., 1969, 14, 357.
15. А. А. Цефт, Т. О. Салибаев. Ж. прикл. хим., 1950, 23, 10.
16. Я. А. Фиалков, С. Д. Шаргородский. Уч. зап. Ин-та химии АН УССР, 1935, т. 2, с. 3.

В. М. ЖУКОВСКИЙ

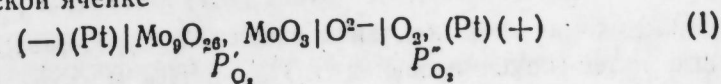
### НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ, КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССОВ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА МОЛИБДАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Работы по изучению молибдатов двухвалентных металлов обусловлены наметившимися перспективами их использования в качестве матриц кристаллов оптических квантовых генераторов, люминофоров, сегнетоэлектриков, термоэммиттеров, катализаторов, защитных покрытий для молибденсодержащих сплавов и других материалов. Взаимодействия трехокси молибдена с оксидами, карбонатами и гидроксидами двухвалентных металлов при повышенных температурах играют важную роль в производственных процессах переработки молибденсодержащих руд.

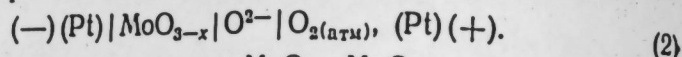
Для систем  $MeO - MoO_3$  характерно как состояние химической индиферентности компонентов, так и образование от одного до четырех продуктов, различающихся по составу, структуре, способности к модификационным переходам, характеру разупорядочения, области устойчивости, типу проводимости и другим свойствам [1]. Поэтому данный класс соединений достаточно полно удовлетворяет требованиям, предъявляемым к модельным системам, при изучении которых возможно установление общих закономерностей кинетики и механизма твердофазных взаимодействий в смесях оксидных фаз в условиях образования одно- и многослойных продуктов и широких вариаций лимитирующих стадий.

Основные усилия в области термодинамических исследований систем  $MeO - MoO_3$  были направлены нами на построение отсутствовавших фазовых диаграмм [1—7] и уточнение термодинамических характеристик трехокси молибдена [8—9].

Давление диссоциации  $MoO_3$  определяли методом ЭДС в гальванической ячейке



с разделенным электродным пространством. Границы области гомогенности фазы  $\text{MoO}_{3-x}$  устанавливали методом кулонометрического титрования в ячейке



Фазовые диаграммы систем  $\text{MeO} - \text{MoO}_3$  исследовали динамическими и статическими методами анализа: прямым термическим (ТА), дифференциально-термическим (ДТА), визуальнополитермическим (ВПА), рентгенофазовым (РФА) в камерах РКД-57,3, в камере-монокроматоре и с помощью дифрактометров УРС-50им и ДРОН-1 с высокотемпературными термоприставками (ВТРФА), а также микроскопическим фазовым (МФА), химическим фазовым (ХФА), денситометрическим методами и методом измерения электросопротивления образцов как функции температуры и состава.

Обработку экспериментальных результатов во всех случаях осуществляли методами математической статистики. Погрешности оценивали величиной доверительного интервала вероятности 95% в виде  $\pm t \cdot s$ , где  $t$  — двусторонний критерий Стьюдента для данного числа параллельных измерений,  $s$  — корень квадратный из выборочной дисперсии. Коэффициенты регрессии подбирали методом наименьших квадратов. Гипотезу линейности изучаемых зависимостей проверяли по критерию Фишера [10].

Экспериментально установлено [8], что для гальванического элемента (1) усредненные зависимости  $E = f(T)$ ,  $\Delta G^0 = f(T)$  и  $P'_{\text{O}_2} = f(T)$  описываются уравнениями

$$E = -0,526 \cdot T + 905 (\pm 3 \text{ мВ}), \quad (3)$$

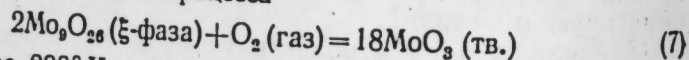
$$\Delta G^0 = 4,63 \cdot 10^{-2} \cdot T - 84,3 (\pm 1,7 \text{ ккал/моль}), \quad (4)$$

$$\lg P'_{\text{O}_2} = 9,917 - 18,252 \cdot 10^3 \cdot T^{-1}, \text{ атм}. \quad (5)$$

Отсутствие у окислов  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  ( $\xi$ -фаза) низкотемпературных фазовых превращений позволяет отнести вычисленные по уравнению

$$E = -\frac{\Delta H^0}{4F} + \frac{\Delta S^0 + R \ln P'_{\text{O}_2}}{4F} \cdot T \quad (6)$$

значения  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  для процесса



к температуре 298° К:

$$\Delta G_{298}^0 (7) = -70,7 (\pm 1,7) \text{ ккал/моль}, \quad (8)$$

$$\Delta S_{298}^0 (7) = -46,3 (\pm 2,0) \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta H_{298}^0 (7) = -84,3 (\pm 1,7) \text{ ккал/моль}.$$

Термодинамические константы окисла  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  ( $\xi$ -фаза), рассчитанные путем комбинирования  $\Delta G_{298}^0$ ,  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  реакции (7)

и справочных данных этих функций для  $\text{MoO}_3$  (тв.) и  $\text{O}_2$  (газ), оказались равными

$$\begin{aligned} G_{298}^0 &= 1402 (\pm 2) \text{ ккал/моль}, \\ \Delta H_{298}^0 &= -1561 (\pm 2) \text{ ккал/моль}, \\ S_{298}^0 &= 166 (\pm 2) \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \end{aligned} \quad (9)$$

Границы области гомогенности фазы  $\text{MoO}_{3-x_{\text{max}}}$ , определенные методом кулонометрического титрования [9] в ячейке (2), при различных температурах следующие:

$t^\circ \text{C}$	607	637	670	699	714	739
$x_{\text{max}} \cdot 10^4$	1,4	1,6	2,5	3,1	3,6	5,2

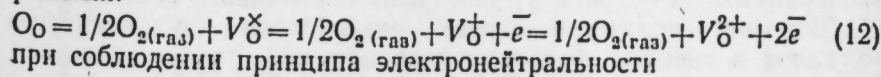
Природу дефектов, ответственных за отклонение состава окисла  $\text{MoO}_{3-x}$  от стехиометрического, оценивали из анализа изотермических зависимостей

$$x = K_1 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/m}, \quad \Delta x = K_1 \cdot \Delta (P_{\text{O}_2}^{1/m}), \quad (10)$$

связывающих параметр отклонения от стехиометрии  $x$  с равновесным давлением кислорода в ячейке  $P_{\text{O}_2}$  на данной стадии титрования [11], и зависимостей электропроводности  $\text{MoO}_3$  от  $P_{\text{O}_2}$ .

$$[\kappa = K_2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/m}]. \quad (11)$$

Здесь  $K_1$  и  $K_2$  — изотермические константы, а  $1/m$  — величина, зависящая от типа и степени ионизации доминирующих атомных дефектов [11]. Экспериментально определенные из уравнений (10) и (11) значения  $1/m$  обнаружили хорошее совпадение между собой:  $-1/(7 \pm 1)$  для интервала 607—739°С и  $-1/(6 \pm 1)$  для интервала 560—640°С, соответственно. Это свидетельствует в пользу кислородных вакансий как доминирующих дефектов решетки:



при соблюдении принципа электронеutrальности

$$[\bar{e}] = n = [V_{\text{O}}^{\dagger}] + 2[V_{\text{O}}^{2+}]. \quad (13)$$

Если  $[V_{\text{O}}^{2+}] \gg [V_{\text{O}}^{\dagger}] + [V_{\text{O}}^{\times}]$  (этого можно ожидать при достаточно высоких температурах), то  $x \sim [V_{\text{O}}^{2+}] \sim P_{\text{O}_2}^{-1/6}$ , а  $\kappa \sim [\bar{e}] \sim P_{\text{O}_2}^{-1/6}$ , что довольно близко к экспериментально наблюдаемым зависимостям (10) и (11).

Доля средней ионной проводимости трехоксида молибдена для интервала давлений  $P_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^{-1} + 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ атм}$  при повышении температуры от 520 до 680°С падала от  $\approx 58$  до 44%. Антибатная связь между суммой ионных чисел переноса и температурой подтверждает вакансионный характер разупорядочения структуры  $\text{MoO}_{3-x}$ .

Температурная зависимость электропроводности трехоксида молибдена удовлетворительно описывается уравнением

$$\kappa = \kappa^0 \cdot \exp(-\Delta E/2kT). \quad (14)$$

Температура перехода от примесной проводимости к собственной составляла  $\approx 420 \pm 20^\circ \text{C}$ . Энергия активации  $\Delta E$  собственной проводимости  $\text{MoO}_{3-x}$  в зависимости от  $P_{\text{O}_2}$ , т. е. от степени отклонения окисла от стехиометрического состава, варьировала от  $1,7 \pm 0,1$  эв при  $2,1 \cdot 10^{-1}$  атм до  $2,3 \pm 0,2$  эв при  $2 \cdot 10^{-4}$  атм и  $3,6 \pm 0,2$  эв при  $P_{\text{O}_2} < 2 \cdot 10^{-4}$  атм. Это соответствовало изменению энтропии образования дважды ионизированных вакансий кислорода

$$\Delta H_{V_2^+} = 3/2 \cdot \Delta E \quad (15)$$

от  $\approx 60$  до  $120$  ккал/г-атом. Наблюдаемое с ростом  $x$  увеличение  $\Delta H_{V_2^+}$  также находится в согласии с вакансионной моделью разупорядочения  $\text{MoO}_{3-x}$  [11].

Кинетика сублимации  $\text{MoO}_3$  на воздухе изучена по методике периодического взвешивания спеченных прессовок трехоксида [12]. При  $T = \text{const}$  сублимация  $\text{MoO}_3$  описывается кинетическим уравнением нулевого порядка, а температурная зависимость ( $540-760^\circ \text{C}$ ) скорости возгонки  $\text{MoO}_3$  — экспоненциальным уравнением  $W = (5,0 \pm 1,8) \cdot 10^{17} \cdot \exp(-82400 \pm 6500/RT)$  мг/см<sup>2</sup>·мин. (16)

Кинетика испарения  $\text{MoO}_3$  при  $T = \text{const}$  на воздухе также подчиняется уравнению нулевого порядка и характеризуется энергией активации  $E_{\text{исп}} = 40 \pm 4$  ккал/моль.

Результаты исследования фазовых диаграмм систем  $\text{MoO}_3-\text{MeO}$  и некоторые физико-химические свойства синтезированных молибдатов приведены в табл. 1 и 2. Взаимная растворимость компонентов друг в друге не зафиксирована. Все синтезированные молибдаты интерпретированы в пределах точности эксперимента (1—2 мол.%) как фазы постоянного состава.

Динамику процессов синтеза молибдатов двухвалентных металлов в твердых фазах исследовали на примерах взаимодействий, в которых широко варьировались термодинамические параметры, кинетические характеристики и физические модели механизмов [1]. При этом для исследуемых взаимодействий были характерны вариации лимитирующих стадий как в зависимости от условий их осуществления, так и по мере развития. Поэтому лимитирующую стадию устанавливали индивидуально для каждого частного процесса. Основанием для ее выбора служили формально-кинетический анализ и данные о влиянии различных параметров процесса (температуры, давления прессования порошкообразной смеси, природы и давления внешней газовой атмосферы, распределения частиц реакционной смеси по крупности, мольного соотношения реагентов и т. п.) на скорость взаимодействия. Особенности формально-кинетического анализа твердофазных взаимодействий, протекающих в смесях порошкообразных реагентов при  $T = \text{const}$ , рассмотрены

Таблица 1  
Некоторые физико-химические свойства молибдатов двухвалентных металлов

Соединение	Цвет	$-\Delta H_{298}^\circ$ ккал/моль	$S_{298}^\circ$ ккал/моль·град	$d_{20, \text{вкс.}}$ г/см <sup>3</sup>	$\rho$ , Ом·см		$t_{\text{перех.}}^\circ \text{C}$ ( $x$ при $\rightarrow x_{\text{соб}}$ )	$\Delta E = 0,41 \text{ г } \Phi,$ эВ для $x_{\text{соб}}$	Ш.з.з.
					100° C	900° C			
$\text{MgMoO}_4$	Белый	335,5	28,8	3,79	$> 10^{12}$	$3,1 \cdot 10^7$	760	4,30	3,85
$\text{CaMoO}_4$	»	369,5	29,3	4,24	$8,7 \cdot 10^{11}$	$8,1 \cdot 10^5$	350	~2,80	3,77
$\text{SrMoO}_4$	»	371,3	29,2	4,73	$5,8 \cdot 10^{11}$	$1,6 \cdot 10^7$	320	3,60	4,17
$\text{BaMoO}_4$	»	368,0	35,5	4,92	$2,0 \cdot 10^{12}$	$3,5 \cdot 10^6$	300	2,47	4,34
$\text{ZnMoO}_4$	»	272,4	37,6	4,34	$2,6 \cdot 10^{10}$	$8,0 \cdot 10^5$	430	2,34	3,86
$\text{CdMoO}_4$	Роз.-желтый	261,1	40,7	6,05	$2,1 \cdot 10^{10}$	$3,0 \cdot 10^6$	500	2,44	3,52
$\text{PbMoO}_4$	Желтый	249,7	39,7	6,79	$3,6 \cdot 10^{10}$	$9,3 \cdot 10^3$	280	1,90	3,22
$\text{CuMoO}_4$	Зеленый	225,7	35,6	4,36	$2,0 \cdot 10^{11}$	$6,3 \cdot 10^3$	485	2,60	—
$\alpha\text{-NiMoO}_4$	Бл.-зеленый	251,5	28,1	4,97	$8,6 \cdot 10^{11}$	$\sim 1 \cdot 10^4$	200	1,35; 3,95	—
$\alpha\text{-CoMoO}_4$	Серо-зеленый	246,2	26,2	4,77	$> 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^3$	150	2,28; 3,30	—
$\text{MgMo}_2\text{O}_7$	Розовый	—	—	3,48	$7,5 \cdot 10^9$	$3,2 \cdot 10^6$	400	3,06	1,93
$\text{BaMo}_2\text{O}_7$	Жел.-зеленый	—	—	5,00	$5,1 \cdot 10^{11}$	$2,2 \cdot 10^5$	350	2,88	3,04
$\text{V}_2\text{MoO}_8$	Желтый	516	52,3	5,99	$5,0 \cdot 10^{12}$	$1,8 \cdot 10^5$	220	2,50	2,91
$\text{Pb}_2\text{MoO}_5$	»	304	55,5	7,08	$1,2 \cdot 10^{12}$	$4,8 \cdot 10^4$	—	1,92	3,52
$\text{Ca}_2\text{MoO}_5$	Тем.-корич.	264	47,3	4,79	$2,8 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^4$	460	3,00	—
$\text{Sr}_2\text{MoO}_6$	Желтый	—	—	3,94	—	$5,7 \cdot 10^3$	—	—	—
$\text{Sr}_2\text{MoO}_6$	»	677	54,4	5,15	—	$4,8 \cdot 10^3$	—	—	2,93
$\text{Ba}_2\text{MoO}_6$	»	664	69,1	5,72	$3,6 \cdot 10^{11}$	$9,2 \cdot 10^3$	300	-2,90	2,92
$\text{Zn}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Белый с желтым оттенком	628	85,6	4,32	—	$2,5 \cdot 10^4$	—	2,38	—

Примечания. Ш.з.з. — ширина запрещенной зоны. 1. Для  $\text{MeMoO}_4$  приведены данные [13]. 2. Для  $\text{CuMoO}_4$ ,  $\text{MgMo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaMo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_2\text{MoO}_5$  значения  $\rho$  получены при  $600^\circ \text{C}$ ; для  $\text{Ca}_2\text{MoO}_5$  при  $1300^\circ \text{C}$ . 3. Подчеркнуты значения для  $\beta$ -формы.



Таблица 2  
Особенности фазовых диаграмм систем  $\text{MoO}_3$ — $\text{MeO}$

Система	Соединение				Состав перитектики $\text{MeO}$ , моль %	Эвтектика Между соединениями	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	
	Формула	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Характер плавления	$t_{\text{полн.пр.}}, ^\circ\text{C}$				
$\text{MoO}_3$ — $\text{BeO}$	—	—	—	—	—	$\text{MoO}_3$ — $\text{BeO}$	44	765
$\text{MoO}_3$ — $\text{MgO}$	$\text{MgMoO}_4$	1330	Кп.	—	—	$\text{MgMoO}_4$ — $\text{NiO}$	~66	1320
	$\text{Mg}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	850	Инк.	830	19,4	$\text{MoO}_3$ — $\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	14	745
$\text{MoO}_3$ — $\text{CaO}$	$\text{CaMoO}_4$	1445	Кп.	—	~63	$\text{MoO}_3$ — $\text{CaMoO}_4$	12,1	725
	$\text{Ca}_2\text{MoO}_6$	1370	Инк.	—	—	$\text{CaMoO}_4$ — $\text{Ca}_2\text{MoO}_6$	60	1325
$\text{MoO}_3$ — $\text{SrO}$	$\text{SrMoO}_4$	1457	Кп.	—	—	$\text{MoO}_3$ — $\text{SrMoO}_4$	19,6	667
	$\text{Sr}_2\text{MoO}_6$	> 1650	»	—	—	$\text{SrMoO}_4$ — $\text{Sr}_2\text{MoO}_6$	55	1330
$\text{MoO}_3$ — $\text{BaO}$	$\text{BaMo}_2\text{O}_7$	653	Инк.	Не устан.	~24	$\text{MoO}_3$ — $\text{BaMo}_2\text{O}_7$	20	624
	$\text{BaMoO}_4$	1457	Кп.	1260	—	$\text{BaMoO}_4$ — $\text{Ba}_2\text{MoO}_6$	59,5—60	1220
	$\text{Ba}_2\text{MoO}_6$	1300	Инк.	—	~61,5	$\text{Ba}_2\text{MoO}_6$ — $\text{BaO}$	~83	1535
	$\text{Ba}_3\text{MoO}_8$	1553	Кп.	—	—			
$\text{MoO}_3$ — $\text{CdO}$	$\text{CdMoO}_4$	1145	»	—	—	$\text{MoO}_3$ — $\text{CdMoO}_4$	18,5—19,0	735
						$\text{CdMoO}_4$ — $\text{CdO}$	63,5—64,0	1090
$\text{MoO}_3$ — $\text{PbO}$	$\text{PbMoO}_4$	1065	»	—	—	$\text{MoO}_3$ — $\text{PbMoO}_4$	21,5	670
	$\text{Pb}_2\text{MoO}_6$	950	»	—	—	$\text{PbMoO}_4$ — $\text{Pb}_2\text{MoO}_6$	62,5	930
$\text{MoO}_3$ — $\text{ZnO}$	$\text{ZnMoO}_4$	1015	»	~740	—	$\text{Pb}_2\text{MoO}_6$ — $\text{PbO}$	88,5	760
	$\text{Zn}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	1050	Инк.	~950	~52	$\text{MoO}_3$ — $\text{ZnMoO}_4$	22	710
$\text{MoO}_3$ — $\text{CuO}$	$\text{CuMoO}_4$	830	Инк.	Инк. с потерей части $\text{O}_2$	—	$\text{ZnMoO}_4$ — $\text{Zn}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	~51,5	985
	$\text{Cu}_2\text{MoO}_6$	860	»	То же	—	$\text{MoO}_3$ — $\text{CuMoO}_4$	~23	710 с потерей части $\text{O}_2$
$\text{MoO}_3$ — $\text{NiO}$	$\text{NiMoO}_4$	1310	Инк.	610	Не устан.	$\text{MoO}_3$ — $\text{NiMoO}_4$	7	770
$\text{MoO}_3$ — $\text{CoO}$	$\text{CoMoO}_4$	1180	Кп.	450	—	$\text{MoO}_3$ — $\text{CoMoO}_4$	5—6	740
						$\text{CoMoO}_4$ — $\text{CoO}$	70—72	1170

Примечание. Кп. — конгруэнтно, Инк. — incongruently.

в работах [1, 14—16], а при  $(dT/d\tau) = \text{const}$  — в работах [17—18].

Значительный объем полезной информации о кинетике и механизме реакций в твердых фазах может быть получен путем анализа результатов контактных взаимодействий между брикетами исходных реагентов ( $T = \text{const}$ ,  $F = \text{const}$ ), моделирующими отдельные зерна реакционной смеси [20]. Для этого экспериментальные результаты обрабатывали по уравнениям

$$\delta^n = k_1 \cdot \tau; \quad \left(\frac{\Delta m}{F}\right)^n = k_2 \cdot \tau, \quad (17)$$

где  $\Delta m$  — привес таблетки «покрываемого» реагента, обусловленный образованием слоя продукта взаимодействия толщиной  $\delta$  ко времени  $\tau$ ;  $n$  — постоянная для данных условий эксперимента величина, являющаяся функцией механизма процесса;  $F$  — площадь поверхности контактной (реакционной) зоны.

Рассмотрение теоретически возможных моделей процесса позволяет выделить следующие предельные решения:

1. При  $n=1$  лимитирующей стадией является либо химическая реакция на межфазной границе, либо возгонка летучего компонента (если один из реагентов летуч), осуществляющаяся с постоянной скоростью. При этом скорость доставки подвижного реагента в зону взаимодействия много больше скорости любой из названных стадий [19—20].

2. При  $n=2$  процесс лимитируется диффузионным массопереносом одного или обоих реагентов через объем продукта взаимодействия по системе точечных дефектов [19—20].

3. При  $n=4$  лимитирующей стадией является диффузионный массоперенос по межкристаллитному механизму в слое поликристаллического продукта, обладающего высокой концентрацией протяженных (одно- и двухмерных) дефектов [21—22].

Следует иметь в виду, что действительная картина взаимодействий значительно богаче, особенно в результате реализации переходных режимов от одной предельной модели к другой. В частности, значения  $1 < n < 2$  и  $2 < n < 4$  свидетельствуют о суперпозиции основных моделей. Случай  $n > 2$  может указывать и на осложнение диффузионной стадии побочными явлениями: рекристаллизацией слоя продукта взаимодействия с отжигом (залечиванием) первоначально возникших неравновесных дефектов или разрывом сплошности продукта (уменьшением эффективной площади контакта  $F$ ) при отсутствии массопереноса через газовую фазу и т. п. Наконец, суперпозиция кинетического режима и механизма межкристаллитной диффузии может привести к выполнению соотношений (17) при  $n=2$ , что будет отвечать реализации псевдодиффузионного режима через квазинепрерывную диффузионную среду в состоянии реального разупорядочения, которая характеризуется эффективным коэффициентом диффузии данного компонента

$D_{i, \text{эфф}}$  и в действительности может содержать нуль-, одно-, двух- и трехмерные дефекты [23].

Коэффициент диффузии определяли либо по уравнению Дюнвальда — Вагнера [14, 24] (обработка результатов кинетики взаимодействий в смесях порошкообразных веществ при  $T = \text{const}$  и  $R_{\text{покр}} = \text{const}$ , когда  $\tau = 0$ ,

$$I_{\text{д.-в.}} = 1 - x = \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp \left[ \frac{-n^2 \pi^2 \cdot D_{i, \text{эфф}} \cdot \tau}{R^2} \right], \quad (18)$$

где  $x$  — полнота протекания процесса к моменту времени  $\tau$ ,  $R$  — радиус частиц «покрываемого» реагента), либо по методике контактного взаимодействия. Если твердый продукт взаимодействия — фаза постоянного состава, как это наблюдается в случае синтеза всех изученных молибдатов, то стационарный диффузионный поток через плоский слой

$$P_i = D_{i, \text{эфф}} \cdot \frac{\Delta c_i}{\delta} = \frac{\delta}{2\tau} \cdot c_i. \quad (19)$$

После учета граничных условий ( $\delta = 0$  при  $\tau = 0$ )

$$D_{i, \text{эфф}} = \frac{\delta^2}{2\tau} \cdot \frac{c_i}{\Delta c_i}, \quad (20)$$

где  $\Delta c_i = c_i^* - c_i'$ , а  $c_i^*$ ,  $c_i'$ ,  $c_i$  соответственно концентрации диффундирующего агента на внешней и внутренней поверхностях и в объеме продукта взаимодействия.

