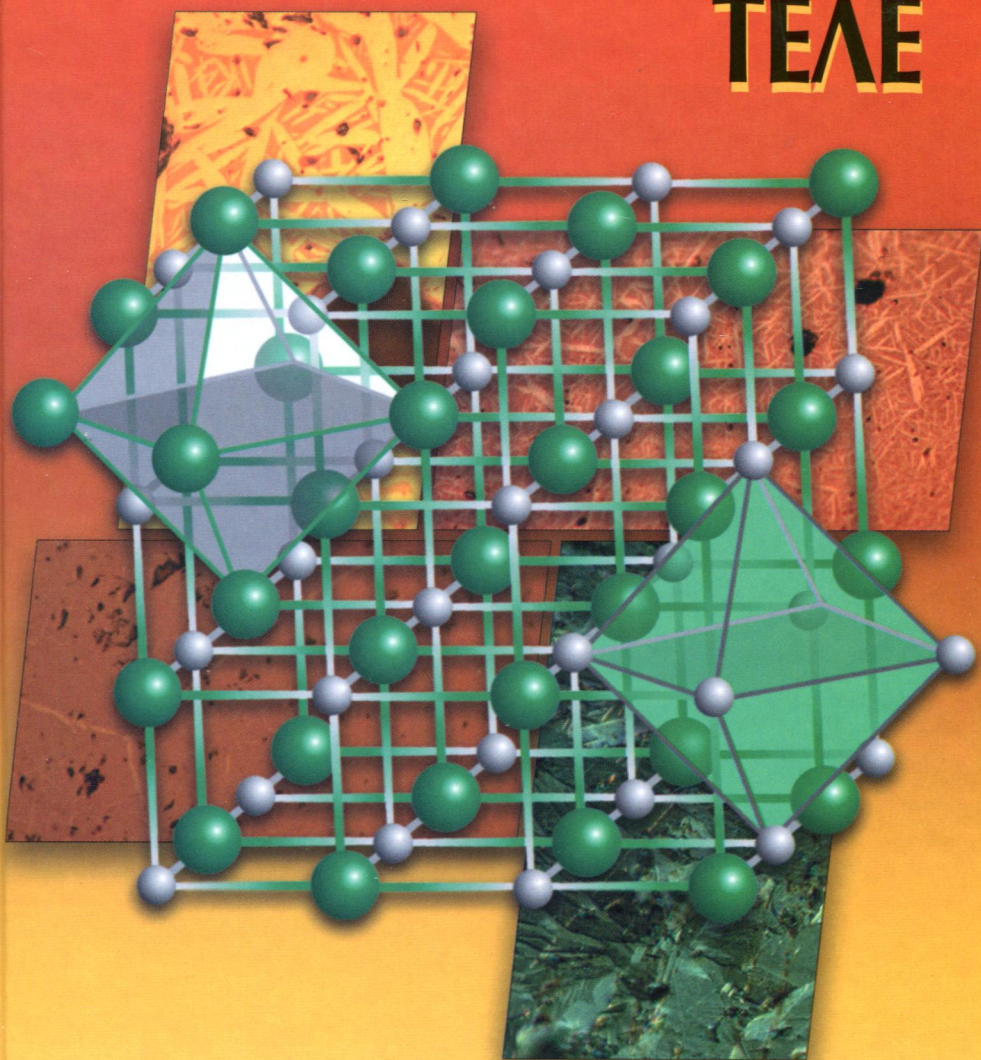


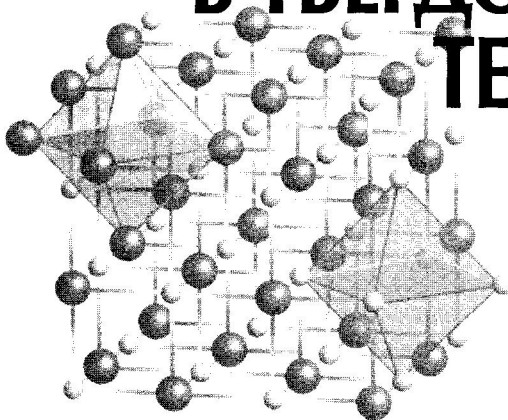
А. А. РЕМПЕЛЬ
А. И. ГУСЕВ

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ



А. А. РЕМПЕЛЬ
А. И. ГУСЕВ

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2018

УДК 536.42; 584.4;
548.7
ББК 22.37
Р 38



Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований по проекту 17-13-00070,
не подлежит продаже

