

В. Г. ЗУБКОВ, И. И. МАТВЕЕНКО, Л. Б. ДУБРОВСКАЯ,
Г. Д. БОГОМОЛОВ, П. В. ГЕЛЬД

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОКСИКАРБИДОВ ТИТАНА

(Представлено академиком С. В. Вонсовским 21 VII 1969)

Изоструктурные моноокись и монокарбид титана (структура типа NaCl) образуют между собой неограниченные твердые растворы, так называемые оксикарбиды, характеризующиеся значительной дефектностью как металлической, так и неметаллической подрешеток. Вопрос о топографии атомов неметаллов в структуре оксикарбидов специально никем не рассматривался. Между тем ряд экспериментальных фактов (см., например, (1)) говорит о возможном упорядочении атомов углерода и кислорода. Это делало целесообразным постановку детального изучения структуры оксикарбидов титана и ванадия.

В настоящей публикации приводятся результаты исследования оксикарбидов титана, данные о структуре оксикарбидов ванадия будут сообщены особо. В работе выполнены измерения электросопротивления серии образцов TiC_xO_y ($x + y = 1$) и нейтронографическое исследование оксикарбида $TiC_{0,44}O_{0,57}$, по составу близкого к эквиатомному ($C : O = 1 : 1$). Методика приготовления равновесных гомогенных образцов оксикарбидов титана и контроля их состава описаны в работе (2).

Измерение электросопротивления производилось при комнатной температуре на спеченных брикетах ($2 \times 3 \times 25$ мм) потенциометрическим методом с использованием прижимных

контактов. Поправки на пористость образцов вводились по формуле Оделевского (3). Изотерма электросопротивления (при $T = 298^\circ K$) представлена на рис. 1. Аналогичные по форме изотермы получены и при других температурах. Установленная концентрационная зависимость электросопротивления, как известно (4), характерна для упорядочивающихся систем и может служить косвенным указанием на атомное упорядочение в рассматриваемой системе.

Непосредственная проверка этого предположения осуществлена методом нейтронографирования оксикарбида титана $TiC_{0,44}O_{0,57}$, по составу близкого к эквиатомному ($TiC_{0,5}O_{0,5}$).

Нейтронотраграмма, представленная на рис. 2, была снята при длине волны нейтронов $\lambda 1,06 \text{ \AA}$. В спектре излучения, полученного от свинцового монохроматора, отсутствовал вклад от $\lambda/2$.

Наряду с рефлексами, разрешенными для структуры типа NaCl, на

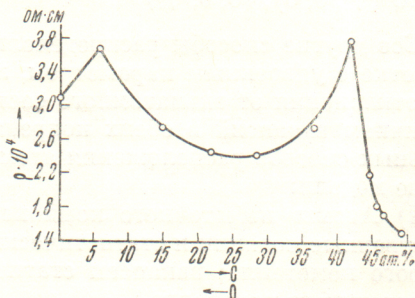


Рис. 1. Изменение электросопротивления в ряду твердых растворов $TiC_{1,0} - TiO_{1,0}$

нейтронограмме присутствуют сверхструктурные максимумы. Расшифровку их удалось произвести в индексах кубической примитивной ячейки с параметром $a = 4,280 \text{ \AA}$, о чем свидетельствует хорошее согласие между экспериментальными $d_{\text{эксп}}$ и рассчитанными $d_{\text{расч}}$ в предположении $a = 4,280 \text{ \AA}$ значениями межплоскостных расстояний (см. табл. 1).

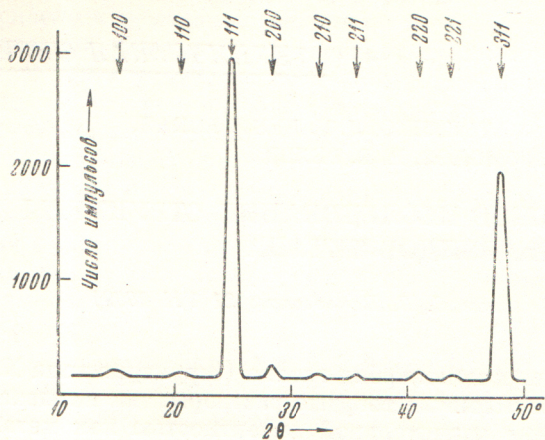
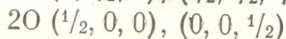
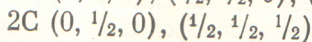
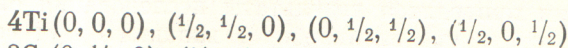


Рис. 2. Нейтронограмма оксикарида $\text{TiC}_{0,44}\text{O}_{0,57}$

Нейтронографические данные вместе с концентрационной зависимостью электросопротивления позволяют предположить упорядоченное расположение атомов углерода и кислорода в октаэдрических междоузлиях г.ц.к. упаковки титановых атомов.