Необходимое условие перевода процессов синтеза молибдатов в диффузионный режим — соблюдение правила Пиллинга — Бедурта [25]:

$$V'/V'' = z \geq 1, \quad (21)$$

где  $V'$ ,  $V''$  — соответственно мольный объем продукта реакции и покрываемого реагента. Однако даже при выполнении соотношения (21) фазовый самонаклеп и анизотропия коэффициентов термического расширения сочленяющихся фаз способны привести к частичному (иногда весьма значительному) нарушению упорядоченного слоя продукта [26].

Очевидно, что эффективные коэффициенты реакционной диффузии  $D_{i, \text{эфф}}$  зачастую оказываются на несколько порядков выше (в  $10^3$ — $10^6$  раз) коэффициентов объемной диффузии  $D_{i, \text{об}}$ . тех же компонентов в сходных условиях, и обеспечивают развитие ускоренных путей синтеза. Особенности ускоренных механизмов диффузионного массопереноса и их значение для технологических и естественных процессов подробно рассмотрены нами в работах [1, 27, 28].

Анализ экспериментальных результатов по кинетике синтеза молибдатов показал, что в подавляющем большинстве случаев твердофазные взаимодействия  $\text{MeO} (\text{MeCO}_3) - \text{MoO}_3$  осу-

ществлялись в диффузионном режиме, а скорости этих процессов прежде всего были чувствительны к степени неупорядоченности диффузионной среды. Реальные твердые тела содержат разнообразные структурные несовершенства различной протяженности. При этом точечные дефекты могут быть как термодинамически стабильными, так и неравновесными или «биографическими». Равновесную концентрацию точечных дефектов сорта  $i$  при температуре  $T$  определяют из условия минимума свободной энтальпии несовершенного кристалла:

$$\left( \frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{P, T} = 0; \quad G_i = n(\Delta U_i + P \Delta V_i - T \Delta S_{\text{терм}}) - T \Delta S_{\text{конф}}, \quad (22)$$

где  $\Delta U_i$  — энергия, необходимая на создание одного дефекта;  $\Delta V_i$  — изменение объема, обусловленное образованием этого дефекта;  $n$  — число дефектов в кристалле;  $\Delta S_{\text{терм}}$  — увеличение термической энтропии в расчете на один дефект;  $\Delta S_{\text{конф}}$  — конфигурационная энтропия дефектного кристалла. Как показывают расчеты,  $n$  экспоненциально возрастает с ростом температуры. Напротив, все протяженные дефекты структуры ни при каких температурах не являются термодинамически стабильными, ибо уже для процесса образования дислокаций вклад энтальпийского члена  $\Delta H_{\text{дисл}} > 0$  превалирует над энтропийным членом [29].

Однако в действительности продукты твердофазного синтеза могут характеризоваться присутствием неравновесных дефектов всех типов [30], которые возникают по кинетическим причинам, а их концентрация является функцией условий синтеза. В конечном итоге природа дефектов, их концентрация и подвижность определяют как механизм реакционной диффузии процессов получения новых неорганических материалов (и молибдатов, в частности), так и комплекс важнейших физико-химических свойств этих материалов. Например, протяженные дефекты структуры ответственны за нарушение газоплотности керамики, за возникновение блочной структуры и связанных с этим микронеоднородностей, за механические свойства материала и т. п. Точечные дефекты ответственны за важнейшие электрические магнитные, оптические и другие свойства материалов. Исследования физических свойств синтезируемых продуктов как функции термодинамических параметров среды — та экспериментальная основа, которая позволяет установить превалирующий тип дефектов структуры.

Раскрытие механизмов реакционной диффузии и установление взаимосвязи природы разупорядочения с физико-химическими свойствами оксидных фаз могут потребовать различной полноты информации о характере дефектообразования. Так, развитие твердофазного синтеза двойного оксида возможно только в том случае, если обеспечена доставка в зону реакции двух компонентов — одного металла и кислорода или двух металлов при неподвижном кислороде (см. схему). Другими словами, опи-

Схема возможных вариантов массопереноса

MeO	MeMoO <sub>4</sub>	MoO <sub>3</sub>
	3Me <sup>2+</sup> →	
	Mo <sup>6+</sup> →	
4MeO + Mo <sup>6+</sup> = MeMoO <sub>4</sub> + 3Me <sup>2+</sup>		3Me <sup>2+</sup> + 4MoO <sub>3</sub> = 3MeMoO <sub>4</sub> + Mo <sup>6+</sup>
	Me <sup>2+</sup> →	
	O <sup>2-</sup> →	
Нет реакции	Me <sup>2+</sup> →	Me <sup>2+</sup> + O <sup>2-</sup> + MoO <sub>3</sub> = MeMoO <sub>4</sub>
	2ē →	
	1/2O <sub>2</sub> →	
Нет реакции	Mo <sup>6+</sup> →	Me <sup>2+</sup> + 2ē + 1/2O <sub>2</sub> + MoO <sub>3</sub> = MeMoO <sub>4</sub>
	3O <sup>2-</sup> →	
Mo <sup>6+</sup> + 3O <sup>2-</sup> + MeO = MeMoO <sub>4</sub>		Нет реакции
	Mo <sup>6+</sup> →	
	6ē →	
	3/2O <sub>2</sub> →	
Mo <sup>6+</sup> + 6ē + 3/2O <sub>2</sub> + MeO = MeMoO <sub>4</sub>		Нет реакции

Самое главное отличие от дефектов, ответственных за реализацию диффузионного механизма процесса синтеза (лимитирующих диффузионный массоперенос).  
 Описание механизма реакционной диффузии всегда требует обсуждения процессов образования точечных дефектов по двум подрешеткам в объеме фазы (чисто объемный механизм диффузии), либо образования точечных дефектов в одной из подрешеток и переноса второго компонента по системе протяженных дефектов (смешанный объемно-межкристаллитный механизм диффузии с ускоренным транспортом компонента, движущегося по протяженным дефектам). Напротив, за комплекс электрофизических свойств двойного оксида, зачастую ответственны атомные дефекты одной из подрешеток объема фазы (так называемый «преимущественный» тип дефектов). Именно это обстоятельство позволяет широко применять для анализа явлений атомного разупорядочения метод аппроксимации Броуэра [30], хотя из общих термодинамических соображений, естественно, следовало бы учесть процессы дефектообразования по всем подрешеткам. Заметим, что первая успешная попытка в этом направлении предпринята Бодгезе [31] и Ю. Д. Третьяковым [32] на примере двойных оксидов со структурами граната и феррошпинели. Наконец, необходимо отметить, что дефекты, ответственные за электрофизические свойства, могут совпадать или быть принци-

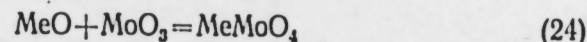
циально отличными от дефектов, ответственных за реализацию диффузионного механизма процесса синтеза (лимитирующих диффузионный массоперенос).

Один из примеров, позволяющих раскрывать механизм реакционной диффузии процессов твердофазного синтеза, — анализ диффузионных процессов в рамках модели Вагнера — Шмальцрида [19—20]. Движущей силой диффузии заряженных частиц в объеме твердой фазы по системе точечных дефектов является градиент электрохимического потенциала [19, 20]:

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial x} = \frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + z_i e \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (23)$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -го компонента;  $N$  — число Авогадро;  $\varphi$  — электрический потенциал;  $z_i e$  — заряд иона;  $x$  — координата диффузии.

Для описания процессов твердофазного синтеза молибдатов на примере реакции



принципно возможны предельные механизмы реакционной диффузии (см. схему).

Выражая потоки диффундирующих частиц через их концентрации, подвижность и градиент электрохимического потенциала, получаем выражения для рациональных констант скоростей  $K$ ,  $z$ -экв/(см·сек), реакции (24) применительно к случаям а, б, в:

$$K = \gamma \cdot C_i \frac{|\Delta G_{(24)}^0|}{RT} \cdot \bar{D}_i, \quad (25)$$

где  $C$  — концентрация диффузии иона  $z$ -экв/см<sup>3</sup>;  $\bar{D}_i$  — средний коэффициент диффузии иона, подвижность которого лимитирует взаимодействие, см<sup>2</sup>/сек;  $\gamma$  — числовой множитель, зависящий от механизма реакционной диффузии:

Объемный	Смешанный
$D_{\text{Mo}} \gg D_{\text{Me}} \gg D_{\text{O}}; i = \text{Me}; \gamma = 4/3$	$D_{\text{O}}^* \gg D_{\text{Me}} \gg D_{\text{Mo}}; i = \text{Me}; \gamma = 1$
$D_{\text{Me}} \gg D_{\text{Mo}} \gg D_{\text{O}}; i = \text{Mo}; \gamma = 4$	$D_{\text{Mo}}^* \gg D_{\text{O}} \gg D_{\text{Me}}; i = \text{O}; \gamma = 1/3$
$D_{\text{Me}} \gg D_{\text{O}} \gg D_{\text{Mo}}; i = 0; \gamma = 1$	$D_{\text{O}}^* \gg D_{\text{Mo}} \gg D_{\text{Me}}; i = \text{Mo}; \gamma = 1$

\* Коэффициенты диффузии — объемные или межкристаллитные; остальные — объемные.

Коэффициент  $\bar{D}_i$  определяли методом абсорбции  $\beta$ -радиоактивных излучателей [33]:

$$I/I_0 = \exp(Z^2) [1 - \text{erf}(Z)], \quad (26)$$

где  $Z = \mu_{\text{аб}} \cdot \sqrt{D_i \cdot \tau}$ ,  $\mu_{\text{аб}}$  — коэффициент поглощения;  $\text{erf}(Z)$  — интеграл ошибок Гаусса.

С другой стороны, скорость твердофазной реакции может быть выражена через увеличение толщины слоя продукта  $\delta$  за единицу времени на единице поверхности

$$\frac{\partial \delta}{\partial \tau} = \frac{V \cdot K}{\delta} \quad (27)$$

или в интегральной форме

$$K = \frac{\delta^2}{2 \cdot V \cdot \tau}, \quad (28)$$

где  $K$  — рациональная константа скорости, г-эка/(см·сек);  $V$  — эквивалентный объем продукта, получаемый при расходовании 1 г-эка исходного реагента, диффундирующего через разделяющий слой, (см<sup>3</sup>);  $V$  — функция механизма реакционной диффузии:

если переносится 1 г-эка  $\text{Me}^{II}(\text{MeO})$ , то

$$V = V_{II} = \frac{M_{\text{MeMeO}_2}}{2\rho},$$

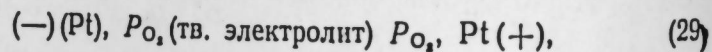
если переносится 1 г-эка  $\text{Mo}^{VI}(\text{MoO}_3)$ , то

$$V = V_{VI} = \frac{M_{\text{MeMeO}_2}}{6\rho}.$$

Сопоставление рациональных констант скоростей, вычисленных по уравнениям (28) и (25), позволяют установить действительный механизм реакционной диффузии [1, 34].

Второй, чрезвычайно продуктивный прием, позволяющий раскрыть атомные механизмы реакционной диффузии, основан на анализе корреляции между термодинамическими параметрами среды ( $T$ ,  $P_{\text{O}_2}$ ), природой разупорядочения структур молибдатов, их электрофизическими свойствами (электропроводностью, числами переноса ионов, коэффициентом термо-э. д. с.) и кинетическими параметрами реакционной диффузии.

Сумму чисел переноса ионов  $\sum_{i=1}^n \bar{t}_i$  определяли путем измерения э. д. с. концентрационного гальванического элемента типа



где роль твердого электролита выполнял испытуемый окисел:

$$\sum \bar{t}_i = 1 - t_{\pm, \pm} = \frac{E}{E_0}, \quad (30)$$

$$E_0 = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{\text{O}_2}'}^{\mu_{\text{O}_2}''} d\mu_{\text{O}_2} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}''}{P_{\text{O}_2}'},$$

$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{\text{O}_2}'}^{\mu_{\text{O}_2}''} \sum_{i=1}^n \bar{t}_i \cdot d\mu_{\text{O}_2} = \frac{RT}{4F} \cdot \sum_{i=1}^n \bar{t}_i \ln \frac{P_{\text{O}_2}''}{P_{\text{O}_2}'},$$

Эта же информация в ряде случаев получена экстраполяцией изотермических зависимостей электропроводности оксидных фаз к величинам  $P_{\text{O}_2} = 0$ :

$$\kappa_0 = \kappa_{\text{ион}} + \kappa_{\text{эл}} = \kappa_{\text{ион}} + \text{const} \cdot P_{\text{O}_2}^{\pm 1/m}. \quad (31)$$

Дифференциацию величины  $\sum_{i=1}^n \bar{t}_i$  на числа переноса отдельных ионов выполняли при помощи метода Тубандта.

Ионная и электронная составляющие электропроводности находятся в прямой зависимости от концентрации и подвижности носителей заряда определенного сорта  $\kappa_i$

$$\kappa_i = B_i C_i z_i^2 e^2. \quad (32)$$

Коэффициент термо-э. д. с. полупроводника (для  $p \gg n$  или  $n \gg p$ ) определяется концентрацией квазисвободных электронов  $n$  или дырок  $p$  [35—36]:

$$\pm \alpha = \pm \frac{\partial \varphi}{\partial T} = \pm \frac{k}{|e|} (A - \ln C_{n, p}) \pm B. \quad (33)$$

Концентрации ионных и электронных дефектов взаимосвязаны с процессами разупорядочения кристаллической решетки и с условиями ее равновесия с окружающей газовой атмосферой [20, 30, 36]. Применяя к процессам разупорядочения оксидной фазы закон действия масс ( $T = \text{const}$ ), концентрацию любого дефекта можно выразить как функцию давления кислорода в газовой атмосфере:

$$C_i = f(P_{\text{O}_2}) = K \cdot P_{\text{O}_2}^{\pm 1/m_i}. \quad (34)$$

Из (32)—(34) следует, что суммарная электропроводность и коэффициент термо-э. д. с. зависят от внешнего давления кислорода:

$$\left. \begin{aligned} \ln \kappa_0 &= \text{const} \pm \frac{1}{m} \cdot \ln P_{\text{O}_2}, \\ +\alpha &= +\text{const} - \frac{1}{m} \frac{k}{|e|} \cdot \ln P_{\text{O}_2}, \\ -\alpha &= -\text{const} - \frac{1}{m} \frac{k}{|e|} \cdot \ln P_{\text{O}_2}, \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

а чувствительность процессов реакционной диффузии к  $P_{\text{O}_2}$  может быть охарактеризована зависимостями

$$\left. \begin{aligned} D_i &= \text{const} \cdot P_{\text{O}_2}^{\pm 1/m} \\ \text{или} \\ K_{i, \text{рац}} &= \text{const} \cdot P_{\text{O}_2}^{\pm 1/m}. \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Таким образом, тип дефектов, их относительный вклад в суммарный процесс разупорядочения, а следовательно, и вклад в массоперенос могут быть определены из зависимостей  $\kappa_0 = f(P_{O_2})$ ,  $\alpha = f(P_{O_2})$ ,  $D_i = f(P_{O_2})$  и  $K_{i, \text{рац}} = f(P_{O_2})$  при  $T = \text{const}$ . Последовательное применение указанной методики рассмотрено нами в работах [1, 27, 28, 37].

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Жуковский. Статика и динамика процессов твердофазного синтеза молибдатов двухвалентных металлов. (Автореф. докт. дисс.). Свердловск, 1974 (Уральск. гос. ун-т).
2. В. М. Жуковский, Т. М. Янушкевич. Ж. неорг. хим., 1972, 17, 689.
3. В. М. Жуковский, Т. М. Янушкевич, Т. Ф. Тельных. Там же, 2827.
4. Т. М. Янушкевич, В. М. Жуковский. Изв. АН СССР, неорг. мат., 1972, 8, 2039.
5. Т. М. Янушкевич, В. М. Жуковский. Ж. неорг. хим., 1973, 18, 2234.
6. Т. М. Янушкевич, Н. Н. Шевченко, В. М. Жуковский, В. М. Устьянцев, Л. Н. Лыкова. Там же, 2931.
7. Т. М. Янушкевич, В. М. Жуковский, В. М. Устьянцев. Там же, 1974, 19, 1932.
8. В. М. Жуковский, Т. М. Янушкевич, В. П. Лебедкин, В. Л. Волков, А. Д. Неуймин. Ж. физ. хим., 1974, 46, 2688.
9. В. М. Жуковский, Т. М. Янушкевич, А. Я. Нейман, В. П. Лебедкин. Ж. физ. хим., 1974, 48, 1234.
10. В. П. Спиридонов, А. А. Лопаткин. Математическая обработка физико-химических данных. М., Изд-во МГУ, 1970.
11. Ю. Д. Третьяков. Физическая химия окислов. М., «Наука», 1971, с. 141.
12. В. М. Жуковский, Е. В. Ткаченко, А. Н. Петров. Ж. прикл. хим., 1971, 44, 291.
13. Т. Н. Резухина. Физическая химия окислов. М., «Наука», 1971, с. 130.
14. E. A. Giess. J. Am. Ceram. Soc., 1963, 46, 374.
15. H. Sasaki. J. Am. Ceram. Soc., 1964, 47, 512.
16. W. Komatsu, T. Uemura. Z. Phys. Chem., 1970, 72, 59.
17. V. Satava, F. Škvara. J. Am. Ceram. Soc., 1969, 52, 591.
18. В. М. Жуковский, С. Ф. Векслер. Ж. физ. хим., 1972, 46, 1885.
19. H. Schmalzried. Reactivity of Solids. J. Willey and Inc., N. Y., 1969, p. 551.
20. H. Schmalzried. Festkörperreaktionen, Chemie des festen Zustandes. Verlag Chemie, 1971.
21. J. C. Fisher. J. Appl. Phys., 1951, 22, 74.
22. Б. С. Бокштейн, И. А. Магидсон, И. Л. Светлов. Физ. метал. и металловед., 1958, 6, 1040.
23. Я. Б. Зельдович. Ж. физ. хим., 1939, 13, 169.
24. H. Dünnwald, C. Wagner. Z. Phys. Chem., 1934, 24, 53.
25. N. B. Pilling, R. E. Bedworth. J. Inst. Met., 1923, 29, 529.
26. В. И. Архаров. Механизм взаимодействия металлов с газами. М., «Наука», 1964, с. 3, 24, 93.
27. В. М. Жуковский. Ж. физ. хим., 1974, 48, 234; Деп. ВИНТИ № 6814-73.

28. В. М. Жуковский, Ц. М. Райтбурд, Е. В. Ткаченко. Докл. АН СССР, 1974, 214, 190.
29. О. М. Полторак. Лекции по химической термодинамике. М., «Высшая школа», 1971, с. 233.
30. G. Vroouwer. Phil. Res. Rep., 1954, 9, 366.
31. C. Bodghese. J. Phys. Chem. Sol., 1967, 28, 2225.
32. Ю. Д. Третьяков. Химия нестехиометрических окислов. М., МГУ, 1974.
33. В. М. Жуковский, В. Н. Попова, А. С. Жуковская. Изв. АН СССР, неорг. мат., 1973, 9, 992.
34. Е. В. Ткаченко, В. М. Жуковский, А. Я. Нейман, С. Ф. Векслер, А. Н. Петров. Ж. физ. хим., 1974, 48, 232.
35. C. Hogarth. Phil. Mag., 1948, 39, 260.
36. В. Н. Чеботни. Явления переноса в ионных кристаллах. Свердловск, 1968 (Уральск. гос. ун-т).
37. В. М. Жуковский, А. Я. Нейман, Е. В. Ткаченко, А. Н. Петров, А. В. Гурьев. Ж. физ. хим., 1974, 48, 232.

В. Г. БАМБУРОВ, Н. И. ИГНАТЬЕВА, Н. И. ЛОБАЧЕВСКАЯ

### ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Специфика строения атомов редких земель, как известно, определяется локализацией 4 *f*-состояний электронов благодаря их глубокому расположению и достаточно сильному экранированию со стороны *sp*-электронов. Однако по мере заполнения 4 *f*-уровня в нем усиливается взаимное отталкивание носителей заряда, что приводит к снижению энергии ионизации с участием *f*-электронов до величин, сравнимых с валентными. Эта двойственность отчетливо проявляется у элементов середины ряда — самария и европия, а также у одного из последних элементов — иттербия. В твердом теле кристаллическое поле активно влияет не только на спектр валентных электронов, но и на энергетику локализованных в первом приближении *f*-уровней. Этот факт требует дополнительного (экспериментального и теоретического) исследования влияния структурных и энергетических параметров на химическую связь и магнитное взаимодействие в соединениях и фазах переменного состава на основе редкоземельных элементов с низшей степенью окисления.

#### УСТОЙЧИВОСТЬ ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ

При всей общности химических свойств редкоземельные элементы различаются большинством физических характеристик. Обращают на себя внимание закономерные изменения удельного веса элементов и размеров атомов в зависимости от порядкового номера — так называемое лантаноидное сжатие, возникающее вследствие того, что 4 *f*-уровень лежит на два квантовых уровня ниже внешнего валентного. Влияние лантаноидного сжатия на атомные и ионные радиусы элементов, стоящих после лантана, довольно заметно. И вместе с тем наблюдается определенная периодичность в атомных объемах (рис. 1) и атомных радиусах [2], а также в значениях энергий атомизации соедине-

ний, например халькогенидов [3], приведенных ниже, ккал/г·эв:

	MeO	MeS		MeO	MeS
La	134,31	112,66	Tb	131,04	103,57
Ce	133,91	114,83	Dy	127,71	98,21
Pr	129,07	103,58	Ho	127,70	98,78
Nd	127,40	102,33	Er	127,51	99,24
Sm	118,07	91,61	Tm	124,71	96,65
Eu	108,68	88,75	Yb	114,13	87,22
Gd	129,60	102,28	Lu	133,66	105,68

Возможность существования внутригрупповой периодичности, на которую обратил внимание Мейер еще в 1912 г. [4], получила физическое объяснение в работах Хевеши [5], когда впервые было отмечено аномальное поведение элементов середины ряда лантаноидов и связано с состоянием 4 *f*-оболочки при ее заполнении. У этих элементов отмечались отклонения от закономерности в лантаноидном сжатии, а также указывалось на повышенный парамагнетизм европия [6].

Рассматривая причины появления валентности +2 у лантаноидов, Клемм [7, 8] обратил внимание на различную устойчивость электронных конфигураций отдельных элементов. По его мнению, среди редких земель можно выделить три электронные конфигурации ионов:  $La^{3+}(4f^0)$ ,  $Gd^{3+}(4f^7)$  и  $Lu^{3+}(4f^{14})$ , которые обладают определенной предпочтительностью структуры. Как видим, конфигурация  $La^{3+}$  оказывается идентичной инертному газу ксенону, а  $Lu^{3+}$  — той же структуре, но дополненной 14 электронами в 4 *f*-оболочке. В соответствии с правилом Хунда [6],  $Gd^{3+}$  имеет наполовину заполненный 4 *f*-уровень и также представляет собой относительно устойчивую электронную конфигурацию. Таким образом,  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  и  $Lu^{3+}$  играют роль своеобразных инертных газов в «периодической системе» редкоземельных ионов, которые и определяют появление подобных электронных структур у ионов редких земель, находящихся в непосредственной близости от La, Gd и Lu.

Современная теория электронного строения элементов [9, 10] при объяснении существования

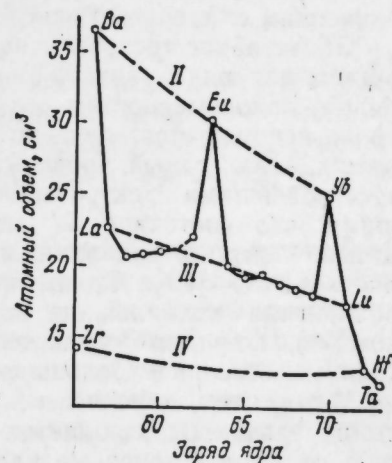


Рис. 1. Атомные объемы лантаноидов по [1]. II, III, IV — основные валентные состояния элементов.

Штриховая линия — изовалентные ионы.