Ремпель А.А., Гусев А.И. **Нестехиометрия в твердом теле.** —
М.: ФИЗМАТЛИТ, 2018. — 640 с. + 24 с. вклейки. — ISBN 978-5-9221-1765-4.

Основное содержание книги связано со всесторонним обсуждением явлений *нестехиометрии, беспорядка и порядка в твердом теле. Нестехиометрия, обусловленная наличием структурных вакансий, широко распространена в твердофазных соединениях и создает предпосылки для неупорядоченного или упорядоченного распределения атомов и вакансий. Упорядочение и разупорядочение возможны в любых системах с замещением. К ним относятся рассматриваемые в книге нестехиометрические соединения (карбиды, нитриды, оксиды, сульфиды, родственные им тройные соединения внедрения), металлические сплавы и твердые растворы замещения.*

Приведен обширный экспериментальный материал по структуре неупорядоченной и упорядоченных фаз нестехиометрических соединений, соотношению между ближним и дальним порядком в нестехиометрических соединениях. Подробно рассмотрены результаты симметричного анализа превращений беспорядок–порядок.

Монография рассчитана на специалистов в области теории фазовых превращений в твердом теле, физики и химии твердого тела и теоретического материаловедения.

ISBN 978-5-9221-1765-4

© ФИЗМАТЛИТ, 2018

© А. А. Ремпель, А. И. Гусев, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Список основных обозначений	11
Глава 1. Дефекты и нестехиометрия	14
Литература к главе 1	23
Глава 2. Симметрия кристаллов	27
2.1. Точечные и пространственные группы	27
2.2. Обратная решетка и волновые векторы	41
2.3. Элементы теории дифракции и влияние упорядочения	52
Литература к главе 2	66
Глава 3. Нестехиометрические соединения от карбидов до сульфидов	68
3.1. Методы синтеза и степень гомогенности	70
3.1.1. Основные методы синтеза	70
3.1.2. Степень гомогенности нестехиометрических соединений	74
3.2. Кристаллическая структура и области гомогенности	81
3.2.1. Ячеистый беспорядок в нестехиометрических соединениях	84
3.2.2. Структура и области гомогенности	87
3.3. Химическая связь в нестехиометрических соединениях	103
3.4. Границы структурной устойчивости	124
3.5. Упорядочение в сильно нестехиометрических соединениях	133
3.6. Кристаллические структуры упорядоченных нестехиометрических карбидов	135
3.6.1. Упорядочение в нестехиометрических карбидах ванадия	144
3.6.2. Упорядочение в нестехиометрических карбидах ниобия и тантала	156
3.6.3. Упорядочение низшего карбида вольфрама β -W ₂ C _y	173
3.7. Упорядоченные фазы нестехиометрических нитридов и оксидов	182
3.7.1. Упорядоченная фаза Ti ₅ □O ₅ с вакансиями в двух подрешетках	189
3.7.2. Визуализация структурных вакансий и вакансионные каналы в Ti ₅ O ₅	201
3.7.3. Двойникование в фазе Ti ₅ O ₅ и идентификация отражений на картине электронной дифракции	211