Для гипотетического бездефектного оксикарида, $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ с 4 атомами титана, 2 атомами углерода и 2 атомами

кислорода в элементарной ячейке можно предложить следующую модель упорядоченного твердого раствора с расположением атомов:



Все другие способы распределения атомов приводят либо к кубической решетке с удвоенным параметром, либо к понижению симметрии. В случае же отклонения от эквиатомного состава картина должна осложняться еще наличием вакансий в обеих подрешетках. Можно предположить два предельных способа расположения атомов неметаллов в рамках предложенной выше модели:

1) Атомы избыточного компонента (С или О) полностью занимают собственные позиции и статистически располагаются в вакантных позициях второго неметалла; вакансии статистически расположены в подрешетке недостающего неметалла.

2) Все имеющиеся в неметаллической подрешетке вакансии приходятся на позиции избыточного компонента, а позиции недостающего полностью заполнены собственными атомами и атомами избыточного компонента. Для промежуточных случаев картина еще сложнее.

Поясним это на примере оксикарида $\text{TiC}_{0,44}\text{O}_{0,57}$. Числа атомов компонентов, приходящихся на элементарную ячейку ($n_{\text{Ti}} = 3,73$, $n_{\text{C}} = 1,61$, $n_{\text{O}} = 2,16$), рассчитаны из пикнометрической плотности образца $\rho = 4,89 \text{ г/см}^3$ *

При первом предположении 0,16 атома кислорода (или 2,1 ат.%) занимают углеродные позиции, а 0,23 углеродных позиций должны оставаться вакантными, при втором 0,39 (или 5,2 ат.%) углеродных позиций заселены атомами кислорода, а 0,23 кислородных позиций остаются вакантными.

* Числа атомов в ячейке TiC_xO_y рассчитаны по формулам $n_{\text{Z}} = \rho V N / M$ и $n_{\text{Ti}} = n_{\text{Z}}$, $n_{\text{C}} = x n_{\text{Z}}$, $n_{\text{O}} = y n_{\text{Z}}$, где n_{Z} — число формульных единиц TiC_xO_y , ρ — пикнометрическая плотность, V — объем элементарной ячейки, N — число Авогадро.

В случае упорядочения структурная амплитуда оксикарида $TiC_{0,44}O_{0,57}$ имеет вид

$$F_{hkl} = c_{Ti}b_{Ti}[1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(k+l) + \cos \pi(h+l)] + (c_C b_C + c_{O'} b_{O'})[\cos \pi(h+k+l) + \cos \pi k] + c_{O''} b_{O''}[\cos \pi h + \cos \pi l],$$

где $b_{Ti} = -0,34 \cdot 10^{-12}$ см, $b_C = 0,66 \cdot 10^{-12}$ см, $b_O = 0,58 \cdot 10^{-12}$ см — амплитуды рассеяния нейтронов на ядрах Ti, C и O соответственно⁽⁵⁾; $c_{Ti} = 0,497$ и $c_C = 0,214$ — концентрации атомов Ti и C соответственно; $c_{O'} + c_{O''} = 0,289$ — концентрация атомов кислорода в углеродных ($c_{O'}$) и собственных ($c_{O''}$) позициях.

Расчет значений интенсивностей рефлексов производился для нескольких величин $0,021 \leq c_{O'} \leq 0,052$ с учетом неэквивалентности различных плоскостей (hkl) при hkl смешанной четности⁽⁶⁾. Наилучшее согласие между экспериментальными и вычисленными значениями интенсивностей получается при $c_{O'} = 0,021$, что соответствует комплектному заполнению кислородом собственных позиций и расположению 0,16 атомов кислорода в позициях атомов углерода (см. табл. 1)*.

Таблица 1

Сравнение экспериментальных и рассчитанных (в предположении упорядоченного расположения атомов неметаллов) значений межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов для оксикарида $TiC_{0,44}O_{0,5}$

hkl	Q_1 , град.	$d_{\text{эксп}}$, Å	$d_{\text{расч}}$, Å	$I_{\text{эксп}}$, %	$I_{\text{расч}}$, %
100	7,00	4,3	4,28	3,3	3,1
110	10,03	3,03	3,03	3,0	2,9
111	12,42	2,47	2,47	100	100
200	14,33	2,14	2,14	3,0	2,0
210	16,08	1,91	1,91	2,0	2,4
211	17,66	1,75	1,747	2,0	1,9
220	20,50	1,51	1,513	3,0	2,0

Таким образом, результаты нейтронографического исследования показывают, что в структуре оксикарида $TiC_{0,5}O_{0,5}$ атомы кислорода и углерода расположены упорядоченно в неметаллической подрешетке. При отклонении же состава от эквиатомного атомы избыточного компонента комплектно занимают собственные позиции и статистически — вакантные позиции недостающего компонента.

Институт химии
Уральского филиала Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
14 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. Щетников, П. В. Гельд и др., Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 2, 91 (1966). ² Л. Х. Пивоваров, Е. Я. Бржеш и др., ЖНХ, 12, 1743 (1967). ³ В. И. Оделевский, ЖТФ, 25, 667 (1956). ⁴ М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, Теория упорядочивающихся сплавов, М., 1958. ⁵ И. И. Гуревич, Л. В. Тарасов, Физика нейтронов низких энергий, «Наука», 1965. ⁶ А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, М.—Л., 1952, стр. 119.

* В таблице приведены $I_{\text{расч}}$ только для одного значения концентрации $c_{O'} = 0,021$.