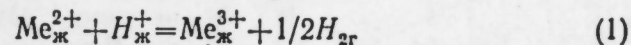
аномальных валентностей исходит из следующих положений. Хотя глубоколежащие  $4f$ -электроны, как правило, не участвуют в образовании химической связи из-за возможных  $f-d$ -переходов [11, 12], их следует рассматривать в первом приближении как валентные. При образовании конденсированного состояния элементов происходит разделение валентных электронов на локализованную (у остова атома) и нелокализованную части. Локализованные электроны образуют статистический набор различных конфигураций с преобладанием энергетически выгодных. Для лантанондов такими конфигурациями являются полузаполненная  $f^7$ , полностью заполненная  $f^{14}$ , а также  $f^0$ , тождественная предшествующей  $s^2p^6$  конфигурации.

У европия, например, застраивается первая половина  $4f$ -оболочки, образуя структуру  $4f^76s^2$ , в которой  $6s^2$ -электроны находятся в нелокализованном состоянии и, как наиболее подвижные, прежде всего принимают участие в образовании химических связей в соединениях. Сравнивая электронные структуры атомов европия и его ближайшего соседа гадолиния, отметим, что устойчивость наполовину заполненной  $f$ -оболочки у Gd закреплена  $5d$ -электроном, появление которого оказывается энергетически более выгодным, чем восьмого  $4f$ -электрона. Находясь, таким образом, вместе с  $6s^2$ -электронами в нелокализованном состоянии, этот электрон сообщает элементу единственное устойчивое валентное состояние  $+3$  в соединениях с металлами. Если принимать во внимание тождественность электронных структур трижды ионизированного атома гадолиния и дважды ионизированного атома европия, образующих изоэлектронную пару  $4f^7$ , устойчивость двухвалентного состояния европия оказывается очевидной. Особенность электронного строения европия отражается, таким образом, в существовании двух рядов химических соединений, причем по своему числу и разнообразным свойствам двухвалентные соединения не уступают соединениям со степенью окисления металла  $+3$ .

Образование трехвалентных соединений европия подчиняется общим для ряда лантанондов (за исключением лантана, гадолиния) закономерностям — в качестве третьего валентного электрона используется электрон  $4f$ -оболочки путем его перехода на внешний валентный уровень ( $f-d$ -переход). Это подтверждается новейшими спектроскопическими исследованиями, показавшими, что состояние  $5d$  характерно лишь для нейтральных атомов лантана, гадолиния и лютеция и отсутствует у прочих лантанондов [13]. Таким образом, возникает необходимость объяснения стабильности трехвалентных состояний у р.з.э. которая, по-видимому, не обусловлена непосредственно электронным строением большинства из них, в том числе и европия.

Между тем, общезвестно, что характерной особенностью химии лантанондов является высокая устойчивость трехвалентного состояния ионов металлов как в жидких средах, так и в

твердых состояниях. Причины этого, по мнению Кеннигема [14], объясняются энергетическими факторами, возникающими при описании атома и стабилизации иона в растворе или кристаллической решетке. Оценивая потенциалы ионизации, энергии образования анионов, а также энергию кристаллов (или сольвата), путем расчета можно показать преимущественную устойчивость трехвалентных ионов р. з. э. перед ионами в аномальной валентности. Например, в кислых водных растворах процесс взаимодействия двухвалентных ионов р. з. э.



представляется суммой простейших реакций с известными или легко оцениваемыми величинами свободных энергий:

Простейшая реакция	Энергия	
$Me_{ж}^{2+} \rightarrow Me_{г}^{2+}$ . . . . .	гидратации $Me_{г}^{2+}$	(1а)
$Me_{г}^{2+} \rightarrow Me_{г}^{3+} - e_{г}^{-}$ . . . . .	ионизации $Me_{г}^{2+}$	(1б)
$Me_{г}^{3+} \rightarrow Me_{ж}^{3+}$ . . . . .	гидратации $Me_{г}^{3+}$	(1в)
$H_{ж}^{+} \rightarrow H_{г}^{+}$ . . . . .	гидратации $H_{г}^{+}$	(1г)
$H_{г}^{+} + e_{г}^{-} \rightarrow H_{г}$ . . . . .	ионизации $H_{г}$	(1д)
$H_{г} \rightarrow 1/2 H_{2г}$ . . . . .	образования $1/2$ моля $H_{2г}$	(1е)

Энергии последних трех реакций представляют собой справочные величины и составляют 256 для (1г) [15], 314 для (1д) [16] и 51,6 ккал для (1е) [17]. Их сумма за вычетом 15 ккал (пересчет на комнатную температуру) дает свободную энергию реакции  $H_{ж}^{+} + e_{г}^{-} \rightarrow 1/2 H_{2г}$ , равную 109,6 ккал. Поэтому двухвалентное состояние р. з. ионов будет неустойчиво, если сумма энергий первых трех реакций превышает эту величину.

Энергии реакций (1а) и (1б) рассчитывали по уравнению Борна [18]:

$$\Delta E = 1/2 (1 - 1/\epsilon) \cdot \frac{N}{4,19 \cdot 10^{10}} \cdot \frac{e^2 \cdot z^2}{r_l} = 164 \frac{z^2}{r_l} \quad (2)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная воды, равная 81;  $N$  — число Авогадро  $6,023 \cdot 10^{23}$ ;  $e$  — заряд электрона  $4,803 \cdot 10^{-10}$  эл. ст. ед;  $4,19 \cdot 10^{-10}$  — эквивалент, ккал/эрг;  $z$  — заряд иона;  $r_l$  — расстояние от центра диполя  $H_2O$ , равное кристаллографическому ионному

радиусу атома плюс  $0,81 - 0,84 \text{ \AA}$ .

Пользуясь приближением [14] в оценке третьих потенциалов ионизации редкоземельных элементов, а также величинами ионных радиусов из работ [19, 20] и из рис. 2, мы рассчитали свободную энергию (1) для трех элементов: Sm, Eu и Yb (табл. 1). Как видим, устойчивость двухвалентных ионов в водных растворах повышается от Sm к Yb. Однако, если величины  $\Delta F$  для  $Sm^{2+}$  и  $Eu^{2+}$  согласуются с экспериментальным фактом их устой-

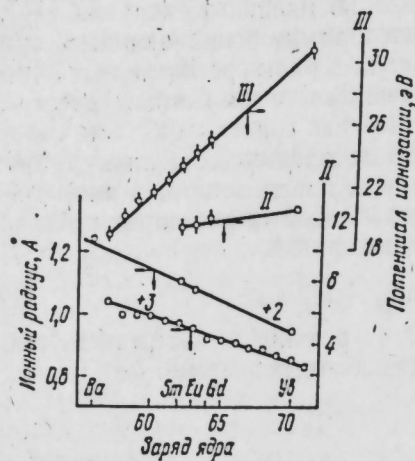


Рис. 2. Ионные радиусы и потенциалы ионизации редкоземельных элементов по данным [19—21].

чивости в течение измеримого времени, то для  $Yb^{2+}$  она явно завышена. Это следует хотя бы из сопоставления потенциалов реакции  $Me^0 + 2Me^{3+} = 3Me^{2+}$ , где  $Me = Sm, Eu$  или  $Yb$ , когда для первого элемента он равен 0,304 в, для второго — 1,810 в, для третьего — 0,575 в [22]. На достаточно высокую относительную устойчивость  $Eu^{2+}$  указывают также и потенциалы пар

$Me^{2+} = Me^{3+} + e^-$ . В системах  $|Sm^{2+} - Sm^{3+}|$ ,  $|Eu^{2+} - Eu^{3+}|$  и  $|Yb^{2+} - Yb^{3+}|$   $E^0$  равно соответственно 0,893 [14], 0,429 [23] и 0,578 в [24].

Очевидно, что из трех элементов легче всего двухвалентное состояние реализуется у европия и труднее — у самария. Иттербий занимает промежуточное положение. Возникшее при расчете свободных энергий окисления  $Yb^{2+}$  несоответствие, по-видимому, связано с ограничениями для применения уравнения (2), поскольку нет достоверных данных о величинах ионных радиусов в водных растворах, а также не учитывалось изменение диэлектрической постоянной  $H_2O$  в сильном электростатическом поле редкоземельного иона. Тем не менее предлагаемый подход качественно позволяет оценить устойчивость ионов в зависимости от их окружения и валентного состояния. Рассмотренный пример окисления однозначно свидетельствует об участии 4f-электрона в образовании новых валентных связей.

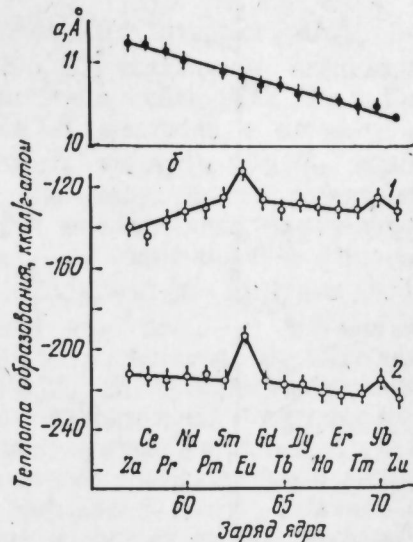
Характерно, что относительная устойчивость аномальных степеней окисления европия и иттербия оказывает свое влияние

Таблица 1

Энергетические характеристики двухвалентных редкоземельных ионов

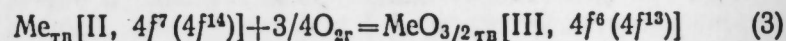
Элемент	№ элемента	$r_{II}$	$r_{III}$	Энергия гидратации, ккал		3-й потенциал ионизации	$\Delta F$
		А	А	$Me^{2+}$	$Me^{3+}$		
Sm	62	1,11	0,96	343	816	546	-21,6
Eu	63	1,09	0,96	345	820	567	-2,6
Yb	70	0,93	0,85	377	889	709	102,4

Рис. 3. Зависимость параметра кубической решетки полторных окислов р.з.э. от заряда ядра — а и теплоты образования полторных окислов (1) и сесквисульфидов (2) редкоземельных элементов по данным [2, 26] — б.

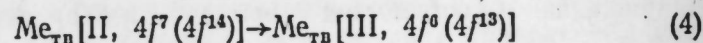


на величины теплот образования их трехвалентных соединений. В частности,  $\Delta H^0$  полторных окислов и сесквисульфидов этих элементов заметно более положительны, чем у аналогичных соединений остальных лантаноидов (рис. 3).

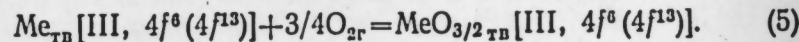
Между тем изменение параметра кристаллической решетки С-формы окислов в зависимости от номера р.з. элемента носит монотонный характер (см. рис. 3, а) и не содержит каких-либо отклонений для европия и иттербия [2]. Этот факт вместе с данными по химическому составу, определяющему стехиометрию соединений, а также результатами измерений их магнитной восприимчивости, подтверждает трехвалентную природу европия и иттербия в соединениях. Таким образом, на первый взгляд оказывается неожиданной отмеченная аномалия у 63 и 70 элементов в теплотах образования полторных окислов и сульфидов. Однако, если учесть ионное состояние свободных элементов, то их взаимодействие с кислородом и серой должно сопровождаться затратами энергии для перевода электрона с 4f-уровня в валентную полосу [25]. Реакция образования, например, полторного окисла европия или иттербия



описывается суммой



и



Величина теплоты образования  $MeO_{3/2ТВ}$ , согласно (5), может быть оценена по данным для ряда полторных окислов редких земель (см. рис. 3). Следовательно, энергия перехода электрона с 4f-уровня в валентную зону (4) определяется разностью теплот образования по уравнениям (3) и (5). Рассчитанная



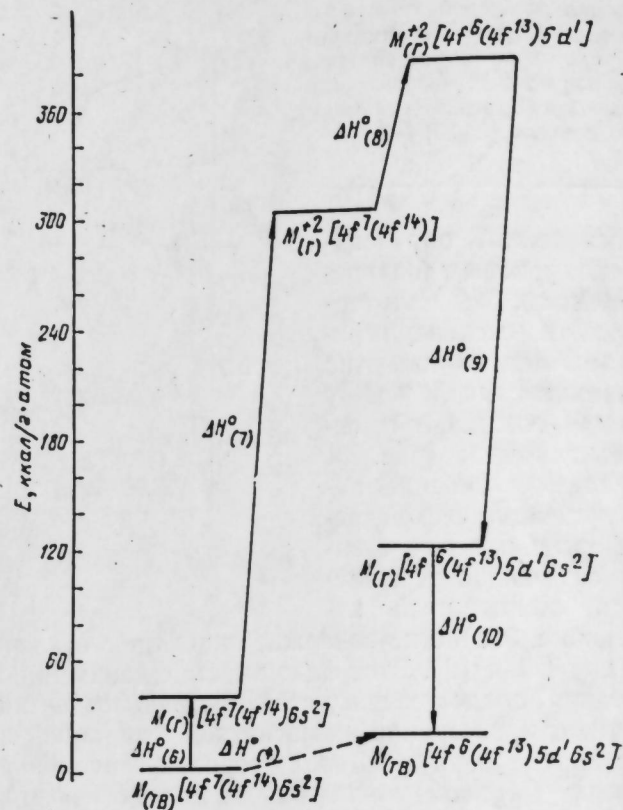
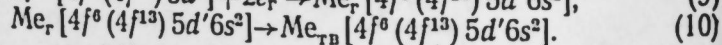
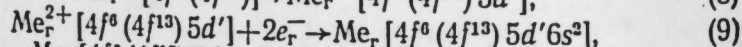
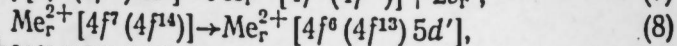
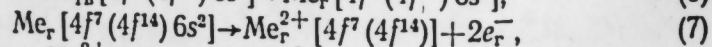
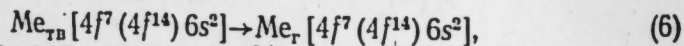


Рис. 4. Термодинамический цикл к определению теплоты  $\text{Me}_{\text{TB}}[4f^7(4f^{14})6s^2] \rightarrow \text{Me}_{\text{TB}}[4f^6(4f^{13})5d^1 6s^2]$  перехода.

таким способом теплота реакции (4) характеризуется следующими величинами, ккал/г-атом (Me):

	0	S.	Средняя
Eu . . . . .	22,2	13,0	17,6
Yb . . . . .	9,3	5,0	7,1

Теплоту перехода  $4f$ -электрона оценивали также с помощью термодинамического цикла (рис. 4), включающего энергию сублимации металла. В соответствии с ним для Eu (Yb) имеем



Из уравнений (6)–(10) очевидно, что их сумма приводит к (4). Имея экспериментальные величины теплот сублимации для

европия  $\Delta H_{(6)}^0 \text{Eu} = 41,92$  ккал/г-атом и иттербия  $\Delta H_{(6)}^0 \text{Yb} = 36,33$  ккал/г-атом [26],  $\Delta H_{(10)}^0$  [36, 33] ккал/г-атом оценивали как среднюю величину между теплотами сублимации La и Lu, так как оба эти металла имеют  $5d^1 6s^2$  электронную конфигурацию. Далее, можно было предположить, что  $\Delta H_{(7)}^0$  и  $\Delta H_{(9)}^0$  равны между собой, но противоположны по знаку. Воспользовавшись энергией перехода  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d^1$  для двухвалентных ионов европия (80,0 ккал/г-атом) и иттербия (77,2 ккал/г-атом) в флюоритовой матрице [27], получим  $\Delta H_{(4)}^0 \text{Eu} = 21,98$  ккал/г-атом и  $\Delta H_{(4)}^0 \text{Yb} = 10,39$  ккал/г-атом. Величины  $\Delta H_{(4)}^0$  (с точностью  $\pm 3$  ккал) соответствуют рассчитанным по теплотам образования соединений и близки приведенным в [28]. Эти значения позволяют довольно определенно судить об относительной устойчивости низших валентных состояний европия и иттербия, а также предсказать степень окисления этих элементов в соединениях и интерметаллидах. Поскольку теплота образования любого соединения (или теплота растворения в твердых и жидких средах) включает энергию чистых металлов в их стандартных состояниях, то, по-видимому, необходима дополнительная теплота реакции (4) для перевода электрона из  $4f$ -уровня в валентную полосу.

Итак, Eu и Yb в соединениях или растворах будут иметь заряд +3, если их теплоты образования будут хотя бы на 22 и 11 ккал/г-атом соответственно положительнее теплот образования соединений и растворов других лантанонидов. Эти величины в конечном счете и определяют относительную границу термодинамической устойчивости 2-валентного состояния Eu и Yb.

#### ПРОСТЫЕ И СМЕШАННЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ НА ОСНОВЕ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ

Соединения двухвалентного европия оказались на особом положении, когда в 1961 г. было обнаружено ферромагнитное упорядочение в окисле EuO с температурой около  $75^\circ \text{K}$  [29]. Тогда впервые была показана принципиальная возможность реализации положительного взаимодействия магнитных ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в простейших кислородных соединениях. Позднее магнитное упорядочение было обнаружено в других соединениях европия [30–32], что в известной степени стало оправданием для широкого развития работ по синтезу и исследованию довольно многочисленного к настоящему времени ряда композиций, включающих европий в двухвалентном состоянии. Помимо решения общих задач, связанных с технологией получения новых соединений, изучением их физико-химических свойств, синтезированные объекты представляют определенный интерес для проверки основных положений химии и физики твердого тела. В частности, они позволяют проследить влияние координационного окружения, диамагнитного или магнитного разбавления, ковалент-

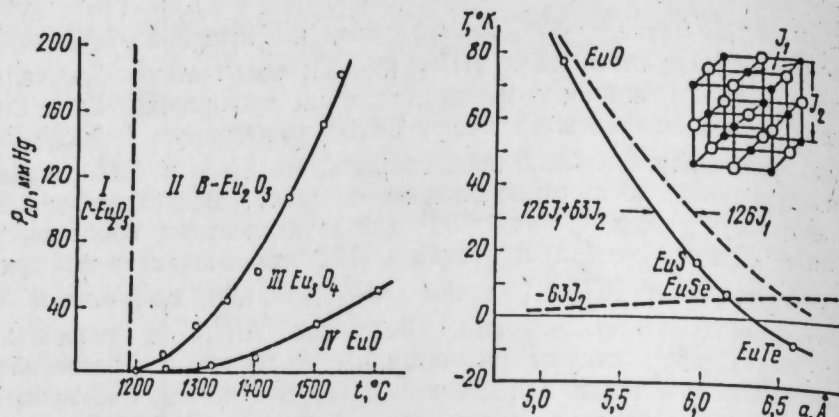


Рис. 5. Влияние давления СО и температуры на фазовый состав продуктов восстановления  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  углеродом. I—IV — область существования фаз.

Рис. 6. Обменные взаимодействия в халькогенидах европия в зависимости от параметра решетки.

Сплошная линия — экспериментальные данные; штриховая — расчеты на основе приближения молекулярного поля [30]. Остальные объяснения см. в тексте.

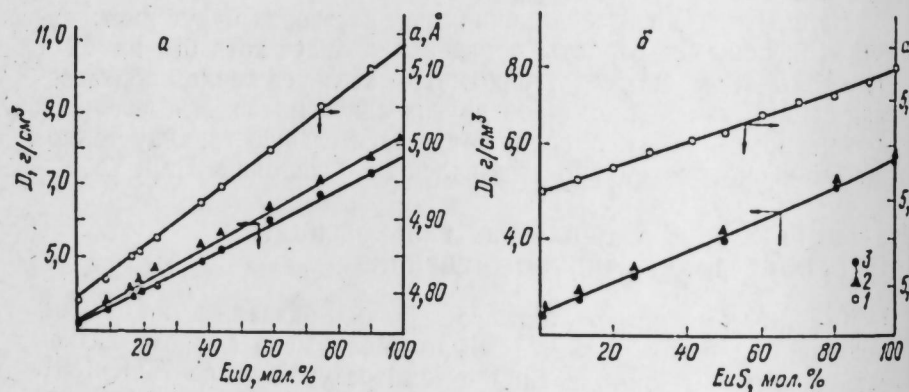


Рис. 7. Изменение параметра элементарной ячейки (1), рентгенографической (2) и пикнометрической (3) плотностей образцов твердых растворов. а —  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$ , б —  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$ .

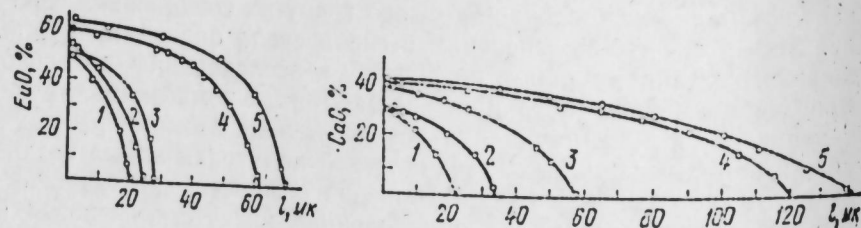


Рис. 8. Концентрационное распределение диффундирующих ионов в таблетках  $\text{EuO}$  и  $\text{CaO}$  при разных температурах. 1 — 1175, 2 — 1200, 3 — 1250, 4 — 1300, 5 — 1350 °C.

Таблица 2

Некоторые физические характеристики синтезированных кислородных соединений двухвалентного европия

Химический состав	Параметр кристаллической решетки, Å	Магнитная структура	Намагниченность, эс·см <sup>-2</sup> ·г <sup>-1</sup>	$T_{\text{маг.уп.}}$ К
<i>Кубическая структура типа NaCl</i>				
Eu	5,141	Φ — М	232	75
$\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$	5,141—4,800		0—232	0—75
$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$	5,141—5,160		0—232	0—75
$\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{O}$	5,141—5,480		0—232	0—75
<i>Ромбическая структура</i>				
$\text{Eu}_2\text{O}_4$	$a = 10,10$ $b = 12,15$ $c = 3,51$	Λ — Φ — М	84	5,3
$\text{EuGd}_2\text{O}_4$	$a = 10,09$ $b = 12,11$ $c = 3,52$		—	140
$\text{EuDy}_2\text{O}_4$	$a = 9,98$ $b = 11,89$ $c = 3,53$	—	145	1,6
$\text{EuLu}_2\text{O}_4$	$a = 9,49$ $b = 11,69$ $c = 3,55$	—	68,4	7,5
<i>Другие структуры</i>				
$\text{Eu}_2\text{Al}_2\text{O}_6$	$a = 10,28$	Φ — М	136	5,0
$\text{Eu}_2\text{Cr}_2\text{O}_6$	$a = 11,48$		102	5,0
$\text{Eu}_2\text{SiO}_4$	—		197	7,0

Примечания. 1.  $T_{\text{маг.уп}}$  — температура магнитного упорядочения. 2. Φ — М — ферромагнетик; Λ — Φ — М — антиферромагнетик.

ности химической связи, а также расстояний на взаимодействие ионов европия в различных кристаллических структурах.

Получение низших окислов европия углетермическим восстановлением  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  [33—35] представляет интерес как один из методов синтеза простых и сложных кислородных соединений, включающих ион двухвалентного европия. Как видно из диаграммы состояния (рис. 5), фазовый состав продуктов взаимодействия полторной окиси европия с углеродом зависит от температуры и давления газа СО над системой. Пользуясь этой диаграммой, не трудно описать оптимальные условия существования стехиометрических составов в системе  $\text{Eu—O}$ , а также наметить технологические пути и осуществить синтез сложных кислородных соединений, представленных в табл. 2.

Анализ монохалькогенидов европия в рамках модели Гейзенберга [36] позволяет рассматривать эти соединения в еди-

ном плане, поскольку они обладают кубической гранцентрированной решеткой и имеют идентичные химические и магнитные элементарные ячейки. В них каждый ион  $\text{Eu}^{2+}$  имеет две ближайшие координационные сферы (рис. 6, б). На первой (с радиусом  $r_1$ ) 12 ближайших соседних ионов  $\text{Eu}^{2+}$  удалены на расстояние  $a\sqrt{2}/2$  вдоль кристаллографического направления  $[110]$ . На второй (с радиусом  $r_2$ , равном периоду кристаллической решетки) расположено шесть соседних ионов металлов, и они разделены анионами по направлению  $[100]$ . Суммарное межионное взаимодействие  $I_1+I_2$ , определяющее температуру магнитного упорядочения в халькогенидах, в значительной степени зависит от размеров элементарной ячейки (см. рис. 6). По мере увеличения параметра решетки в соединениях  $\text{EuO}$ ,  $\text{EuS}$ ,  $\text{EuSe}$  и  $\text{EuTe}$  уменьшается температура ферромагнитного перехода от 79 ( $\text{EuO}$ ) до 8 К ( $\text{EuSe}$ ). Следующий далее  $\text{EuTe}$  — типичный антиферромагнетик с таким же, как у  $\text{MnO}$  [37], упорядочением спинов. Прямые измерения эффекта высоких давлений [38—41] в свою очередь показывают, что уменьшение параметров решетки  $\text{EuO}$  и  $\text{EuS}$  на 1 Å обратимо повышает у них  $T_c$  на 78 и 46° соответственно.