3.7.4. Упорядочение в монооксиде VO_y и субоксиде ванадия $V(O)$	222
3.8. Упорядочение твердых растворов нестехиометрических соединений	248
3.9. Нестехиометрия и структура полупроводниковых нанокристаллических сульфидов	251
3.9.1. Непериодичность в сульфидных наночастицах с плотноупакованными структурами	252
3.9.2. Особенности нестехиометрии и структуры нанокристаллического сульфида свинца	268
3.9.3. Нестехиометрия в сульфиде серебра	276
Литература к главе 3	282
Глава 4. Ближний порядок	308
4.1. Параметры ближнего порядка и корреляции	308
4.2. Вероятности многочастичных фигур с учетом корреляций	312
4.2.1. Моделирование атомно-вакансионного упорядочения в карбиде титана	313
4.2.2. Возможность аналитического учета парных корреляций в вероятностях фигур	319
4.2.3. Соотношение между двойными и тройными корреляциями в твердом растворе с плоской гексагональной решеткой	335
4.2.4. Моделирование ближнего порядка в неметаллической под решетке нестехиометрического сульфида свинца PbS	340
4.3. Влияние ближнего порядка на интенсивность диффузного рассеяния	357
4.4. Кластерная модель ближнего порядка замещения и диффузное рассеяние	362
4.4.1. Кластерная модель ближнего порядка	362
4.4.2. Контуры диффузной интенсивности	367
4.4.3. Электронная дифракция и диффузное рассеяние в соединениях с ближним порядком	374
4.5. Ядерный магнитный резонанс сильно нестехиометрических соединений	390
4.5.1. ЯМР-исследования ближнего порядка	391
4.5.2. ЯМР и ближний порядок в нестехиометрическом карбиде ниобия	398
4.6. Диффузное рассеяние нейтронов и электронов	408
4.7. Исследование ближнего порядка методом магнитной восприимчивости	416
4.8. Ближний порядок в карбидных твердых растворах	421
4.9. Локальные смещения атомов	422
4.9.1. Методы определения смещений	424
4.9.2. Смещения атомов в неупорядоченных карбидах и нитридах	427

4.9.3. Статические смещения атомов вблизи структурной вакансии	438
Литература к главе 4	448
Глава 5. Дальний порядок	461
5.1. Параметры дальнего порядка	462
5.2. Канал перехода беспорядок–порядок	468
5.3. Канал перехода и интенсивности дифракционных отражений	476
5.4. Сверхструктуры сильно нестехиометрических кубических соединений с вакансиями в одной подрешетке	483
5.4.1. Сверхструктуры типа M_2X и инверсная сверхструктура MX_2	483
5.4.2. Последовательность образования сверхструктур M_2X	499
5.4.3. Сверхструктуры типа M_3X_2	503
5.4.4. Последовательность образования сверхструктур M_3X_2	513
5.4.5. Сверхструктуры типа M_4X_3	518
5.4.6. Упорядочение в тригональной фазе ζ - Ta_4C_{3-x}	523
5.4.7. Сверхструктуры типа M_6X_5	528
5.4.8. Последовательность образования сверхструктур M_6X_5	548
5.4.9. Сверхструктуры типа M_8X_7	550
5.5. Сверхструктуры низших гексагональных карбидов и нитридов M_2X_y	556
5.6. Сверхструктуры кубического монооксида титана TiO_y (Ti_xO_2) с вакансиями в двух подрешетках	570
5.6.1. Моноклинная сверхструктура Ti_5O_5	571
5.6.2. Кубическая сверхструктура Ti_5O_5	575
5.6.3. Тетрагональная сверхструктура Ti_5O_5	583
5.6.4. Орторомбическая сверхструктура Ti_5O_5	590
5.6.5. Соотношение между сверхструктурами типа Ti_5O_5	592
5.6.6. Ромбические сверхструктуры Ti_3O_2 и Ti_2O_3	594
5.6.7. Тетрагональная сверхструктура Ti_4O_5	602
5.7. Упорядочение в монооксиде ванадия VO_y и твердом растворе β - $V(O)$	604
5.7.1. Тетрагональная сверхструктура $V_{52}O_{64}$	605
5.7.2. Моноклинная сверхструктура $V_{14}O_6$	608
5.8. Род фазовых превращений беспорядок–порядок	610
5.9. Области допустимых значений параметров дальнего порядка	613
Литература к главе 5	618
Именной указатель	629
Предметный указатель	631