Имея в виду необходимость получения ферромагнетиков с высокими значениями намагниченности и температуры Кюри при сохранении полупроводникового типа проводимости, можно сформулировать следующие направления для решения этих задач путем исследований в области синтеза соединений и твердых растворов на основе двухвалентного европия. Прежде всего, установленная для халькогенидов европия теоретическая и экспериментальная зависимость температуры и типа магнитного упорядочения от размеров элементарной ячейки позволяет предположить возможность повышения температуры магнитного перехода путем необратимого сжатия кристаллической решетки. Этот эффект, как известно, достигается при изоморфном замещении ионов металла (или металлоида) в кристалле ионами с меньшим радиусом. В этой связи синтез и исследование твердых растворов на основе монохалькогенидов европия представляет определенную целесообразность.

Основные положения теории твердых растворов, наиболее полно разработанной в применении к металлам [42, 43] и щелочным галогенидам [44, 45], могут быть использованы для характеристики твердых растворов между монохалькогенидами европия и соответствующими халькогенидами щелочноземельных элементов. А возможность образования твердых растворов между этими компонентами подкреплена химическим и кристаллохимическим подобием, близостью ионных радиусов [20] и малоразличающимися степенями ионности связи [45], что дополнительно подчеркивает изоморфность. В подтверждение сказанного приведем результаты анализа твердых растворов на примере окисных и сульфидных систем (рис. 7). Как ви-

Таблица 3.

Коэффициенты диффузии  $D \cdot 10^{10}$  ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в зависимости от температуры

Диффундирующий ион	Температура, °Т					$E, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
	1175	1200	1250	1300	1350	
$\text{Eu}^{2+}/\text{CaO}$ . . . . .	92,7	1,12	1,61	9,22	0,107	71,5
$\text{Ca}^{2+}/\text{EuO}$ . . . . .	1,12	2,38	7,54	0,320	0,423	99,0

дим, между соответствующими халькогенидами европия и кальция образуются непрерывные твердые растворы замещения с линейным изменением параметра кристаллической решетки от состава во всей области составов [46, 47].

Согласно теории диффузии в ионных кристаллах [48—50], взаимное растворение халькогенидов можно представить как процесс встречной диффузии ионов металлов через сравнительно малоподвижную подрешетку халькогена. С целью ограничения роли поверхностной диффузии в этом процессе и оценки относительной подвижности диффундирующих ионов, взаимное растворение в системе  $\text{EuO}—\text{CaO}$  изучали на компактных плоских образцах [51]. Концентрационное распределение ионов металла в образующихся диффузионных слоях (рис. 8) позволило оценить коэффициенты диффузии ионов европия и кальция в  $\text{CaO}$  и  $\text{EuO}$  соответственно и рассчитать кажущуюся энергию активации процесса (табл. 3), исходя из условий нестационарного состояния потока в бесконечном твердом теле [52, 53]. Относительная подвижность ионов кальция в окиси европия, судя по характеру концентрационных кривых, почти вдвое превышает величину соответствующего параметра для  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaO}$ . Поскольку диффузия ионов связана с энергией кристаллической решетки окисла, то наблюдаемое различие кажущихся энергий активации  $E_{\text{Eu}^{2+}/\text{CaO}}$  и  $E_{\text{Ca}^{2+}/\text{EuO}}$  процесса образования твердых растворов  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$  вполне закономерно.

Присутствие ионов кальция в решетке  $\text{EuO}$  существенным образом изменяет не только параметры элементарной ячейки, но и другие химические характеристики, свойственные индивидуальным компонентам. Это следует из сопоставления термической устойчивости твердых растворов к окислению на воздухе [54, 55]. Если нагревание препарата  $\text{EuO}$  приводит к его разрушению в интервале 200—503°С (рис. 9) и сопровождается двумя последовательными экзотермическими превращениями по схеме  $\text{EuO} \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{Eu}_3\text{O}_4 \xrightarrow{503^\circ\text{C}} \text{Eu}_2\text{O}_3$ , то по мере увеличения концентрации ионов кальция в твердом растворе пределы устойчивости сдвигаются в области высоких температур, достигая 540—575°С для состава  $\text{Eu}_{0,16}\text{Ca}_{0,84}\text{O}$ .

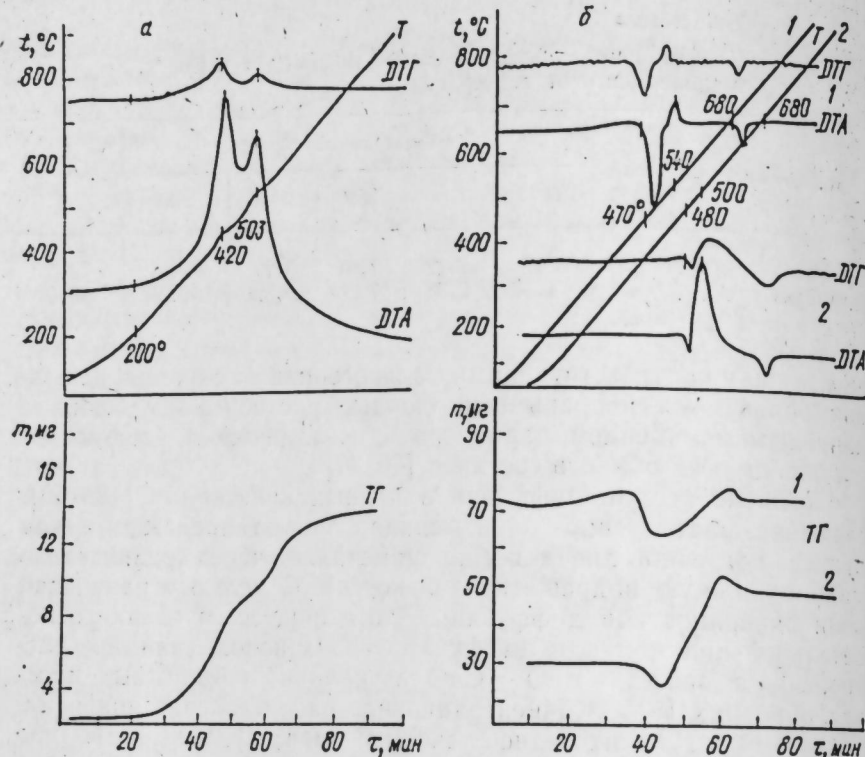


Рис. 9. Дериwаtограммы нижшего окисла европия (а) и твердых растворов на его основе (б).

1 —  $\text{Eu}_{0,16}\text{Ca}_{0,84}\text{O}$ ; 2 —  $\text{Eu}_{0,36}\text{Ca}_{0,64}\text{O}$ .

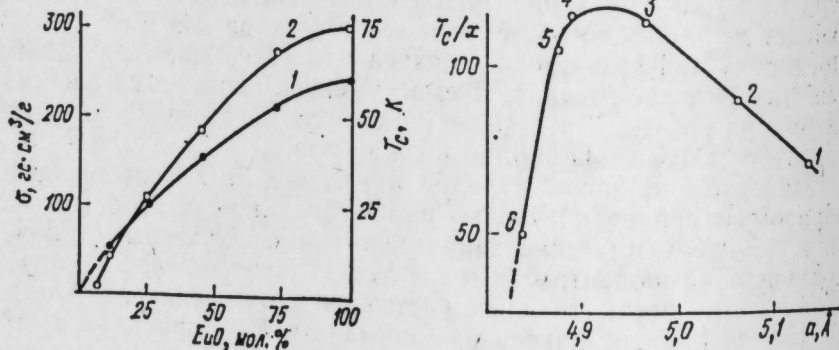
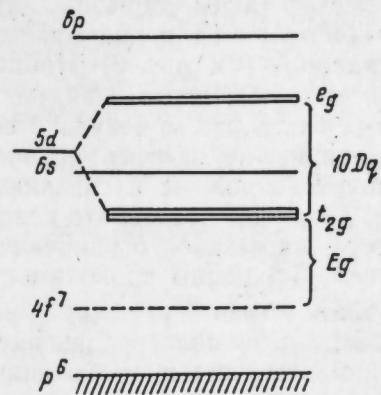


Рис. 10. Значения намагниченности (1) и температуры Кюри (2) твердых растворов  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$ .

Рис. 11. Зависимость величины  $T_c/x$  от параметра решетки для твердых растворов.

1 —  $\text{EuO}$ ; 2 —  $\text{Eu}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{O}$ ; 3 —  $\text{Eu}_{0,45}\text{Ca}_{0,55}\text{O}$ ; 4 —  $\text{Eu}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{O}$ ;  
5 —  $\text{Eu}_{0,18}\text{Ca}_{0,82}\text{O}$ ; 6 —  $\text{Eu}_{0,08}\text{Ca}_{0,92}\text{O}$ .

Рис. 12. Схема энергетических уровней европия в октаэдрическом окружении кристаллического поля лигандов.



Усиление кристаллического поля при замещении  $\text{Eu}^{2+}$  ионами кальция в монахалькогенидах отчетливо прослеживается и на характерном изменении физических параметров, связанных с межионными обменными взаимодействиями [56—60]. Согласно теории молекулярного поля для твердых растворов [30, 61, 62], температура Кюри должна быть пропорциональна относительной концентрации магнитных ионов в кристалле. Однако зависимость ферромагнитной температуры и намагниченности насыщения от состава имеют явно нелинейный характер (рис. 10). Положительное отклонение  $T_c$  от аддитивного закона разбавления  $T_{c \text{ раст}} = xT_c$  (где  $x$  — концентрация магнитных ионов) свидетельствует об увеличении энергии обменного взаимодействия между ионами  $\text{Eu}^{2+}$  в решетке твердого раствора. Более четко эта закономерность наблюдается при оценке параметра  $T_c/x$ , характеризующего величину обмена от параметра решетки (рис. 11). Зависимость  $T_c/x = f(a)$  имеет экстремальный характер с максимумом при  $a = 4,9 \text{ \AA}$ . Дальнейшее резкое уменьшение величины этого параметра объясняется диамагнитным разбавлением ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , которое становится определяющим в твердых растворах  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$  для  $x < 0,7$ .

Таким образом, на примере рассмотрения твердых растворов халькогенидов европия (II) можно было показать плодотворность подхода с позиций теории кристаллического поля к обсуждению свойств фаз переменного состава, а также наметить дальнейшие пути по направленному изменению характеристик этого класса соединений. Если учесть, что межионное взаимодействие в решетках монахалькогенидов европия при октаэдрическом окружении связано с симметрией низших  $5d$ -орбиталей (рис. 12), то нетрудно отметить изменения в схеме их энергетических уровней [63—66] в зависимости от окружения и координации магнитных ионов в кристалле. Как было показано [67],  $5d$ -орбиты ионов  $\text{Eu}^{2+}$  достаточно велики и перекрываются вдоль диагонали элементарной ячейки халькогенида, образуя пустую полосу проводимости. Поскольку в результате расщепления  $d$ -полосы в кристаллическом поле появляется  $d_{t_{2g}}$ -подуровень с минимальной энергией возбуждения, то переход электрона с  $f$ -орбиты оказывается более вероятным. Взаимодействие между ближайшими соседними катионами первой координационной

сферы, таким образом, происходит по схеме  $(4f^7)(4f^7) \rightarrow (4f^6)(4f^7 5d')$  и описывается положительным обменным интегралом  $I_1$  (см. рис. 6). Наблюдаемое в эксперименте повышение энергии обменного взаимодействия между ионами  $\text{Eu}^{2+}$  в твердых растворах монохалькогенидов европия и кальция отражает, по-видимому, эффект увеличения расщепления кристаллическим полем  $5d$ -полосы и связанное с ним понижение  $5d$ -подуровня.

Очевидно также, что введение в электронную структуру этих ферромагнетиков ограниченного числа носителей тока и заполнение  $5d_{t_{2g}}$ -зоны проводимости должно существенно активизировать обмен в решетке кристалла. Проверка такого предположения позволила реализовать [68—71] интересную в практическом плане возможность значительного повышения температуры магнитного упорядочения при нарушении стехиометрии монооксида европия путем легирования трехвалентными ионами редких земель. Например, введение четырех атомных процентов  $\text{Gd}^{3+}$  в решетку  $\text{EuO}$  приводит к дополнительному обменному взаимодействию через носители тока и, соответственно, к повышению  $T_c$  до 135 К при сохранении намагниченности насыщения. Однако этот эффект сопровождается резким увеличением электропроводности (на 10 порядков) вплоть до появления металлического типа проводимости.

Наиболее перспективный способ изменения физических характеристик магнитных полупроводников, составляющий предмет дальнейших исследований, должен совмещать воздействие кристаллического поля и носителей тока. Это можно, по-видимому, реализовать путем обеспечения достаточно локализованного электронного состояния в энергетическом зазоре  $E_g$ , так как введение в решетку халькогенидов европия двухзарядных ионов с меньшим, чем у  $\text{Eu}^{2+}$ , зазором, может существенно повысить температуру ферромагнитного упорядочения в монохалькогенидах европия при сохранении в них полупроводниковых свойств.

## Выводы

1. Рассмотрена электронная структура редкоземельных элементов и дан термодинамический анализ устойчивости низших степеней окисления. Путем сопоставления теплот образования халькогенидов редких земель оценена энергия перехода  $f$ -электрона в валентную зону и определены термодинамические условия устойчивости валентного состояния самария, европия и иттербия.

2. На примере твердых растворов монохалькогенидов европия и кальция показана целесообразность подхода с позиций кристаллического поля к объяснению свойств фаз переменного состава и намечены пути рационального изменения характеристик магнитных полупроводников.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Klemm, A. Bommer. Z. anorg. Chem., 1937, 231, 140.
2. В. В. Серебrenников. Химия редкоземельных элементов. Томск, 1959, с. 246 (Томский ун-т).
3. Б. Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., «Высшая школа», 1968, с. 319.
4. R. Meyer. Naturwiss., 1914, 2, 781.
5. Г. Хевеши. Редкие земли с точки зрения строения атома. Л., Госхимиздат, 1929.
6. F. Hund. Z. Phys., 1925, 33, 855.
7. W. Klemm. J. Rochstroh. Z. anorg. Chem., 1928, 180, 181.
8. W. Klemm. Z. anorg. Chem., 1929, 184, 345.
9. М. А. Ельяшевич. Спектры редких земель. М., Гостехиздат, 1953, с. 8, 156, 244.
10. Г. В. Самсонов. Укр. хим. ж., 1970, 36, 227.
11. Г. В. Самсонов. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами. М., Металлургиздат, 1964.
12. Г. В. Самсонов, В. С. Нешпор. Докл. АН СССР, 1958, 122, 1021.
13. Д. Н. Трифонов. Редкоземельные элементы и их место в периодической системе. М., «Наука», 1966, с. 136.
14. Б. Кеннингем. Успехи неорганической и элементоорганической химии. М., ИЛ, 1963, с. 104.
15. В. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954, с. 37.
16. C. Weygang. Angew. Chem., 1936, 49, 254.
17. Краткий справочник химика. Ред. Б. В. Некрасов. М., Госхимиздат, 1955.
18. M. Vogt. Z. Phys., 1920, 1, 45.
19. В. Захаряжен. Актиниды. М., ИЛ, 1955, с. 623.
20. С. С. Бацанов. Ж. структ. хим., 1958, 3, 5, 616.
21. М. Сненко, Р. Плейн, Р. Хестер. Структурная неорганическая химия. М., «Мир», 1968, с. 242.
22. W. Klemm. Angew. Chem., 1938, 51, 577.
23. H. N. McCoy. J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 1979.
24. G. G. Walters, D. W. Pearce. Там же, 1940, 62, 3331.
25. K. A. Gschneider Jr. J. Less-Common Metals, 1969, 17, 1, 13—25.
26. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.
27. D. S. McClure, Z. Kiss. J. Chem. Phys., 1963, 39, 3251.
28. А. П. Баянов, Ю. А. Афанасьев. Ж. физ. хим., 1973, 47, 6, 1412.
29. B. T. Matthias, R. M. Bozorth. J. H. Van Vleck. Phys. Rev. Lett., 1961, 7, 160.
30. T. R. McGuire, B. E. Argyle, M. W. Shafer, J. S. Smart. Appl. Phys. Lett., 1962, 1, 17; J. Appl. Phys., 1963, 34, 1345.
31. S. Van Houten, J. Smit. Phil. Res. Rep., 1962, 17, 1451.
32. G. Busch, P. Junod, M. Risi, O. Vogt. Proceeding of the International Conference on Semiconductions, Exeter, England, 1962, p. 727.
33. J. C. Achard. Compt. rend., 1956, 244, 3059; 1957, 245, 1064, 1960, 250, 3025.
34. J. C. Achard, G. Tsoncaris. Compt. rend., 1958, 246, 285.
35. M. W. Shafer. J. Appl. Phys., 1965, 36, 63, 1145.
36. T. R. McGuire, M. W. Shafer. Там же, 1964, 35, 984.
37. S. Methfessel. IEEE Trans. Magn., 1965, 3, 144.
38. R. Stevenson, M. C. Robinson. Canad. J. Phys., 1965, 43, 10, 1744.
39. P. Schwob. Phys. Lett., 1967, 24A, 5, 242.

40. Г. К. Соколова, К. М. Демчук, К. П. Родионов, А. А. Самохвалов. Ж. эксперим. и теор. физ. 1965, 49, 452.
41. H. Jasharn, F. Hironobu, O. Tetsuhiko, T. Eigi. J. Phys. Soc. Japan, 1970, 29, 515.
42. Д. М. Сивертсен, М. Е. Никольсен. Структура и свойства твердых растворов. М., Металлургиздат, 1964.
43. В. Юм-Розери. Введение в физическое металловедение. М., Металлургиздат, 1965.
44. В. С. Урусов. Ж. физ. хим., 1969, 43, 2, 537.
45. Ю. Г. Власов, Л. Л. Макаров. Там же, 1967, 41, 4.
46. Ю. Ф. Букреев, В. Л. Золотавин, В. Н. Музгин, Н. И. Игнатьева. Ж. анал. хим., 1967, 22, 4, 514.
47. В. Г. Бамбуров, И. И. Лобачевская. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1970, 6, 11, 2056.
48. П. П. Будников, А. П. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ, гл. 6. М., Госстройиздат, 1961.
49. G. Yamaguchi, T. Tokuda. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, 40, 4, 843.
50. А. Уэлш. Химия твердого состояния. М., ИЛ., 1961, с. 403.
51. Н. И. Игнатьева, В. Г. Бамбуров, А. А. Ивакин. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1969, 5, 11, 2044.
52. С. Д. Геррикен, И. Я. Дехтяр. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе, гл. 1. М., Физматгиз, 1960.
53. J. Zaplatynsky. J. Am. Cer. Soc., 1962, 45, 1, 28.
54. Н. И. Игнатьева, В. Г. Бамбуров. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1970, 6, 1, 154.
55. Н. И. Игнатьева, В. Г. Бамбуров. Там же, 1971, 7, 1, 103.
56. А. А. Самохвалов, Н. В. Волкенштейн, В. Г. Бамбуров, Т. Д. Зотов, А. А. Ивакин, Ю. Н. Морозов, М. И. Симонова. Физика твердого тела, 1967, 9, 3, 706.
57. А. А. Самохвалов, В. Г. Бамбуров, Н. В. Волкенштейн, Т. Д. Зотов, А. А. Ивакин, Ю. Н. Морозов, М. М. Симонова. Изв. АН СССР, сер. физ., 1966, 30, 6, 984.
58. А. А. Самохвалов, В. С. Бабушкин, В. Г. Бамбуров. Физика твердого тела, 1967, 9, 6.
59. А. А. Самохвалов, В. С. Бабушкин, В. Г. Бамбуров, Н. И. Лобачевская. Там же, 1971, 13, 10, 3019.
60. А. А. Самохвалов, Н. И. Лошкарева, В. Г. Бамбуров. Там же, 1971, 13, 7, 1878.
61. J. Smit. J. Appl. Phys., 1966, 37, 3, 1455.
62. V. Enz, J. F. Fast, van Houtena. J. Smit. Phil. Res. Rep., 1962, 17, 5, 451.
63. S. Methfessel. Z. angew. Phys., 1965, 18, 414.
64. S. Methfessel, F. Holtzberg, T. R. Guire. JEEE Trans. Magn., 1966, 2, 305.
65. J. C. Suits, B. E. Argyle. J. Appl. Phys., 1965, 36, 1251.
66. J. M. McClure. J. Phys. Chem. Sol., 1968, 24, 871.
67. J. G. Austin, D. Elwell. Contemp. Phys., 1970, 11, 5, 455.
68. F. Holtzberg, M. W. Shafer. Пат. США № 3488232 от 6.01.70.
69. M. R. Oliver, J. O. Dimmock, A. Z. McWhorter, T. B. Reed. Phys. Rev., 1972, B5, 1078.
70. E. Kaldis, J. Schoenes, P. Wachter. AIP Conference Proc., N 5. Magnetism and Magn. Mater., 1971, 269.
71. А. А. Самохвалов, Б. А. Гижевский, М. Н. Симонова, Н. И. Солин. Физика твердого тела, 1972, 14, 279.

В. Ф. БАЛАКИРЕВ, А. Н. МЕНЬ, Г. И. ЧУФАРОВ

### КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА ШПИНЕЛЬНЫХ ОКИСНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССАХ ДИССОЦИАЦИИ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Физико-химические исследования свойств и структурных особенностей многокомпонентных окисных соединений переменного состава и переменной дефектности, а также их поведения в различных окислительно-восстановительных процессах — одно из основных направлений в современной химии твердого тела. Особенности развития данного научного направления обусловлены:

а) интересами дальнейшей разработки термодинамики многокомпонентных фаз переменного состава и переменной дефектности;

б) потребностями в физико-химических данных, во-первых, для процессов направленного синтеза и эксплуатации материалов шпинельного типа (ферромагнитные полупроводники-ферриты, огнеупоры, катализаторы химических реакций, керамические пигменты), регулирования образования шпинелидной окалины на легированных сталях и сплавах; во-вторых, для создания теоретических основ в целях решения остро стоящей проблемы комплексного использования окисного минерального сырья (в частности, месторождений Урала и Казахстана), промпродуктов и отходов химических и металлургических предприятий (шлаков, шламов и др.) с переработкой их по принципиально новым замкнутым безотвальным технологическим циклам с максимально возможным использованием всех так называемых «отходов», в-третьих, для геохимии при использовании термодинамического метода в познании генезиса земной коры.

В соответствии с перечисленными выше проблемами проведены исследования обширного ряда сложных окисных твердых растворов шпинельного типа, составляющих основу химического состава указанных материалов и окисного сырья в системах  $Mg-Me-Fe-O$ ,  $Mn-Me-Fe-O$ ,  $Fe-Me-O$ ,  $Co-Me-Fe-O$ ,  $Ni-Me-Fe-O$ ,  $Cu-Me-Fe-O$ , где  $Me \equiv Al, V$  или  $Cr$  [1, 2].

Сложные окислы и их твердые растворы в указанных системах могут быть получены керамическим методом при 800—1350°С и времени обжига от нескольких часов до нескольких суток. Атмосфера спекания (воздух, углекислый газ, технический азот, аргон, вакуум и др.) подбираются таким образом, чтобы сохранить в растворах катионы требуемой валентности.

Алюминаты, ванадаты, хромиты и ферриты магния, марганца, железа, кобальта, никеля, меди образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов [1—8], которые наблюдаются также для магнетита и феррита никеля с ванадидом никеля с содержанием последнего до 85% [9, 10].

Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки кристаллической решетки в указанных растворах линейна, когда последние образуются компонентами с одинаковой степенью обращенности (например, в твердых растворах алюмината, ванадита, хромита с ферритом марганца, имеющих нормальную структуру [1], в растворе алюмината и феррита никеля, обладающих обращенной структурой [8]), и носит сложный характер при различной степени обращенности кристаллической структуры исходных шпинелей (например, в твердых растворах между обращенным магнетитом и нормальными алюминатом, ванадидом, хромитом железа [1—3], а также нормальным ванадидом кобальта [11]).

Для целого ряда твердых растворов магнетита с алюминатом, ванадидом, хромитом магния, ванадидом кобальта, а также феррита кобальта с алюминатом и ванадидом кобальта показана [2] принципиальная возможность теоретического определения степени обращенности  $\lambda$  (иными словами, распределения катионов по неэквивалентным узлам кристаллической структуры шпинели) на основе использования экспериментально полученных концентрационных зависимостей параметров решетки, правил Вервея и Вегарда [11]. Теоретически найденное распределение катионов в кристаллической решетке шпинели твердых растворов имеет одинаковый качественный характер с его значениями, полученными при экспериментальных измерениях [12].

Процессы диссоциации и восстановления ферритов магния, марганца, железа, кобальта, никеля, меди и их твердых растворов с алюминатами, ванадитами, хромитами тех же металлов сопровождаются сложными кристаллохимическими превращениями. Значительно меняются величины параметров кристаллических решеток твердых фаз, свидетельствуя о наличии в равновесии шпинельных, закисных и металлических фаз переменного состава.

Равновесное давление кислорода  $P_{O_2}$ , атм, колеблется в широком интервале ( $-1gP_{O_2}=0 \div 20$  при 1000°С); в соответствии с кристаллохимическими превращениями в твердых фазах и определяется равновесными соотношениями в последних и температурой процесса.

В сложных растворах процессы многостадийны и в основном сводятся к восстановлению (диссоциации) ферритового компонента. Катионы Al, V, Cr остаются в шпинельной фазе, которая в конце процесса при 900—1100°С превращается чаще всего в  $FeMe_2O_4$ , а также в  $MgMe_2O_4$ ,  $MnMe_2O_4$ . В закисной фазе образуются вюстит и его твердые растворы  $MgO-FeO$ ,  $MnO-FeO$ ,  $CoO-FeO$ , в металлической — медь, железо и его сплавы  $Fe-Co$ ,  $Fe-Ni$ , а из медьсодержащих шпинельных растворов выделяется фаза  $CuMe_xFe_{1-x}O_2$  с ромбоэдрической структурой. Эти результаты показывают принципиальную возможность комплексной переработки окисленного полиметаллического сырья с извлечением металлов методом избирательного восстановления.

Анализ результатов экспериментальных исследований позволил фазовые равновесия в указанных выше системах, наблюдаемые в процессах диссоциации и восстановления сложных окислов металлов переменного состава, систематизировать в единую классификацию [1, 13, 14, 15], которая в ряде случаев может быть взята за основу прогнозирования характера кристаллохимических превращений при восстановительной селективной полиметаллического окисного сырья.

Гетерогенные фазовые равновесия в процессах диссоциации и восстановления сложных окислов и их твердых растворов могут быть подвергнуты термодинамическому анализу при использовании двух принципиально различных подходов, дополняющих друг друга: методов непосредственной обработки эксперимента [1, 2, 13—19] и статистически-термодинамических методов [1], [2, 13—15, 17, 19—22].

В методах непосредственной обработки данных для случая окисных систем активность каждого из компонентов в твердых фазах выражается через равновесное давление кислорода в газовой фазе и концентрации компонентов в твердых фазах. С этой целью применяется закон действующих масс для линейно-независимых уравнений, описывающих химические реакции, и используется связь между активностями компонентов в каждой из конденсированных фаз по уравнению Гиббса — Дюгема. В целом совокупность этих соотношений, полученных из закона действующих масс и уравнения Гиббса — Дюгема, образует исходную систему уравнений, решение которой дает явный вид зависимости дифференциалов логарифмов активностей всех выбранных компонентов от состава твердых фаз и равновесного давления кислорода.

Основная идея статистически-термодинамических методов в границах стоявших перед нами задач заключается в том, что сначала находятся активности каждого вида ионов во всех узлах кристаллической решетки, которые они могут занимать. Это приводит к тому, что для описания подобных систем необходимо вводить ряд дополнительных параметров типа дальнего порядка

$\lambda$  и иметь их концентрационную зависимость. Зная активности ионов, можно получить активности любых сложных компонентов, составленных из набора ионов: для этого необходимо написать соответствующую реакцию образования компонента из отдельных ионов (атомов) и применить к ней закон действующих масс. Этот подход позволяет рассчитать активности компонентов любого твердого раствора, содержащего  $P$  сортов атомов и  $n$  типов неэквивалентных узлов в кристаллической решетке.

Применительно к кристаллической структуре шпинели специфика расчета состоит в следующем. Шпинель имеет двухподрешеточную структуру, в которой катионы могут занимать тетраэдрические ( $A$ ) и октаэдрические ( $B$ ) узлы. При анализе таких растворов определяются активности каждого из катионов в каждом из узлов кристаллической решетки. В первом приближении к шпинельным твердым растворам применяется теория квазирегулярных растворов, в которой учитываются только парные взаимодействия металл—металл и металл—кислород в энергетическом члене выражения для изменения свободной энергии и конфигурационная энтропия (без учета ближнего порядка). В этом приближении с учетом матрицы, характеризующей распределение катионов шпинельного раствора по тетра- и октаузлам решетки, выведены формулы для расчета активностей шпинельных компонентов в ряде твердых многокомпонентных растворов, участвующих в экспериментально исследованных равновесиях. Из этих формул следует, что концентрационная зависимость активности компонентов существенно отличается от выражений, используемых в теории регулярных растворов, в тех случаях, когда для распределения катионов по узлам кристаллической решетки необходимо вводить параметр типа дальнего порядка — степень обращенности  $\lambda$ .

Статистически-термодинамический метод позволяет рассчитывать активности даже гипотетических компонентов твердого раствора, например нормального магнетита [23].

Если ограничение регулярными растворами является недостаточным для описания экспериментальных данных (в частности, в некоторых случаях при нелинейной концентрационной зависимости степени обращенности  $\lambda$  в растворах [20]), термодинамический анализ следует проводить в приближении нерегулярных растворов, при котором максимальная степень по концентрациям для энергетического члена в выражении изменения свободной энергии больше двух. Это определяется более физически обоснованным и в большей мере отвечает природе исследуемых фаз.

Для максимальной степени по концентрациям, равной трем, уравнения концентрационной зависимости активности компонентов позволяют описать ход активности компонентов довольно широкого ряда бинарных твердых растворов [2, 20].

Таким образом, предложенные варианты статистически-тер-

модинамического метода позволяют учитывать не только традиционный параметр — состав твердой фазы, но и ее реальную структуру: валентное состояние катионов и их распределение по узлам кристаллической решетки. Иными словами, сделана попытка учесть влияние дефектности и структуры кристаллической решетки на термодинамические функции смещения твердых растворов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Чуфаров, А. Н. Мень, В. Ф. Балакирев, М. Г. Журавлева, А. А. Щепеткин. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. М., Metallurgia, 1970.
2. В. Ф. Балакирев. Исследование кристаллохимических превращений, фазовых равновесий и термодинамики процессов диссоциации и восстановления многокомпонентных твердых окисных растворов шпинельного типа. (Автореф. докт. дисс.). Свердловск, 1973 (УПИ).
3. В. Ф. Балакирев, М. И. Симонова, Г. И. Чуфаров. Докл. АН СССР, 1964, 158, 5, 1108.
4. Р. Ю. Добровинский, В. Ф. Балакирев, М. И. Симонова, Г. И. Чуфаров. Там же, 1967, 173, 5, 1083.
5. Р. Ю. Добровинский, В. Ф. Балакирев, В. И. Двинин, Б. З. Кудин, Г. И. Чуфаров. Там же, 1967, 176, 5, 1067.
6. Б. Г. Броховецкий, В. Ф. Балакирев, Г. П. Попов, Г. И. Чуфаров. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1969, 5, 46.
7. А. Г. Залазиский, В. Ф. Балакирев, Н. М. Чеботаев, Г. И. Чуфаров. Ж. неорг. хим., 1970, 15, 1183; Изв. вузов, Цветная металлургия, 1970, 5, 22.
8. М. Т. Кушко, В. Ф. Балакирев, Г. П. Попов, Г. И. Чуфаров. Цветные металлы, 1969, 2, 24.
9. М. Т. Кушко, В. Ф. Балакирев, Г. П. Попов, В. И. Двинин, Г. И. Чуфаров. Изв. вузов, Черная металлургия, 1968, 6, 16.
10. В. Ф. Балакирев, Ю. М. Власов, М. Т. Кушко, Г. П. Попов, Г. И. Чуфаров. Химия и химическая технология. Труды Волгоград. политехн. ин-та, 1968, с. 433.
11. В. Ф. Балакирев, Б. Г. Броховецкий, Г. П. Попов, Г. И. Чуфаров. Труды Волгоград. политехн. ин-та, 1967, с. 630.
12. Н. М. Чеботаев, В. Ф. Балакирев, В. В. Келарев, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров. Изв. АН СССР, сер. физ., 1971, 35, 6, 1264.
13. В. Ф. Балакирев, Р. Ю. Добровинский, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров. Ж. физ. хим., 1969, 43, 12, 3076.
14. А. Н. Мень, В. Ф. Балакирев, М. Г. Журавлева, Г. И. Чуфаров. Физико-химические основы металлургических процессов. Труды Советско-японского симпозиума, Москва, 1967. М., «Наука», 1969, с. 17.
15. A. N. Men, V. F. Balakirev, G. I. Cufarov. Festkörperchemie. Leipzig. Veb Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1973, s. 321.
16. М. Т. Кушко, В. Ф. Балакирев, Р. Ю. Добровинский, Г. П. Попов, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров. Ж. физ. хим., 1969, 43, 12, 3095.
17. Г. И. Чуфаров, М. Г. Журавлева, Ю. П. Воробьев, В. Ф. Балакирев, А. Н. Мень, А. А. Щепеткин. Физическая химия окислов. М., «Наука», 1971, с. 95.
18. Р. Ю. Добровинский, В. Ф. Балакирев, А. А. Мень, Г. И. Чуфаров. Ж. физ. хим., 1968, 42, 4, 1001.
19. Г. И. Чуфаров, А. Н. Мень, В. Ф. Балакирев, Ю. П. Воробьев, М. Г. Журавлева, А. А. Щепеткин. Физико-химические основы производства стали. Материалы симпозиума по металлургии и металло-



веденню, посвященного 100-летию открытия Д. К. Черновым полиморфизма железа, Москва, 1968. М., «Наука», 1971, с. 148.

20. Б. Г. Броховецкий, В. Ф. Балакирев, Р. Ю. Добровинский, А. Н. Мень, Г. П. Попов, Г. И. Чуфаров. Докл. АН СССР, 1969, 187, 4, 839.

21. И. А. Леонтьева, Ю. Н. Курушин, В. Ф. Балакирев, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров. Там же, 1966, 170, 4, 901.

22. Р. Ю. Добровинский, Ю. Н. Курушин, В. Ф. Балакирев, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров. Изв. АН СССР Металлы, 1968, 3, 71.

23. Р. Ю. Добровинский, В. Ф. Балакирев, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров. Там же, 1969, 2, 53.

С. Ф. ПАЛЬГУЕВ

### ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ОКИСЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

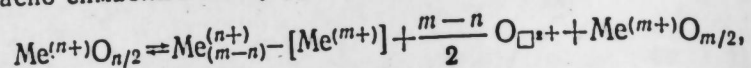
В настоящем сообщении очень кратко излагаются результаты некоторых работ, выполненных в лаборатории физико-химических свойств твердых электролитов Института электрохимии УНЦ АН СССР. Объектами изучения в основном были окисные системы с предполагаемым кислородноионным характером электропроводности, а также некоторые чистые окислы.

В работе [5] впервые четко было показано, что чистые окислы могут обладать значительной долей ионной проводимости наряду с электронной  $p$ - или  $n$ -типа, а в определенной области парциальных давлений кислорода в газовой фазе, согласно теории [6], быть практически ионными проводниками. Учет доли ионной составляющей позволил более точно характеризовать зависимость электропроводности окислов от парциального давления кислорода в газовой фазе [7].

Довольно неожиданным оказалось [3] соотношение чисел переноса катиона и аниона в чистых окислах щелочноземельных элементов в зависимости от величины их радиусов: только в окислах бериллия и магния наибольшей подвижностью обладают катионы, но уже в окиси кальция в значительной степени подвижны и анионы. Последнее наблюдается несмотря на то, что размер иона кислорода значительно больше, чем катиона, а возможность миграции обоих ионов обеспечивается в равной степени (равные заряды, разупорядочение по Шоттки). Этот факт, видимо, можно объяснить большей поляризуемостью иона кислорода. Подвижность ионов кислорода (по отношению к катионам) в окислах  $p$ . з. э., двуокисях циркония, гафния, тория, церия и титана также является подавляющей. Так, в окиси скандия вклад катионов в электропроводность составляет менее 2%, кислородная подрешетка при этом разупорядочена [8].

Интересно отметить, что среди других свойств, показывающих периодическую зависимость от порядкового номера элемента в системе Д. И. Менделеева, находится также электропроводность окислов  $p$ . з. э. [9].

Исследовано большое число окисных систем, в которых при образовании твердых растворов замещения с вычитанием в решетку базисного окисла (двуокиси или полтораокиси) вводится соответствующая концентрация кислородноионных вакансий, согласно символическому уравнению



где  $\text{Me}_{(m-n)}^{(n+)} - [\text{Me}^{(n+)}]$  — замещение катиона  $\text{Me}^{m+}$  на катион  $\text{Me}^{n+}$  ( $m > n$ ) в узле кристаллической решетки;  $\text{O}_{\square^{2+}}$  — кислородноионная вакансия с эффективным зарядом 2+;  $\text{Me}^{(m+)} = \text{Zr, Hf, Ce, Th, V, Y, Sc}$  или р.з.э.;  $\text{Me}^{(n+)} = \text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Sc}$  или р.з.э.

Изучены кристаллическая и дефектная структуры окисных систем (методами рентгеновским, фазовым химическим, микроскопическим, электропроводности, малых иновалентных добавок); формирование структуры в процессе нагрева образцов (методами высокотемпературной рентгенографии (до 1580°), дериватографии и гравиметрии); электропроводность и ее природа (методами э. д. с., весовым, волюметрическим, при исследовании зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе) в зависимости от состава и температуры (400—1500°С).

Во всех исследованных системах имеются области составов с более или менее значительной кислородноионной электропроводностью. Многие системы изучены в интервале составов от чистого базисного до чистого примесного окисла. Сопоставленные результаты исследований кристаллической и дефектной структур с величинами и природной электропроводности образцов позволило охарактеризовать как структуру, так и электропроводность этих образцов в единой зависимости.

В системах на основе двуокисей циркония и гафния наибольшей величиной кислородноионной электропроводности обладают флюоритоподобные твердые растворы с дефектами в анионной подрешетке составов, близких к нижнему пределу содержания стабилизирующего окисла (см. например [10—12]). В случае базисных окислов, не изменяющих свою структуру при образовании твердых растворов замещения с вычитанием ( $\text{CeO}_2, \text{ThO}_2$ ), происходит более быстрое возрастание электропроводности при малых добавках [10, 13]. Изменение величины кислородноионной проводимости твердых растворов с составом (концентрацией кислородных вакансий) не является линейным. Это объясняется уменьшением подвижности вакансий с ростом содержания примесных катионов и уменьшением концентрации свободных носителей тока в результате образования комплексов катион примесного окисла — кислородноионная вакансия.

Практически во всех исследованных системах в указанной области на кривых электропроводность — состав имеется максимум. Здесь решающее влияние оказывает зависимость энергии активации кислородноионной проводимости от концентрации ионных дефектов [14, 15]. Взаимодействие ионных дефектов определяет изменение температурных коэффициентов ионной проводимости смешанных окислов (в высокотемпературной области). Однако в некоторых системах в определенном интервале температур на характер изменения электропроводности большое влияние оказывают своеобразные фазовые переходы [16].

Кислородноионная электропроводность стабилизированной двуокиси циркония зависит от величины радиуса катиона стабилизатора [17] и качественно может быть объяснена пространственно-геометрическими соотношениями, существующими в кристаллической решетке твердого раствора [18]. Анализ большого экспериментального материала по электропроводности изученных окисных систем в зависимости от их состава показал, что метод электропроводности, кроме того, что дает важную физико-химическую характеристику материала (величину и характер электропроводности), способен выявлять химические соединения, ассоциации и разупорядочения, фазовые переходы, а также твердые растворы различных типов [19—20, 16], идеальность структуры химических соединений [21] и полноту спекания [22]. Этот метод с успехом может использоваться для характеристики изменения химического состава окислов, обуславливающего изменение полупроводниковых свойств [23], а также для определения перехода одного типа проводимости в другой [24].

Твердые электролиты с кислородноионным характером электропроводности имеют, как правило, флюоритоподобную кристаллическую структуру (твердые растворы на основе двуокисей циркония, тория, гафния и церия). Кислородноионный характер ионной электропроводности присущ и другим структурам, в частности твердым растворам на основе окислов лантанидов, а также иттрия и скандия [25—28] (гексагональная А-типа кристаллическая решетка). Однако особенностью этих твердых растворов является наличие, наряду с ионной проводимостью, равной ей или большей по величине электронной проводимости р-типа (в атмосфере воздуха). В твердых растворах на основе  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  обращает на себя внимание очень сильная зависимость величины электропроводности от содержания  $\text{MeO}$  в области малых добавок (до 2—3%) и сильно растянутого по составу максимума с сохранением отношения долей ионной и электронной проводимости (в атмосфере воздуха).

Характерная особенность изученных окисных систем — наличие электронной проводимости, которая в той или иной степени всегда присутствует и зависит от химической природы катионов окислов, температуры и парциального давления кисло-

рода в газовой фазе, окружающей образец. Электронная проводимость, кроме области собственной проводимости, в хорошем соответствии с экспериментальными данными описывается уравнением [29]

$$\sigma = AP_{O_2}^{1/x} \exp\left(-\frac{e}{kT}\right),$$

где  $P_{O_2}$  — парциальное давление кислорода в газовой фазе. Показатель  $x$  всегда положителен для дырочных и отрицателен для электронных полупроводников. Эта зависимость используется для определения характера электронной проводимости. Используя экспериментальную зависимость суммарной электропроводности окисных образцов от  $P_{O_2}$ , можно найти величину ее ионной составляющей [30—32].

Наличие электронной проводимости у смешанных окислов в значительной мере определяется химической природой металла базисного окисла. Так, в атмосфере воздуха флюоритоподобные твердые растворы на основе  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  и  $ThO_2$  обладают, как правило, определенной долей электронной проводимости  $p$ -типа [1, 20]. Аналогичные твердые растворы на основе  $CeO_2$  также имеют в этих условиях электронную составляющую, но уже  $n$ -типа [1, 32].

Большую долю электронной проводимости твердых растворов на основе окислов лантанидов также можно связать с их химической природой — строением электронных оболочек [9], определяющей значительную величину электронной разупорядоченности [25]. В областях, богатых примесным окислом, именно он определяет электропроводность смесей окислов [8, 33]. В образцах с промежуточными составами сказывается природа обоих окислов с превалированием того или другого (см. например [26, 34]).

Исследования ряда разрезов тройных систем  $ZrO_2 + MeO_x + Me'O_y$  ( $Me = Ca, Se, Y, Ho$  или  $Dy$ ;  $Me' = Ca, Mg, Al, Fe, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Bi, Ti, W, Nb, Ta$  или  $V$ ) показали [35—42], что большинство добавок существенно влияют на механизм и кинетику формирования флюоритоподобных твердых растворов. Окислы  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Mn_2O_4$ ,  $Cr_2O_4$ ,  $CoO$  и  $NiO$  способствуют (в уменьшающейся степени в ряду) стабилизации двуокиси циркония. Небольшие добавки этих окислов (до 3—4%) мало сказываются на величине (как правило, уменьшая ее) и практически не сказываются на характере электропроводности стабилизированной двуокиси циркония. Причем их катионы, вероятнее всего, занимают места в узлах кристаллической решетки. Окислы железа и хрома при содержаниях уже 1—2 мол. % устраняют превращение разупорядоченный твердый раствор  $ZrO_2 + Sc_2O_3$  — химическое соединение  $Sc_2Zr_7O_{17}$ . При больших содержаниях — часть катионов размещается в междоузлиях, образуя затем отдельные фазы с соответствующим изменением величины и характера элек-

тропроводности. Есть основания полагать, что наряду с изменением концентрации кислородноионных вакансий указанные добавки могут оказывать влияние и на образование комплексов типа вакансия — примесь. В случае добавок  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $WO_3$  их присутствие препятствует стабилизации двуокиси циркония или дестабилизирует уже образовавшийся твердый раствор, кроме  $TiO_2$ , со значительным уменьшением величины электропроводности. Характер электропроводности при этом почти не меняется.

Проведены исследования [43—45] проницаемости твердых электролитов составов  $0,85ZrO_2 \cdot 0,15CaO$ ;  $0,9ZrO_2 \cdot 0,1Y_2O_3$ ;  $0,89ZrO_2 \cdot 0,08Y_2O_3 \cdot 0,03Al_2O_3$  и  $0,9ZrO_2 \cdot 0,1Sc_2O_3$  по отношению к различным газам и кислороду при 600—1240°C. Пробирки из указанных электролитов без открытых пор имели проницаемость по отношению к азоту, аргону, водороду и окиси углерода менее  $3 \cdot 10^{-9}$   $cm^2/atm \cdot сек$ . Кислородопроницаемость оказалась в пределах  $1,1 \cdot 10^{-6}$ — $1,4 \cdot 10^{-8}$   $cm^2/(atm \cdot сек)$ . Найдены ее температурные зависимости. В интервале 0,1—1,0  $atm$  она пропорциональна  $P_{O_2}^{1/4}$ . Найденные величины определяются диффузией электронных дырок через твердый электролит. На этом основании рассчитаны коэффициенты диффузии кислорода через решетку исследованных электролитов в зависимости от температуры. Они мало зависят от вида стабилизирующей добавки. Найдены числа переноса электронных дырок. Они находятся в пределах  $5 \cdot 10^{-5}$ — $1,3 \cdot 10^{-3}$  соответственно для  $0,9ZrO_2 \cdot 0,1Sc_2O_3$  и  $0,85ZrO_2 \cdot 0,15CaO$ . Определена температурная зависимость константы растворимости кислорода в исследованных твердых электролитах, а также параметра  $P_{O_2}^{1/4}$  (давление кислорода в газовой фазе, когда  $\sigma_{\oplus} = \sigma_{\ominus}$ ).

Исследованы термо-электродвижущие силы твердых электролитов  $0,15CaO \cdot 0,85ZrO_2$ ,  $0,1Y_2O_3 \cdot 0,9ZrO_2$  и  $0,12Sc_2O_3 \cdot 0,88ZrO_2$  [46, 47]. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами теоретического рассмотрения этого вопроса.

Твердые электролиты нашли применение, например, при создании электрохимических датчиков для анализа содержания кислорода в газовых смесях. Эти анализаторы внедрены нами на нескольких заводах и прошли опытно-промышленную проверку на электростанциях и других предприятиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ф. Пальгуев, А. Д. Неуймин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, 1960, вып. 1, с. 3.
2. А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Силикаты и окислы в химии высоких температур. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 253.
3. С. Ф. Пальгуев, Л. Д. Юшина. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, 1962, вып. 3, с. 149.
4. А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Докл. АН СССР, 1962, 143, 1388.

5. С. Ф. Пальгуев, А. Д. Неуймин. Физика твердого тела, 1962, 4, 856.
6. F. A. Kröger, H. J. Vink. Solid State Phys., 1956, 3, 307.
7. В. Н. Чеботин, З. С. Волченкова, С. Ф. Пальгуев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, 1965, вып. 7, с. 169.
8. З. С. Волченкова, В. М. Недопекин. Там же, 1975, вып. 22, с. 100.
9. А. Д. Неуймин, В. Б. Балакирева, С. Ф. Пальгуев. Докл. АН СССР, 1973, 209, 1150.
10. С. Ф. Пальгуев, А. Д. Неуймин и др. Силкаты и окислы в химии высоких температур. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 118.
11. З. С. Волченкова, С. Ф. Пальгуев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, 1964, вып. 5, с. 133.
12. С. Ф. Пальгуев, В. П. Горелов, З. С. Волченкова. Там же, 1973, вып. 20, с. 140.
13. А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Там же, 1961, вып. 2, с. 185.
14. Л. М. Соловьева, В. Н. Чеботин. Там же, 1966, вып. 9, с. 125.
15. В. Н. Чеботин, Л. М. Соловьева. Там же, 1967, вып. 10, с. 111.
16. З. С. Волченкова, В. М. Недопекин, С. Ф. Пальгуев, В. П. Горелов. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1975, 11, 1424.
17. С. Ф. Пальгуев, А. Д. Неуймин, В. Н. Стрекаловский. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, 1966, вып. 9, с. 149.
18. H. N. Möbius. Z. Chem., 1962, 2, 100.
19. С. Ф. Пальгуев, З. С. Волченкова. Ж. неорг. хим., 1962, 7, 615.
20. З. С. Волченкова, Д. С. Зубанкова. Расплавленные и твердые электролиты. Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР, 1975, вып. 22, с. 107.
21. Л. Н. Фомина. Механизм образования и электрические свойства фазы пирохлора в системах  $ZrO_2-La_2O_3$ ;  $ZrO_3-Sm_2O_3$  и  $ZrO_2-Cd_2O_3$ . (Автореф. канд. дисс.). Свердловск, 1973 (УНЦ АН СССР).
22. С. Ф. Пальгуев, Л. Д. Юшина, Ю. М. Овчинников. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, 1961, вып. 2, 193.
23. В. Н. Стрекаловский, А. Ф. Бессонов, В. М. Жуковский, А. Д. Неуймин. Там же, 1962, вып. 3, 155.
24. С. Ф. Пальгуев, С. В. Карпачев, А. Д. Неуймин, З. С. Волченкова. Докл. АН СССР, 1960, 134, 1138.
25. С. Ф. Пальгуев, З. С. Волченкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, 1966, вып. 9, с. 133.
26. З. С. Волченкова. Там же, 1971, вып. 17, 137.
27. А. Д. Неуймин, В. Б. Балакирева, С. Ф. Пальгуев. Депонент ВИНТИ № 97-76 от 12. 01. 76.
28. В. Б. Балакирева, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Расплавленные и твердые электролиты. Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР, 1975, вып. 22, с. 117.
29. В. Н. Чеботин. Электронная проводимость ионных кристаллов в равновесии с газовой фазой. (Автореф. канд. дисс.). Свердловск, 1964 (УНЦ АН СССР).
30. А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, 1964, вып. 5, с. 145.
31. З. С. Волченкова. Там же, 1972, вып. 18, с. 138.
32. В. Н. Чеботин, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Там же, 1962, вып. 3, с. 125.
33. А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Там же, 1962, вып. 3, с. 133.
34. З. С. Волченкова. Химия высокотемпературных материалов. М., «Наука», 1967, с. 65.
35. С. Ф. Пальгуев, В. Н. Стрекаловский, Д. С. Стефанович. Докл. АН СССР, 1969, 184, 1376.
36. А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев, В. Н. Стрекаловский, Г. В. Буров. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, 1963, вып. 4, с. 83.

37. А. Д. Неуймин, А. Г. Котляр, С. Ф. Пальгуев, В. Н. Стрекаловский, Н. А. Батраков. Там же, 1969, вып. 12, с. 92.
38. А. Г. Котляр, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Там же, 1970, вып. 16, с. 128.
39. А. Г. Котляр, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Там же, 1970, вып. 16, с. 135.
40. А. Д. Неуймин, Ю. Н. Караваяев, С. Ф. Пальгуев. Там же, 1974, вып. 21, с. 132.
41. Ю. Н. Караваяев, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Исследование солевых расплавов и окисных систем. Труды Ин-та электрохимии, 1975, вып. 23, с. 109.
42. А. Г. Котляр, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1970, 6, с. 327.
43. Ю. М. Овчинников, С. В. Карпачев, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Огнеупоры, 1965, 10, 40.
44. В. К. Гильдерман, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Докл. АН СССР, 1974, 218, 133.
45. В. К. Гильдерман, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев. Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР, 1974, вып. 21, с. 118.
46. В. Н. Чеботин, С. Л. Фридман, С. Ф. Пальгуев. Электрохимия, 1970, 6, 1300.
47. С. Л. Фридман, С. Ф. Пальгуев, В. Н. Чеботин. Там же, 1969, 5, 357.

В. А. РЯБИН, Ю. К. КИСИЛЬ, Н. Ф. СЕЛИВЕРСТОВ

## НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

В условиях высоких темпов развития научно-технического прогресса особую значимость приобретают применяемые в промышленности изделия, обеспечивающие максимальную надежность в эксплуатации и, в конечном итоге, повышение производительности труда в различных отраслях народного хозяйства. Бурное развитие, например, металлургической, цементной промышленности требует применения огнеупоров с повышенной термо- и шлакоустойчивостью. Применение природных материалов не может обеспечить в ряде случаев необходимое качество изготавливаемых из них огнеупоров.

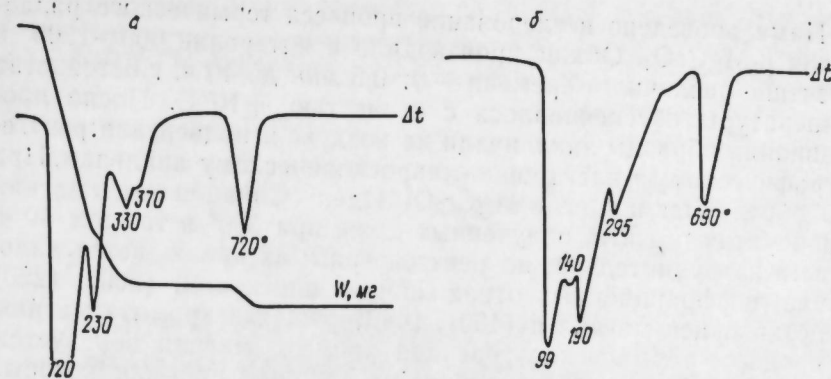
Нами проведены физико-химические и технологические исследования с целью разработки способов производства технических чистых огнеупорных материалов, содержащих магний, хром, алюминий.

В качестве магневого сырья использовали каустический магнезит (ГОСТ 1216—41), содержащий в значительном количестве вредные примеси в виде соединений кремния и железа. Для синтеза хромита или хромиталюмината магния применяли технический хромовый ангидрид (ГОСТ 2548—69), а также технические сорта различных соединений алюминия.

В основу технологии получения огнеупорных материалов трех типов:  $MgO-MgCr_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4-MgAl_2O_4$  и  $MgCr_2O_4$  — положены принципы очистки магнезита от вредных примесей и приемы термического разложения магнезовых солей хромовых кислот. Каустический магнезит обрабатывали раствором хромового ангидрида в условиях, когда соединения железа и кремния легко отделялись от раствора хромата магния<sup>1</sup>. Из раствора получали гидраты хромата магния.

Для обработки оптимального технологического режима получения хромата магния с заданными свойствами нами исследованы термические свойства  $MgCrO_4 \cdot 5H_2O$  (см. рисунок). Продукты

<sup>1</sup> В. А. Рябин, Ю. К. Кисиль и др. Способ получения хромата магния. Авт. свид. № 349640. — «Бюллетень изобретений...», 1972, 26.



Дериватограмма (а) и термограмма (б) пятиводного хромата магния при пониженном давлении.

дегидратации, полученные в результате изотермических выдержек при температурах эндозффектов, исследовали рентгенографическим методом. Обезвоживание на первой ступени при атмосферном давлении происходит в широком интервале температур (60—190°С) — см. рисунок, а. Термический анализ при пониженном давлении (см. рисунок, б) позволил зафиксировать в указанном интервале два эндозффекта с минимумом при 120 и 150°С. Термогравиметрический анализ показал, что прокалывание пентагидрата до постоянного веса при 120°С приводит к удалению трех молекул воды и образованию из него  $MgCrO_4 \cdot 2H_2O$ . Рентгенографический анализ продуктов термообработки при 120°С зафиксировал картину, свойственную дигидрату; данные анализа хорошо совпадают с имеющимися в литературе<sup>2</sup>.

При 150° образуется полутораводный гидрат  $MgCrO_4 \cdot 1,5H_2O$ . Это соединение хорошо окристаллизовано и сохраняет свою структуру до 200°С. Наиболее характерные рентгенографические характеристики  $MgCrO_4 \cdot 1,5H_2O$  — отражения  $d, \text{Å}$ : 4,47; 4,29; 3,77; 3,24; 2,67; 2,27.

Эндотермический эффект с минимумом при 230° соответствует образованию моногидрата хромата магния. Удаление последней молекулы воды при 300—400°С сопровождается перестройкой решетки моногидрата в безводный  $\beta-MgCrO_4$ . Хотя  $\alpha-MgCrO_4$  является стабильной, а  $\beta-MgCrO_4$  — метастабильной модификацией, тем не менее на воздухе при 400—500° образуется именно  $\beta$ -форма, что обусловлено близостью структур  $MgCrO_4 \cdot H_2O$  и  $\beta-MgCrO_4$ . Моногидрат хромата магния из  $MgCrO_4 \cdot 1,5H_2O$  с постепенной перестройкой структуры последнего образуется при 230—250°С.

<sup>2</sup> M. Lallemand, C. Watelle. C. R. Acad. Sci., sec. C., 1966, 262, 7, 729.

Нами проведено исследование процесса термического разложения  $\beta$ - $MgCrO_4$ . Обжиг производили в интервале  $600-1200^\circ$  в течение различного времени — от 0,5 мин до 40 ч. Постоянство температуры обеспечивалось с точностью  $\pm 10^\circ C$ . После прокаливания образцы закалывали на воздухе и подвергали рентгенографическому и электронно-микроскопическому анализу. При  $600^\circ$  образуются шпинели  $MgCr_2O_4$ . Идентификация окиси магния в продуктах обжига, полученных даже при  $800^\circ$  в течение 40 ч, весьма затруднительна; на рентгенограммах наблюдается наложение диффракционных отражений от плоскостей (200), (220) решетки окиси магния и (400), (440) решетки хромита магния. В процессе термического распада хромата магния образуется, кроме хромита и окиси магния, их твердый раствор, который распадается при  $1200^\circ C$ . При этой же температуре идет рекристаллизация зерен  $MgO$ , что приводит к хорошему разрешению линии окиси и шпинели на рентгенограммах, а также к обнаружению с помощью электронного микроскопа частиц с прямоугольной огранкой, характерной для окиси магния.

На основании проведенных физико-химических исследований выбраны условия получения необходимого состава гидратов хромата магния или композиций на его основе путем сушки растворов в распылительной сушилке с псевдооживленным слоем. Организовано промышленное производство хромата магния, удовлетворяющего требованиям потребителей и соответствующего технического условия.

На основе термического разложения хромата магния организован выпуск достаточно чистых по кремнию и железу новых огнеупорных материалов  $MgCr_2O_4$ ;  $MgO-MgCr_2O_4$ ;  $Mg(Cr, Al)_2O_4$ , а также данных материалов, модифицированных специальными добавками. Огнеупоры, получаемые на основе указанных материалов, с успехом могут применяться в производствах цветных и черных металлов и в индукционных печах, используемых для обжига металлических изделий различного назначения.

Д. С. РУТМАН

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКООГНЕУПОРНОЙ ОКИСНОЙ КЕРАМИКИ

Интенсификация технологических процессов в химии, металлургии, энергетике и промышленности строительных материалов, развитие радиоэлектроники, высотной авиации, атомной и ракетной техники, а также проблем прямого преобразования энергии тесно связаны с повышением температурного уровня работы тепловых агрегатов до  $2000-3000^\circ$ , а в некоторых случаях и до более высоких температур. Это потребовало создания материалов высшей огнеупорности. (Наряду с высокой огнеупорностью к керамическим материалам в зависимости от условий службы предъявляются многие другие, подчас противоречивые, требования, например, высокая прочность, термическая, химическая и эрозионная стойкость и др.).

Традиционные огнеупорные материалы на основе природного сырья, огнеупорных глин, каолинов, кварцитов, доломитов, хромитов, дунитов, магнезитов не могут в полной мере удовлетворять все возрастающим требованиям. Для изготовления изделий высшей огнеупорности возникла необходимость использования чистых окислов алюминия, магния, циркония, бериллия и их композиций: шпинелей, муллита цирконатов и др.

С применением чистых окислов могут быть использованы их предельные свойства, обусловленные химической природой. В большей степени эти свойства определяли структурой: совокупностью зерен различной величины и слагающих их кристаллов, объемом пор, их размерами, характером образуемой порами капиллярной системы.

Основу технологии керамики из чистых окислов составляют два фактора: стабилизация фазового состава окислов и повышение их поверхностной энергии для облегчения спекания. Стабильность первого достигается, например, путем термической обработки  $\gamma$ -глинозема для получения  $\alpha$ -глинозема, а моноклинной двуокиси — для получения твердых растворов с решеткой типа флюорита. Практическое осуществление процессов перекристаллизации окислов в промышленных масштабах сопряжено с большими трудностями, которые связаны с необходимостью

либо обжига порошковых материалов в капсулах, либо тонкого измельчения окислов их брикетирования и обжига при высоких температурах.

Непременным условием получения окисных огнеупоров является тонкое измельчение исходных материалов для повышения их поверхностной энергии, что обуславливает процесс спекания. При изготовлении керамики из многокомпонентных окислов: шпинелей, муллита, твердых растворов двуокиси циркония, окислов с модифицирующими добавками и др.—тонкое измельчение обеспечивает и лучшую гомогенизацию при смешивании. Диспергацию окислов и смешивание компонентов осуществляют на малопроизводительном оборудовании в вибромельницах, шаровых мельницах периодического действия, стремясь к получению преобладающего размера частиц менее 2 мкм.

Процесс спекания окисной керамики хотя и облегчается благодаря тонкому измельчению исходных материалов, но все же остается энергоемким и требует высокотемпературного обжига. Сложность технологии и отсутствие необходимых для этого промышленных установок сдерживает развитие производства изделий.

Несмотря на сложность технологического процесса керамики чистых окислов, достаточная стабильность технологии и свойств керамики не обеспечивается. Высокие требования предъявляются лишь к чистоте исходных окислов. Однако стабильность зависит и от фазового состава, и от степени кристаллизации, и от габитуса кристаллов исходных окислов [1]. Нестабильность усиливается также ввиду недостаточной гомогенизации при смешивании порошковых материалов.

В Восточном институте огнеупоров разрабатывается и внедряется новое направление технологии керамики чистых окислов, которое позволяет не только упростить технологию, но и стабилизировать свойства керамики [2]. Чистые окислы — основное сырье для изготовления керамики — получают путем химической и термической обработки минерального сырья. Способы получения этих окислов оказывают влияние на фазовый состав и кристаллическую структуру исходных окислов. При направленной первичной химико-технологической обработке минерального сырья можно получать окислы заданного фазового состава, степени кристаллизации, необходимой зернистости и активных к спеканию. Высокой степени гомогенизации материалов можно достигать смешиванием растворов солей и их совместным осаждением либо при особо высоких требованиях к степени гомогенизации — криохимическим способом [3].

Рассмотрим способы получения и свойства керамики на основе окислов алюминия, циркония, магния и шпинелей, изготовленных по традиционной и новой технологии.

**Корундовая керамика.** Технический глинозем — исходный продукт для получения корундовых изделий — получают обжи-

гом гидратов глинозема при 1150—1250° С. Глинозем всех марок по ГОСТ 6912—64, кроме ГК, представляет собой агрегаты сферолитного строения с пористостью около 50%, размером 30—160 мкм, которые слагаются из мельчайших кристаллов, в основном  $\gamma$ -глинозема кубической сингонии (уд. вес 3,5—3,6 г/см<sup>3</sup>). По традиционной технологии для получения плотных корундовых изделий при умеренной усадке необходимо осуществлять термическую обработку  $\gamma$ -глинозема при 1450—1550° С для перевода его в единственно стабильную фазу —  $\alpha$ -глинозем тригональной сингонии (уд. вес 3,99 г/см<sup>3</sup>) и тонкое измельчение последнего до преобладающего размера частиц менее 2 мкм. Затем следуют химическое обогащение от намола железа, формование и обжиг при 1700—1750° С. Температура обжига корундовой керамики может быть снижена до 1550—1600° С при введении до 1% TiO<sub>2</sub>.

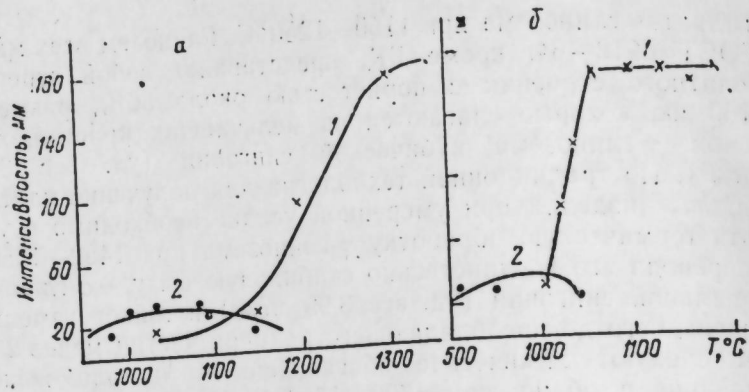
Глинозем марки ГК получают прокаливанием при 1250—1300° С гидроокиси алюминия с добавкой до 1% AlF<sub>3</sub>, способствующей переводу до 85—95% глинозема в  $\alpha$ -модификацию; при этом содержание K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O не должно превышать 0,3%. Повышение температуры обжига связано с необходимостью сублимации избыточного количества K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O против обычного глинозема. Применение такого глинозема при изготовлении керамики исключает объемные инверсии в обжиге, однако, вследствие высокой твердости пластинчатых кристаллов глинозема, помол его затруднен, понижена его активность к спеканию.

Разрабатываются пути получения активносжигающегося  $\alpha$ -глинозема и изготовления на этой основе плотной корундовой керамики по упрощенной технологии [4].

Исследования процессов  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращений глинозема при нагревании показали, что при добавке AlF<sub>3</sub> процесс протекает в узком температурном интервале (1000—1050° С) с большой скоростью (см. рисунок).

Микроскопическим анализом установлено, что исходная гидроокись алюминия состоит из сферических сростков размером до 120 мкм, представляющих собой беспорядочные пластинки размером по базису до 12 мкм. После термообработки гидроокисей с добавкой 1% AlF<sub>3</sub> при 1000—1050° С сохраняется сферическая форма Al(OH)<sub>3</sub>, представленная перекристаллизованным равномерно-зернистым сростком размером до 80 мкм из беспорядочно ориентированных кристаллов 1—2 мкм. При термообработке этого же гидрата глинозема с добавкой до 1% AlF<sub>3</sub> при 1300° С образуются сростки равномерно-зернистой формы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером до 100 мкм, состоящие из изометричных, коротко призматических кристаллов размером 4—20 мкм в поперечнике.

Аналогично исследовали влияние введения в гидроокись алюминия минерализующих добавок NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>Cl, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> на температуру фазовых превращений глинозема, степень сферидизации и кристаллизации, удельную поверхность порошков



Преобразование  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  без добавки (а) и с добавкой 1%  $\text{AlF}_3$  (б).  
1 —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (108). 2 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (440).

при измельчении, уплотнение при прессовании и спекании (табл. 1). При введении минерализующих добавок в гидроксид алюминия и обжиге, проведенном в узком температурном интервале до начальной стадии кристаллизации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , можно получать активно спекающийся глинозем. Применение такого глинозема позволяет упростить технологию плотной корундовой керамики. Изготовление его легко вписывается в технологию на глиноземных заводах. На Днепровском алюминиевом заводе в течение 1973—1975 гг. выпущены крупные промышленные партии активно спекающегося глинозема. На Подольском заводе огнеупорных изделий внедрена технология получения плотной корундовой керамики по упрощенной технологии.

Циркониевая керамика. Двоокись циркония — исходный продукт для получения циркониевой керамики — подобно окислам некоторых металлов IV группы периодической системы Менделеева ( $\text{Si}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ) обладает полиморфизмом, который в значительной степени затрудняет ее практическое применение; полиморфные превращения, сопровождающиеся изменениями объема, приводят к разрушению изделий.

Для предотвращения объемных инверсий двоокись циркония стабилизируют переводом ее в устойчивую, тетрагональную или кубическую модификацию путем введения добавок структурно близких к ней окислов, образующих твердые растворы устойчивой кубической формы с решеткой типа флюорита. В качестве стабилизаторов используют ряд окислов:  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ThO}$ ,  $\text{Se}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Uv}_2\text{O}_3$  и др., которые образуют с  $\text{ZrO}_2$  твердые растворы.

Применяемые методы стабилизации двооксици циркония (предварительное тонкое измельчение, химическое обогащение, смешивание со стабилизирующими добавками, брикетирование и высокотемпературный обжиг брикета при температурах, превы-

Таблица 1

Влияние способов получения на фазовый состав, структуру глинозема и плотность корундовой керамики

Технологические операции, свойства материала	Исходные материалы			
	Гидрат глинозема	Гидрат глинозема + 1% $\text{AlF}_3$	Гидрат глинозема + 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	Гидрат глинозема + 1% $\text{NH}_4\text{F}$
Получение глинозема	1150—1200 $\gamma$ -глинозем 30—160 0 1500	1250—1300 90% $\alpha$ -глинозема 60—100 4—20	1000—1050 90% $\alpha$ -глинозема 52—80 1—2	1000—1050 90% $\alpha$ -глинозема 20—50 0,1—0,5
Термическая обработка, измельчение	1,1—1,2 1,95	0,8—0,9 1,90	1,2—1,3 2,05	1,6—1,7 2,15
Прессование при удельном давлении 600 кг/см <sup>2</sup>	10,2—15,4 16,5—16,7	14,8—15,2 3,4—3,5	14,5—14,7 15,5—15,7	14,5—14,7 14,9—15,1
Обжиг **	3,5—3,6 3,3—3,9	3,4—3,5 3,7—3,75	3,65—3,70 3,8—3,9	3,8—3,9 3,90—3,95
Температура термобработки гидрата, °C	1200—1225	1200—1250	1000—1050	1000—1050
Фазовый состав	Гидрат глинозема + 1% $\text{H}_2\text{BO}_3$	Гидрат глинозема + 1% $\text{H}_2\text{BO}_3$	Гидрат глинозема + 1% $\text{H}_2\text{BO}_3$	Гидрат глинозема + 1% $\text{H}_2\text{BO}_3$
Форма и размеры агрегатов, кристаллов, мкм*	1200—1225	1200—1250	1000—1050	1000—1050
Температура термобработки материала, °C	1200—1225	1200—1250	1000—1050	1000—1050
Удельная поверхность после вибропомола в течение 1 ч, м <sup>2</sup> /г	95% $\alpha$ -глинозема 20—40 2—4	90% $\alpha$ -глинозема 20—50 0,1—0,5	90% $\alpha$ -глинозема 20—50 0,1—0,5	90% $\alpha$ -глинозема 20—40 2—4
Кажущаяся плотность сырья, г/см <sup>3</sup>	0,9—1,1	1,6—1,7	1,6—1,7	1,6—1,7
Линейная усадка, %	1,90	2,15	2,15	2,15
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	15,2—15,4 16,5—16,7 3,45—3,55 3,75—3,80	14,5—14,7 14,9—15,1 3,8—3,9 3,90—3,95	14,5—14,7 14,9—15,1 3,8—3,9 3,90—3,95	14,5—14,7 14,9—15,1 3,8—3,9 3,90—3,95

Без термообработки

\* В числителе — сферидиты, в знаменателе — пластинчатый кристалл.  
\*\* В числителе — при 1600°C, в знаменателе — при 1700°C.



Таблица 2

Свойства образцов циркониевой керамики, полученной по двум

Исходный материал	Способы подготовки оксида	Температура, °C		А**	Б
		Стабилизирующего обжига	Обжига керамики		
Моноклинная двуокись циркония	Механическое смешивание***	1700	1700	0	5,46
		1700	1700	0,5	5,48
		1700	1700	2,9	5,02
		1700	1700	0,3	5,35
Гидроокись циркония	Соосаждение	800	1600	0*	5,49
		1000	1600	0*	5,37

\*\*\* Процесс осуществлен соответственно для I—IV партии.

\*\* А — открытая пористость, %; Б — кажущаяся плотность, г/см<sup>3</sup>; В — удельное• Вакуумплотные образцы при 10<sup>-2</sup> мм.рт.ст.

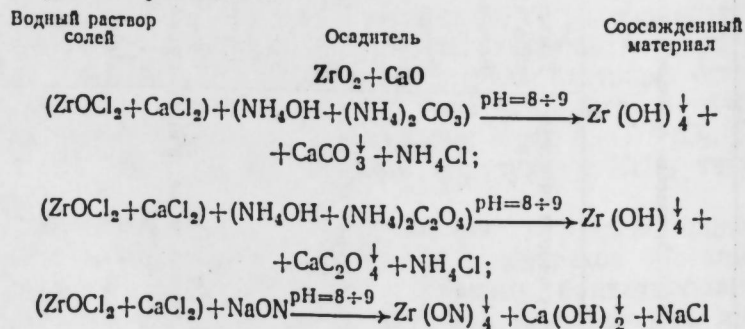
шающих 1700°С, и затем вновь тонкое измельчение и химическое обогащение) резко усложняют технологический процесс.

Непостоянство свойств исходной моноклинной двуокиси циркония и недостаточная гомогенизация при смешивании порошковых материалов и сложность технологии стабилизации не обеспечивают постоянство свойств керамики (табл. 2, I—IV партии моноклинной ZrO<sub>2</sub>), изготавливаемой по традиционной технологии.

Разработаны [5] способы получения твердых растворов заданного состава из смеси растворов солей циркония и стабилизаторов с последующим их совместным осаждением в виде смеси гидроокислов и солей и сокристаллизацией этой смеси при термической обработке.

При соосаждении гидроокисей циркония и кальция, гидрат окиси кальция осаждается неполностью. Нами разработан способ [6, 7], при котором полное осаждение гидроокиси циркония производят аммиаком или гидроокисью натрия, а окислов кальция — щавелевокислым или углекислым аммиаком.

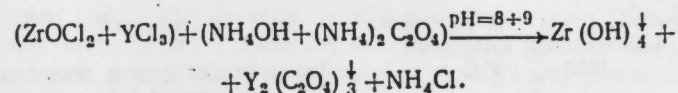
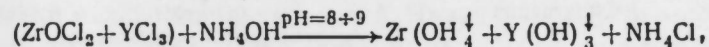
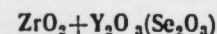
В качестве исходной растворимой соли циркония использовали хлорокись. Совместное осаждение гидроокислов проводили по следующему реакциям:



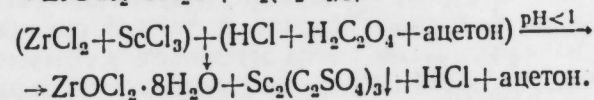
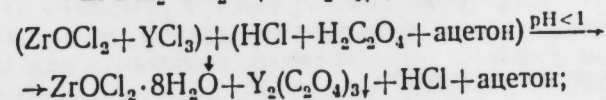
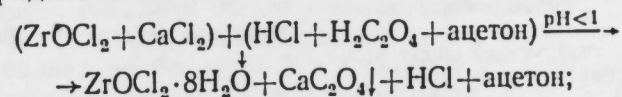
технологическим схемам

В	А	Б	В	А	Б	В
0,13 CaO	0,9 ZrO <sub>2</sub> + 0,1 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,9 ZrO <sub>2</sub> + 0,1 Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
16,8—19,7	0,9	5,32	10,3—12,7	—	—	—
22,3—26,5	0,9	5,32	10,2—12,5	—	—	—
29,5—32,6	2,4	5,25	13,6—16,2	—	—	—
19,9—17,8	0,2	5,38	10,1—12,2	0,5	5,45	4,2—4,8
15,6—15,9	0*	5,48	9,7—10,0	0*	5,50	4,0—4,2
16,2—16,6	0*	5,56	9,2—9,4	0*	5,53	4,0—4,2

сопротивление при 1000°С, Ом·см.



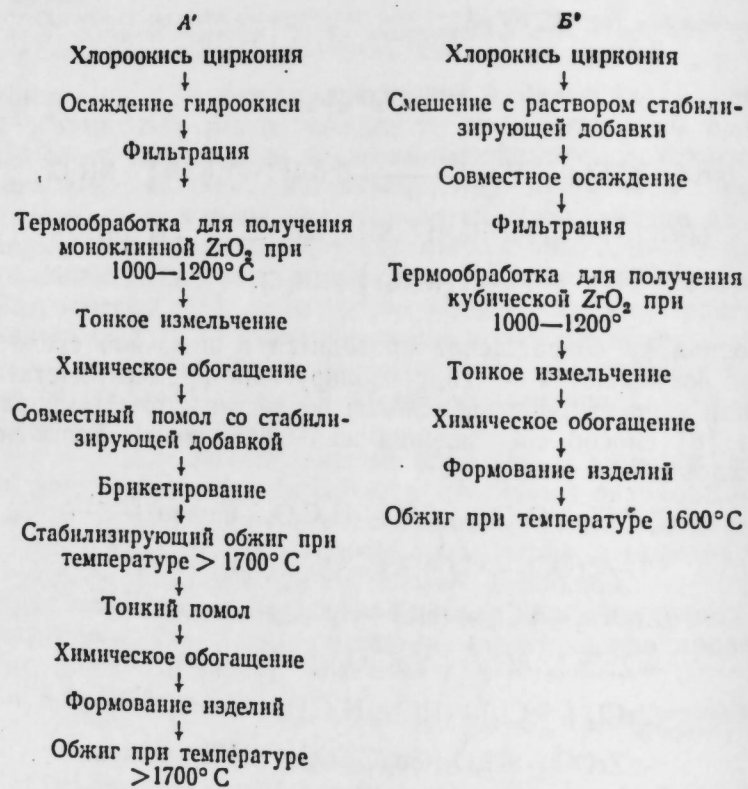
Поскольку соосаждение проводится в щелочной среде и в осадок вовлекаются все гидроизолирующие примеси, достаточно высокая степень очистки осадков не достигается. Нами разработан [8] способ соосаждения из сильно кислых растворов в виде хлоридаксалата:



Проведено сравнение качества циркониевой керамики, изготовленной по обычно принятой технологии на основе моноклинной ZrO<sub>2</sub> и из стабилизированной ZrO<sub>2</sub>, полученной методом соосаждения по 30 параллельным определениям (см. табл. 2). Керамика, полученная из стабилизированной ZrO<sub>2</sub> соосаждением из растворов солей циркония и добавок, выгодно отличается от керамики, полученной из механических смесей моноклинной

двуокиси циркония и стабилизирующих добавок I—IV партий, по газоплотности и более низким и стабильным показателям электросопротивления. Стабилизация свойств керамики, которая изготовлена из твердых растворов двуокиси циркония, полученной соосаждением — следствие избавления от факторов, влияющих на нестабильность исходной моноклинной  $ZrO_2$ , и положительного влияния гомогенизации окислов на ионномолекулярном уровне (в растворах солей).

Процесс получения стабилизированной двуокиси циркония легко вписывается в существующую на химических предприятиях технологию получения моноклинной  $ZrO_2$ . Приводим схемы технологического процесса производства изделий на основе  $ZrO_2$  по обычной технологии (А') и с осаждением со стабилизирующими добавками (Б'):



На основе проведенных исследований освоено производство двуокиси циркония, стабилизированной окислами кальция и иттрия по гидратному способу, на Донецком химико-металлургическом заводе (сумма посторонних примесей менее 0,5%, в том числе  $Fe < 0,1\%$ ) и двуокиси циркония, стабилизированной окислами кальция, иттрия и скандия по гидратному и хлоридок-

салатному способам заданной зернистости, на Уральском заводе химических реактивов (сумма посторонних примесей менее  $5-10^{-2}\%$ , в том числе  $Fe < 1-10^{-3}\%$ ). Использование стабилизированной двуокиси циркония для приготовления керамики по упрощенной технологии (см. схему) внедрено на опытном участке ВостИО и на Подольском заводе огнеупорных изделий.

Полученная по упрощенной технологии циркониевая керамика повышенной стабильности свойств создала благоприятные условия для ее использования в электрохимических ячейках для прямого преобразования химической энергии в электрическую [9], в датчиках для определения термодинамической активности кислорода [10] и в нагревательных элементах сопротивления для термических установок, работающих в окислительных средах при температурах до  $2200^\circ C$  [11].

**Периклазовая керамика.** До последнего времени основным сырьем для изготовления периклазовой керамики служили природные магнезиты с содержанием в прокаленном веществе 85—90%  $MgO$ . На основе магнезитов выпускаются сотни тысяч тонн высокоогнеупорных изделий, которые используются для футеровки сталеплавильных печей. Наличие в природных магнезитах примесей  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$  и др., которые располагаются после обжига изделий между зёрнами периклаза, снижает свойства огнеупоров и их стойкость в службе. При использовании окиси магния с низким содержанием примесей после обжига керамики образуется кристаллический сросток кристаллов периклаза, что резко повышает свойства огнеупорных изделий. Так, срок службы огнеупоров в футеровках сталеплавильных печей, изготовленных из 97—98%  $MgO$ , увеличивается в 1,5—2 раза.

В ряде стран (США, Англия, Япония и др.) окись магния для огнеупоров получают методами химической переработки морской воды, при этом объем производства достигает миллионов тонн. Если учесть, что содержание окиси магния в морской воде составляет не более 2—3 г/л, а в природных магнезитах 40—45%, то очевидно, что для условий нашей страны, обладающей значительными запасами магнезитов, чистые магнезиальные материалы для огнеупоров целесообразно получать обогащением природных магнезитов. Вследствие того, что некоторые примеси изоморфно входят в кристаллы природных магнезитов, разрабатываемые в настоящее время механические методы обогащения позволяют получать концентрат, содержащий не более 95%  $MgO$ . Поэтому получение окиси магния более высокой степени чистоты возможно лишь химическими методами. В ВостИО рассмотрены способы химического обогащения магнезитов: солянокислый с гидролизом хлористого магния, бикарбонатный и аммонийный — и совместно с УНИХИМом и Уралмеханобром проведены исследования солянокислого способа обогащения магнезита, как наиболее перспективного [12].

В ВостИО совместно с УНИХИМом закончено проектирова-

ние опытно-промышленной установки обогащения магнезита рассматриваемым методом [12] (производительность 500 т/год). Строительство ее намечено на заводе «Магнезит». Это позволит определить практически технико-экономические показатели процесса и всесторонне испытать технологические и эксплуатационные свойства чистой окиси магния, что необходимо для решения вопроса обогащения магнезита в крупных промышленных масштабах.

С повышением степени чистоты исходной окиси магния усложнится процесс спекания периклазовой керамики. Однако, как показано в работах [13, 14, 15], при термообработке карбоната или гидрата магния при 900—1000°С получается окись магния, характеризующаяся минимальным размером кристаллов и наибольшей дефективностью структуры. Такая окись наиболее активна к спеканию, и для получения плотноспеченной периклазовой керамики достаточна температура обжига 1600°С.

При использовании порошков окиси магния, обожженных при более высокой температуре (1100°С) для завершения процесса спекания требуется температура 1700°С, а с повышением температуры предварительного обжига выше 1200°С; температура 1700°С уже недостаточна для получения плотноспеченной керамики.

**Шпинельная керамика.** Плотноспеченная керамика на основе алюмомагнезиальной шпинели характеризуется высокой огнеупорностью и значительной химической инертностью. Однако сложность технологии такой керамики резко ограничивает ее производство и применение.

Получение шпинели обычными приемами связано с необходимостью предварительного тонкого измельчения окислов, их смешивания и брикетирования, обжига при 1600°С и выше (или даже плавления), последующего тонкого измельчения синтезированных материалов для изготовления керамики.

Исследовали возможность снижения температуры синтеза шпинели путем использования исходных окислов, находящихся в начальной стадии формирования структуры и обладающих значительными дефектами кристаллической решетки с применением химических методов их гомогенизации [16, 17]. Для этого использовали следующие приемы:

1) соосаждение реагентов из растворов солей в виде малорастворимых соединений;

2) синтез, при котором отдельные компоненты образуют низкотемпературные эвтектики (табл. 3). Наибольший интерес для промышленного получения шпинели представляют варианты 1 и 4. Из шпинели, стабилизированной по этим вариантам, после обжига при 1100°С были изготовлены изделия обычными методами: тонким измельчением, водной отливкой, обжигом при 1650—1700°С. Усадка составила 17—19%. Изделия характеризовались плотностью, равной 98% от теоретической.

При использовании материалов, синтезированных при более высоких температурах и характеризующихся более высокой степенью кристаллизации (даже при температуре обжига 1800—1850°С) столь плотную керамику получить не удавалось.

## Выводы

1. Проведенные исследования в пограничных областях химической технологии получения окислов и окисной керамики позволили разработать научные основы получения окислов в процессе обработки минерального сырья заданного фазового состава, высокой гомогенности в активном к спеканию состоянии.

2. Отличительная особенность процесса — проведение гомогенизации окислов на мономолекулярном уровне и регулирование активности к спеканию степенью кристаллизации при соответствующей температуре термообработки.

3. Применение активных к спеканию исходных окислов и их композиций высокой гомогенности позволило резко упростить технологический процесс получения керамики и повысить ее качество. Это открыло широкую перспективу развития производства керамики и ее использования в новых областях техники и интенсификации существующих технологических процессов в промышленности.

4. Новое научное направление «Химия твердого тела» будет способствовать ликвидации искусственного барьера между химической технологией окислов и окисной керамики, что является эффективным средством для повышения качества изделий и снижения ее стоимости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, Ю. М. Галкин, Г. С. Матвейчук. Тезисы докладов на Всесоюзном совещании по химической технологии и применению циркония и гатния и их соединений в различных областях техники. М., 1971, с. 105 (Гиредмет).
2. Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, Ю. М. Галкин, Г. С. Матвейчук, Н. М. Пермикина, Ю. М. Полежаев. Тезисы доклада XIII научной сессии по огнеупорам, тугоплавким металлам и покрытиям. Свердловск, 1972, с. 14 (УНЦ АН СССР).
3. Ю. Д. Третьяков. Химия и жизнь, 1975, 4, 51.
4. Д. С. Рутман, Н. М. Пермикина, Л. С. Жолобова, Т. Н. Кудрявцева, А. В. Мытников, Н. М. Андреев. Огнеупоры, 1975, 9, 45.
5. Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, Ю. М. Галкин, Г. С. Матвейчук. Труды ВостЮ, 1972, вып. 13, с. 85.
6. Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, Ю. М. Галкин, Г. С. Матвейчук. Докл. АН СССР, 1971, 199, 6, 1367.
7. Д. С. Рутман, Ю. М. Полежаев, Ю. С. Торопов, Ю. М. Галкин. Способ получения стабилизированной двуокиси циркония. Авт. свид. № 386846. Бюллетень изобрет., 1973, 27, 52.
8. Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, Ю. М. Полежаев, Г. С. Матвейчук, Ю. М. Галкин. Тезисы доклада V Всесоюзного совещания по фи-

зической химии и электрохимии расплавленных солей, оксидных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1973, с. 152 (УНЦ АН СССР).

9. Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пайтль, Б. В. Кузьмин, Б. Г. Антонов, А. И. Потапов, В. Г. Ночевичев, В. Г. Кузнецов. Труды ВостЮ, 1974, вып. 15, с. 114.

10. Д. С. Рутман, Г. А. Таксис, А. Ф. Маурин, Ю. С. Торопов. Огнеупоры, 1971, 1, 36; 8, 41.

11. К. К. Стрелов, Ю. М. Галкин, Т. С. Игнатова, Л. В. Узберг, В. Л. Закутинский, Н. М. Сорокина, И. И. Калининско. Тезисы докладов на Всесоюзном совещании по химии твердого тела, ч. III. Свердловск—Первоуральск, 1975, с. 110.

12. А. С. Бережной, В. М. Цингина. Сборник материалов по вопросам огнеупорной промышленности, вып. 2. М., Металлургиздат, 1940, с. 38.

13. Д. С. Рутман, И. Л. Щетникова, А. А. Тарасова, М. Т. Третьникова. Огнеупоры, 1973, 7, 28.

14. Д. С. Рутман, Ю. М. Галкин, Г. С. Матвейчук, Ю. С. Торопов, Ю. М. Полежаев. Докл. АН СССР, 1975, 221, 2, 405.

15. Ю. М. Галкин, Д. С. Рутман, Г. С. Матвейчук, Ю. С. Торопов, Ю. М. Полежаев. Шихта для получения шпинели. Авт. свид. № 449021. Бюллетень изобрет., 1974, 41, 42.

*Н. А. ВАТОЛИН*

### ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ШПИНЕЛЕЙ И ШЛАКОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ОКИСЛЕНИЯ

Урал — основной поставщик феррованадия. Ванадий — сопутствующий элемент в железных рудах некоторых уральских месторождений, в частности в Качканарских рудах.

Уральским институтам приходится много заниматься проблемой улучшения технологического процесса извлечения ванадия. В основе получения пентаоксида ванадия лежит процесс окисления составляющих ванадийсодержащего конвертерного шлака. Основной минерал, содержащий ванадий — ванадиевый шпинелид. Количество его в конвертерных шлаках колеблется в пределах 35—65%. Состав ванадиевого шпинелида довольно сложен. Он представляет собой твердый раствор замещения ряда простых шпинелей:  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  и др.

Значительный вклад в изучение состава, свойств и закономерностей окисления ванадистых систем и шлаков внесено работами С. А. Амировой с сотрудниками [1]. Исследуя трехокись ванадия, закись марганца, двойные и тройные ванадиевые шпинели составов  $\text{MnOV}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOV}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}(\text{Cr}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}(\text{V}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}(\text{V}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})_2\text{O}_3$ , ванадиевые шпинелиды, выделенные из конвертерных шлаков, они установили, что в результате окисления шпинелей разного состава образуются (в качестве конечных продуктов) ванадаты соответствующих металлов,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и фаза, представляющая собой твердый раствор замещения трехвалентными металлами железа в гематите, и представили схему окисления Fe-содержащих ванадиевых шпинелей.

Технологические вопросы, относящиеся к процессам окислительного и окислительно-натрирующего обжига ванадийсодержащих соединений рассмотрены в работах [2—6].

Несмотря на значительное количество работ по окислению соединений как в простых системах, так и в сложных, химизм и механизм окислительного и окислительно-натрирующего обжига требует дополнительных исследований. Недостаточно изучено влияние парциального давления кислорода, количества и качества щелочной добавки на кинетику и механизм процесса окисления шпинелей, а также фазовые переходы при окислении двойных и сложных шпинелей.

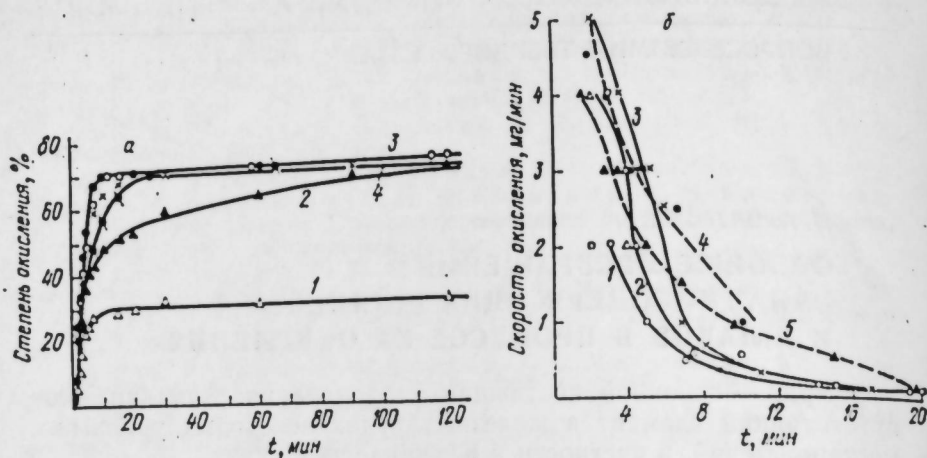


Рис. 1. Изменение степени (а) и скорости окисления (б) шпинелида сложного состава в зависимости от температуры процесса.

Состав шпинелида, вес. %:  $MnO$  10;  $FeO$  38,5;  $MgO$  1,5;  $V_2O_5$  38,0;  $Cr_2O_3$  10;  $Al_2O_3$  2,0.  
 а: 1 — 400; 2 — 500; 3 — 700; 800; 4 — 600, 900° С.  
 б: 1 — 400; 2 — 500; 3 — 600; 4 — 800; 5 — 900° С.

Несколько лабораторий института металлургии УНЦ АН СССР работают над улучшением технологии выплавки ванадиевых чугунов, получением конвертерных шлаков и над их химическим переделом. Проведено изучение кинетики и механизма окисления синтетических шпинелей и шлаков термогравиметрическим, рентгенографическим, микроскопическим методами, при помощи ИК-спектроскопии, дериватографии. Окисление проводили в атмосфере воздуха в изотермических условиях.

Поскольку изучение сложного шпинелида шлаков представляет определенные трудности, исследование механизма и кинетики окисления проводили на простейших системах с последующим их усложнением.

Изучены [7] шпинели железо- и марганцово-ванадиевая и их твердые растворы при содержании 10 вес. %  $Mn_2O_3$ , твердый раствор хромванадиевой с железованадиевой при концентрации 10 вес. %  $Cr_2O_3$ , а также шпинелид сложного состава, вес. %:  $MnO$  10;  $FeO$  38,5;  $MgO$  1,5;  $V_2O_5$  38,0;  $Cr_2O_3$  10;  $Al_2O_3$  2,0.

Для всех шпинелей повышение температуры приводит к возрастанию степени окисления. Максимальная степень и скорость окисления в основном достигнута при 700° С (рис. 1).

Окисление шпинелей начинается с максимальной скорости, что объясняется, по-видимому, образованием сразу же, на первой стадии, большого числа зародышей новой фазы. Микроскопическим методом установлено появление фазы  $R_2O_3$  в образце в первые минуты окисления (рис. 2). Эта фаза переменного состава. Она представляет собой твердый раствор замещения трехвалентного железа в гематите в основном V, Cr и Mn.

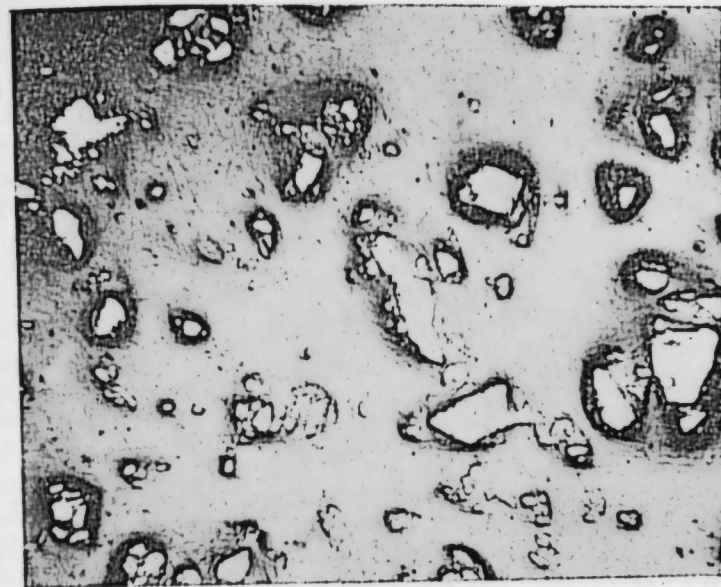


Рис. 2. Микроструктура зерен шпинелида  $FeV_2O_4$ , окисленной при 600° С в течение 1 мин.

С поверхности зерн шпинелида окружены тонкозернистыми продуктами окисления, представленными фазами  $R_2O_3$  и  $FeVO_4$ . Отраженный свет;  $\times 115$ .

Железованадиевая шпинель и ее твердый раствор с хромванадиевой шпинелью (в последней 10 вес. % окиси хрома) при окислении образуют одни и те же фазовые составляющие. После выделения фазы  $R_2O_3$ , в которой сосредотачивается весь хром, образуется ортованат железа и фаза типа  $VO_2$ .

Марганцово-ванадиевая и железомарганцово-ванадиевая шпинели проходят через выделения  $R_2O_3$  при окислении первой шпинели образуется пированадат марганца  $Mn_2V_2O_7$ , второй — пированадат марганца, содержащий железо.

Особенностью первой стадии окисления марганцово-ванадиевых шпинелей является образование окиси марганца или твердого раствора  $(Mn, Fe)_2O_3$ , которые при дальнейшем взаимодействии с  $V_2O_5$  образуют пированадат марганца (рис. 3).

И, наконец, окисление сложной шпинели, содержащей окислы железа, марганца, хрома и ванадия, проходит через образование фазы  $R_2O_3$  переменного состава твердых растворов на основе гематита с частичным замещением железа в одном случае на ванадий и хром, в другом — на марганец. Следующей стадией окисления является образование пированадата марганца, содержащего железо. Температура плавления этого соединения 920° С. В некоторых образцах обнаружен ортованадат хрома. На последней

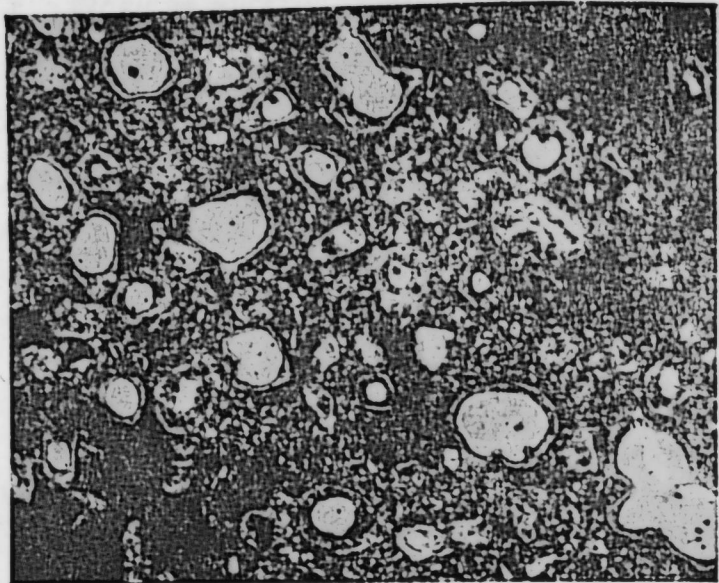


Рис. 3. Микроструктура зерен шпинели  $MnV_2O_4$ , окисленной при  $600^\circ C$  в течение 1 ч.

С поверхности зерна шпинели окружены продуктами окисления, представленными тонкозернистым проращением фаз  $R_2O_3$ , мета- и пированадата марганца. Отраженный свет;  $\times 200$ .

стадии окисления образующиеся ванадаты железа и хрома разлагаются при плавлении на составляющие их окислы, пированадат марганца взаимодействует с пентоксидом ванадия, образует метаванадат марганца и появляется фаза типа  $VO_2$ . Окись магния в количестве 1,5% и окись алюминия — 2% в сложной шпинели не влияют на процесс окисления.

При изучении влияния природы и количества щелочных добавок на степень окисления ванадита железа установлено, что наибольшее ускорение процесса вызывается солями цезия, наименьшее — солями натрия, промежуточное положение занимают соли калия и рубидия. Основное ускорение процесса происходит от малого количества добавок (0,5%). Увеличение их до 10% лишь незначительно повышает степень окисления.

Наряду с изучением фазовых превращений, происходящих в синтетически приготовленных шпинелях, исследовали шлаки, близкие по составу к производственным.

Рассмотрение исходных V-содержащих конвертерных шлаков, продуктов обжига и шламов после извлечения  $V_2O_5$  показало, что основные пути потерь V в процессе производства обусловлены:

1) образованием труднорастворимых соединений и твердых растворов  $V_2O_3$  с оксидами 3-валентных металлов ( $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ )

- 2) неполным окислением  $V^{3+}$  в  $V^{5+}$ ;
- 3) химическими и механическими потерями.

С целью определения областей образования труднорастворимых соединений исследованы системы  $Fe_2O_3-V_2O_5-Na_2O$ ,  $Cr_2O_3-V_2O_5-N_2O$  и  $CaO-V_2O_5-Na_2O$ . Установлено, что в областях диаграммы, обогащенной окисью железа до 80% и более, образуются труднорастворимые соединения с пентоксидом ванадия или ванадатом натрия. В системе с  $Cr_2O_3$  аналогичное явление не наблюдается, т. е. окись хрома не образует труднорастворимых соединений с ванадатом натрия. В системе  $CaO-NaVO_3$  каждый процент окиси кальция связывает в труднорастворимые соединения 1% окиси ванадия [8]. Таким образом, даже при полном окислении шлаков могут образовываться труднорастворимые соединения, содержащие пентоксид ванадия.

Некоторая часть ванадия теряется в результате неполного окисления шлака и наличия ванадия в виде трехвалентного окисла. Одной из причин, тормозящей окисление, может служить силикатная фаза. Экспериментально установлено, что разрушение силиката в шлаке предшествует окислению ванадийсодержащих шпинелидов. Если силикатная связка состоит из оливина, близкого по составу к фаялиту, и стекла, то в первую очередь окисляется стекло, затем фаялит, а при  $750-800^\circ$  силикат полностью разрушается.

Исследованы зависимость скорости окисления шлаков от их состава и структуры, оптимальные условия обжига и последовательность окисления его составляющих. Изменение содержания окислов железа и ванадия в шпинелиде, а также окислов кальция и магния в силикате существенно меняют вид кривых скорости окисления. В шлаках с высоким содержанием окислов железа и низким — ванадия окисление с заметной скоростью начинается уже при  $410-440^\circ C$ , но с повышением температуры ее нарастание идет неравномерно, с замедлением при ряде температур. По-видимому, окислы железа оказывают несколько замедляющее действие на скорость окисления и усложняют химизм превращения по сравнению со шлаками с низким содержанием окислов железа.

Чем больше окислов ванадия в шлаках, тем выше скорость окисления. Процесс начинается только при  $500-520^\circ C$ , т. е. на  $80-90^\circ$  выше, чем в шлаках, бедных ванадием, однако затем окисление идет интенсивно и достигает максимальной величины при температурах на  $25-50^\circ$  ниже, чем в образцах с низким содержанием ванадия.

В шлаках с повышенным содержанием окислов кальция и магния (8—10%) температура максимума скорости окисления  $890-900^\circ$ , в то время как для шлаков с обычным содержанием этих окислов (2—3%) она лежит в пределах  $770-820^\circ C$ , т. е. на  $80-100^\circ$  ниже. Объясняется это, вероятно, тем, что часть окислов магния и кальция входит в состав фаялита, повышая

температуру его разрушения, и шпинелиды, заключенные внутри его, окисляются позднее; не исключено, что некоторая часть окислов кальция и магния входит в состав шпинелида. К моменту достижения максимальной температуры обжига закись железа на 80—90% переходит в окись, а трехвалентный ванадий только на 65—70% в  $V_2O_5$  и  $V_2O_4$  [9].

На обжиг поступают затвердевшие шлаки, поэтому существенное влияние на процесс окисления оказывает их структура. При исследовании влияния режима охлаждения на структуру и интенсивность окисления V-содержащих конвертерных шлаков, установлено, что при тонком измельчении интенсивнее окисляются шлаки с крупными зернами шпинелидов. С увеличением крупности помола существенно сказывается роль силиката. Так, шлаки с силикатом, представленным стеклом (гранулированные шлаки), окисляются быстрее, чем аналогичные шлаки с кристаллическим силикатом (медленно охлажденные шлаки).

На основании проведенных экспериментов можно заключить, что определяющим фактором при окислении ванадийсодержащих конвертерных шлаков являются размер зерен шпинелидов и степень кристалличности силиката. Скорость окисления гранулированных шлаков менее зависит от измельчения по сравнению с обычными, медленно охлажденными шлаками. Наиболее благоприятной структурой для окисления следует считать шлаки с крупными кристаллами шпинелидов и силикатом, представленным в значительной мере стеклом.

Наиболее полное извлечение ванадия из конвертерных ванадийсодержащих шлаков зависит от усовершенствования существующей технологии, которая пока позволяет извлекать лишь до 80% ванадия. Лимитирующая и определяющая стадия этого процесса — окислительный обжиг при 800—900°C мелкозернистой смеси шлака с 10% сильвинита во вращающихся печах. При окислительно-натрирующем обжиге смеси шлака с натриевыми соединениями происходят реакции между твердыми фазами с участием газовой фазы. Скорость этих реакций находится в прямой зависимости от величины поверхностей соприкосновения твердых фаз и контакта между ними. Наилучшие условия для этих реакций могут быть достигнуты при смешении шлаков с натрирующими добавками, что может быть осуществлено путем введения соды и других компонентов, содержащих натрирующую добавку в конвертер при продувке в нем чугуна.

Проведены работы по изучению возможности введения различных щелочных добавок в виде окатышей, брикетов из Качканарского концентрата и соды или сильвинита, порошкообразной, твердой переплавленной, расплавленной соды, щелочного агломерата, силикатной (24%  $Na_2O$ ) глыбы, нефелина и др. [10]. В результате проведенных лабораторных и промышленных испытаний установлена возможность получения щелочного шлака, переработка которого не требует дополнительной добавки щело-

чей при обжиге. При переработке такого шлака увеличивается количество водорастворимых соединений ванадия. При оптимальных условиях ведения процесса в лабораторных условиях извлечение пентаоксида ванадия в водный раствор достигает 97%, в промышленных условиях количество водорастворимых соединений ванадия увеличивается в 1,5 раза (с 60 до 85%).

При использовании содового агломерата в качестве щелочной добавки в конвертер при продувке чугуна, получаемые шлаки на операции водного выщелачивания дают труднофильтрующиеся взвеси (тонкодисперсный водный шлам, ванадаты и силикаты), что ухудшает технологические процессы химического передела.

При использовании силикатной глыбы (24%  $Na_2O$ , 76%  $SiO_2$ ) в период продувки чугуна с содержанием 0,1—0,2% кремния получены щелочные шлаки с концентрацией 8—16%  $V_2O_5$ , 8,7—16,4%  $SiO_2$ , 1,9—4,7%  $Na_2O$ . Химическое вскрытие их по схеме окислительный обжиг — водное выщелачивание — кислотное выщелачивание позволило извлечь в водный раствор от 67 до 90% ванадия при суммарном извлечении 78—93%.

В результате применения нефелина при продувке низкокремнистого чугуна получены шлаки с концентрацией 12—26%  $V_2O_5$ , 4%  $Na_2O$ . При переработке их по вышеуказанной схеме извлекли в водные растворы до 75%  $V_2O_5$  при общем выходе 87%.

Исследования по применению природных щелочных добавок при продувке низкокремнистых чугунов продолжают и должны быть проведены в производственных условиях.

Проблема улучшения технологической схемы извлечения ванадия из конвертерного шлака многогранна, и необходимо продолжать исследования как в области кинетики и механизма различных стадий процесса, так и технологии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Амирова и др. Ж. физ. хим., 1962, 37, 6, 1325; 1963, 7, 1603; 38, 1, 108; 4, 916; 1964, 12, 2862; Изв. вуз., Хим. и хим. техн., 1965, 2, 275.
2. М. Н. Соболев. Извлечение ванадия и титана из уральских титаномагнетитов. М.—Л., ОНТИ, 1936; Получение ванадия из керченских железных руд. М.—Л., ОНТИ, 1935.
3. М. Н. Соболев, К. А. Большаков. Редкие металлы, 1933, 6, 36.
4. М. Н. Соболев, Н. С. Красильников. Там же, 1933, 6, 14.
5. Н. П. Слотвинский-Сидак. Сталь, 1960, 4, 327; 1962, 1, 9.
6. Н. П. Слотвинский-Сидак, Колпакова. Изв. вузов, Черная металлургия, 1961, 8, 37.
7. Н. А. Ватолин и др. Труды Ин-та металлургии УНЦ АН СССР, 1971, вып. 25, 124; Ж. физ. хим., 1972, 46, 1538. Кин. и кат., 1971, 12, 1052.
8. Н. Г. Молева, Ф. К. Коровяченко. Ж. неорг. хим., 1966, 10.
9. Н. Г. Молева, Н. А. Ватолин. Изв. АН СССР, Металлы, 1972, 5, 76.
10. Ю. П. Воробьев, Н. А. Ватолин, В. Г. Винокуров, П. И. Волкова, С. В. Михайликов, Г. И. Чуфаров. Бюллетень ЦНИИ ЧМ, 1967, 1, 46; Докл. АН СССР, 1968, 183, 4, 885.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие (Академик В. И. Спицын) . . . . .	3
В. А. Губанов, Э. З. Курмаев, А. К. Чирков. Применение кластерных методов молекулярных орбиталей к исследованию электронного строения ряда соединений ванадия и титана в твердом теле . . . . .	7
В. А. Цхай. Экранирование Me—Me-связей и его влияние на свойства кубических оксидов и карбидов металлов IVa, Va подгруппы и их взаимных растворов . . . . .	25
А. Н. Мень, Ю. П. Воробьев, Г. И. Чуфаров. Метод кластерных компонентов в теории растворов . . . . .	33
В. Н. Чеботин. Исследования по статистической термодинамике дефектных ионных соединений . . . . .	41
П. В. Гельд. Строение и свойства соединений переходных металлов с элементами IIIб и IVб подгрупп . . . . .	49
Г. П. Швейкин. Физико-химические свойства твердых растворов на основе фаз внедрения . . . . .	67
А. А. Фотиев. Исследования в области синтеза и оптических свойств оксидных ванадиевых соединений . . . . .	76
В. М. Жуковский. Некоторые аспекты термодинамики, кинетики и механизма процессов твердофазного синтеза молибдатов двухвалентных металлов . . . . .	89
В. Г. Бамбуров, Н. И. Игнатьева, Н. И. Лобачевская. Термодинамика образования и свойства некоторых халькогенидов редкоземельных элементов . . . . .	104
В. Ф. Балакирев, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров. Кристаллохимия и термодинамика шпинельных оксидных твердых растворов в процессах диссоциации и восстановления . . . . .	121
С. Ф. Пальгуйев. Исследования физико-химических свойств твердых оксидов при высоких температурах . . . . .	127
В. А. Рябин, Ю. К. Кисиль, Н. Ф. Селиверстов. Новые материалы для производства огнеупоров . . . . .	134
Д. С. Рутман. Химия и технология высокоогнеупорной керамики . . . . .	137
Н. А. Ватолин. Фазовые превращения ванадийсодержащих шпинелей и шлаков в процессе их окисления . . . . .	149

УДК 541/545.546.261.45

Применение кластерных методов молекулярных орбиталей к исследованию электронного строения ряда соединений ванадия и титана в твердом теле. Губанов В. А., Курмаев Э. З., Чирков А. К. «Вопросы химии твердого тела». Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

Показана возможность применения кластерных методов МО к изучению электронного строения и некоторых свойств соединений ванадия и титана. Методами МВГ с самосогласованием по зарядам и конфигурациям и ППДП с учетом взаимодействия однократно возбужденных конфигураций проведены расчеты электронной структуры кластеров ряда соединений ванадия и титана. Результаты расчетов сопоставлены с полученными рентгеновскими эмиссионными, рентгено-электронными и оптическими спектрами. Обсуждены эффекты химического связывания, рассчитаны эффективные заряды и определены электронные конфигурации атомов металла в исследованных соединениях. Изучена роль металл—металл и металл—неметалл взаимодействий в химическом связывании.

Таблиц 5. Иллюстраций 3. Библиогр. 13 назв.

УДК 541/545.546.261.45

Экранирование Me—Me-связей и его влияние на свойства кубических оксидов и карбидов металлов IVa, Va подгруппы и их взаимных растворов. Цхай В. А. «Вопросы химии твердого тела». Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

Рассмотрены особенности электронной структуры кубических карбидов и оксидов переходных металлов IVa и Va подгрупп, позволяющие ввести для них общую электронно-валентную модель при статистико-термодинамическом рассмотрении (расчете) и понятие об экранировании Me—Me-связей. Проведен обзор результатов статистических расчетов распределения атомов и вакансий для перечисленных фаз переменного состава. Полученные данные поясняют основные физико-химические (структурные, фазовые, термодинамические, магнитные и др.) свойства этих соединений.

Иллюстраций 1. Библиогр. 23 назв.

УДК 541.165

Метод кластерных компонентов в теории растворов. Мень А. Н., Воробьев Ю. П., Чуфаров Г. И. «Вопросы химии твердого тела». Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

Дан обзор работ, в которых рассматривается метод кластерных компонентов, используемый для описания концентрационной зависимости различных физических и физико-химических свойств твердых растворов и расплавов. Приведены сводные таблицы, в которых указаны системы и свойства, обсуждаемые в рамках метода кластерных компонентов.

Таблиц 3. Библиогр. 29 назв.

УДК 541.121:536.7

Исследования по статистической термодинамике дефектных ионных соединений. Чеботин В. Н. «Вопросы химии твердого тела». Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

Проведен обзор результатов исследований по развитию статистической термодинамики дефектных ионных соединений



и применению ее к явлениям переноса. Приведены выражения для химических потенциалов компонентов смешанных ионных кристаллов и концентраций носителей в нестехиометрических ионных соединениях. Рассмотрен эффект Киркендалля при взаимной диффузии в ионных кристаллах. Приведено выражение для коэффициента Зеебека в твердом окисном электролите. Изучено строение двойного слоя на поверхности ионного кристалла.

Таблиц 2. Библиогр. 13 назв.

УДК 546.03.

Строение и свойства соединений переходных металлов с элементами IIIБ и IVБ подгрупп. Гельд П. В. «Вопросы химии твердого тела». Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

Изучены основные структурные, упругие, теплофизические, электрические, магнитные и другие характеристики интерметаллических соединений переходных металлов в широком интервале температур (4,2—2500° К). Особое внимание уделено исследованию физических свойств монокристаллов, а также их особенностям вблизи критических точек.

Иллюстраций 14.

УДК 546.03

Физико-химические свойства твердых растворов на основе фаз внедрения. Швейкин Г. П. «Вопросы химии твердого тела». Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

Проведен обзор представлений о природе твердых растворов. Рассмотрены эмпирический подход и подход, связанный с приближенными квантовомеханическими расчетами электронного спектра кристалла. Показан ряд особенностей твердых растворов на примере соединений переходных металлов с металлоидами.

Таблиц 1. Иллюстраций 5. Библиогр. 19 назв.

УДК 546.881.43

Исследования в области синтеза и оптических свойств оксидных ванадиевых соединений. Фотиев А. А. «Вопросы химии твердого тела». Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

Приведены результаты изучения фазового состава простых и сложных оксидных ванадиевых систем. Сделан анализ условий взаимодействия пентаоксида ванадия с солями щелочных и щелочно-земельных металлов. Показан ионно-диффузионный характер этого взаимодействия. Представлены схемы образования сложных ванадатов элементов I—III групп и твердых растворов ортованадатов элементов III группы. Изучены люминесцентные свойства индивидуальных фаз ванадиевых соединений.

Иллюстраций 2. Библиогр. 3 назв.

УДК 541.124.16

Некоторые аспекты термодинамики, кинетики и механизма процессов твердофазного синтеза молибдатов двухвалентных металлов. Жуковский В. М. «Вопросы химии твердого тела». Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

На примере молибдатов двухвалентных металлов рассмотрены некоторые основные принципы исследования термо-

динамики; кинетики и механизма процессов твердофазного синтеза оксидных фаз сложного состава. Основное внимание уделено проблемам построения фазовых диаграмм систем  $\text{MoO}_3$ — $\text{MoO}$ , установления лимитирующих стадий твердофазных взаимодействий и раскрытия атомных механизмов реакционной диффузии.

Таблиц 2. Библиогр. 37 назв.

УДК 546.41'661'21'221

Термодинамика образования и свойства некоторых халькогенидов редкоземельных элементов. Бамбуров В. Г., Игнатьева Н. И., Лобачевская Н. И. «Вопросы химии твердого тела». Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

Проведен термодинамический анализ процессов образования халькогенидов р.з.э. и на его основе определены границы термодинамической устойчивости низших степеней окисления европия и иттербия в соединениях и фазах переменного состава. На примере синтеза и исследования свойств твердых растворов в системах  $\text{EuO}$ — $\text{CaO}$  и  $\text{EuO}$ — $\text{CaS}$  рассмотрено влияние энергии кристаллического поля на обменные параметры и намечены дальнейшие пути рационального изменения характеристик магнитных полупроводников.

Таблиц 3. Иллюстраций 12. Библиогр. 71 назв.

УДК 541.8—16:548.31+536.777

Кристаллохимия и термодинамика шпинельных оксидных твердых растворов в процессах диссоциации и восстановления. Балакирев В. Ф., Мень А. Н., Чуфаров Г. И. «Вопросы химии твердого тела». Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

Исследован ряд сложных оксидных твердых растворов шпинельного типа. На основании анализа результатов экспериментальных исследований предложена единая классификация фазовых равновесий в системах. Даны варианты статистически-термодинамического метода, позволяющие учитывать не только состав твердой фазы, но и ее реальную структуру—валентное состояние катионов и их распределение по узлам кристаллической решетки.

Библиогр. 23 назв.

УДК 546.03

Исследования физико-химических свойств твердых оксидов при высоких температурах. Пальгуев С. Ф. «Вопросы химии твердого тела». Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

Изложены результаты исследования физико-химических свойств оксидных систем с предполагаемым кислородно-ионным характером электропроводности, а также некоторых чистых оксидов при высоких температурах.

Библиогр. 47 назв.

УДК 546.03

Новые материалы для производства огнеупоров. Рябин В. А., Кисиль Ю. К., Селиверстов Н. Ф. «Вопросы химии твердого тела». Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

Описаны результаты проведенных физико-химических и технологических исследований с целью разработки способов

производства технически чистых огнеупорных материалов, содержащих магний, хром, алюминий.  
Иллюстраций 1. Библиогр. 2 назв.

УДК 546.03

Химия и технология высокоогнеупорной окисной керамики.  
Рутман Д. С. «Вопросы химии твердого тела». Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

Проведены исследования в пограничных областях химической технологии получения окислов и окисной керамики. Разработаны научные основы получения окислов в процессе обработки минерального сырья заданного фазового состава, высокой гомогенности в активном к спеканию состоянии.

Таблиц 3. Библиогр. 17 назв.

УДК 546.03

Фазовые превращения ванадийсодержащих шпинелей и шлаков в процессе их окисления. Ватолин Н. А. «Вопросы химии твердого тела». Свердловск, 1978 (УНЦ АН СССР).

Проведен обзор исследований по проблеме улучшения технологического процесса извлечения ванадия. В частности, рассмотрены исследования в области кинетики и механизма окисления синтетических шпинелей и шлаков различными физико-химическими методами.

Иллюстраций 3. Библиогр. 10 назв.

#### ВОПРОСЫ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Труды Института химии  
УНЦ АН СССР, вып. 36.

*Утверждено к печати  
Редакционно-издательским советом  
Уральского научного центра АН СССР*

Редактор Л. И. Петаско  
Обложка художника М. Н. Гарипова  
Техн. редактор Н. Р. Рабинович  
Корректоры Н. М. Мигачева, О. П. Естишина

РИСО УНЦ № 848—9(78). Сдано в набор 6/1 1978 г.  
Подписано к печати 31/VII 1978 г. ИС 19152. Формат  
60×90<sup>1/2</sup>. Усл.-печ. л. 10. Уч.-изд. л. 10,5. Бумага типо-  
графская № 1. Тираж 1000. Заказ 35. Цена 1 р. 05 к.

РИСО УНЦ АН СССР, Свердловск, ГСП-169,  
Первомайская, 91.

Типография изд-ва «Уральский рабочий», г. Свердловск,  
пр. Ленина, 49.

1 р. 05 к.

28-36

