

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
Ім. І.М.ФРАНЦЕВИЧА

На правах рукопису

ІВАЩЕНКО ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ

ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ КУБІЧНИХ ІДЕАЛЬНИХ І
ДЕФЕКТНИХ ФАЗ ВТІЛЕННЯ 3d-, 4d-МЕТАЛІВ

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ - 1996

110 30 255

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича НАН України

Науковий консультант: доктор фіз.-мат. наук
Даниленко В.М.

Офіційні опоненти: доктор фіз.-мат. наук
Горячев Ю.М.
доктор фіз.-мат. наук
Кучеренко Ю.Н.
доктор фіз.-мат. наук
Репецький С.П.

Провідна організація: Львівський державний університет

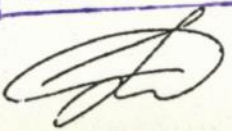
Захист відбудеться "11" Вересня 1996р. о 14 год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.88.03
в Інституті проблем матеріалознавства НАН України
(252142, м.Київ, вул. Крижанівського, 3)

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці
ІПМ НАН України.

Автореферат розіслано "7" Серпня 1996 р.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Вчений секретар
спеціалізованої ради
Д 01.88.03



В.Б.Падерно

ЛНБ України ім.В.Стефаніка
00752225 (N)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Серед різноманітних класів неорганічних сполук перспективним джерелом матеріалів з широким діапазоном технічних характеристик є фази втілення - карбіди, нітриди, окисли та гідриди перехідних металів. Більшість із них відрізняється унікальним поєднанням фізико-хімічних властивостей: висока твердість, хімічна інертність, термостійкість, радіаційна стійкість; володіють корисними електрофізичними, оптичними, каталітичними та іншими характеристиками.

Разом з тим, ідеальні бінарні фази являють достатньо обмежений спектр можливостей при виборі матеріалів, що задовольняють заданим властивостям. Одним із найбільш ефективних та широко використовуваних засобів впливу на властивості твердофазних сполук є введення вакансій, або ж заміщення в підгратках неметалу і металу.

В той же час ефективний пошук потрібних складів і композицій утруднений відсутністю загальної теорії направлено синтезу і в більшості випадків оснований на емпіричних уявленнях і схемах, що систематизують експериментальні відомості про властивості кінечних продуктів.

Обґрунтоване вирішення даної проблеми вимагає чіткого розуміння природи міжатомної взаємодії, фундаментальних електронних характеристик, а також закономірностей їх еволюції при зміні складу і структури вихідних сполук. Визначення цих параметрів є необхідним при створенні узагальнених моделей електронної структури фаз змінного складу, котрі здатні були б конкретно пояснити велику кількість експериментальних даних та виявити природу і направленість складу і структури на властивості вихідних матеріалів, що дозволило б надати пошуку нових фаз більш направлений характер. Тому зрозумілий великий інтерес до досліджень електронно-енергетичного спектру, поверхні Фермі, фононних спектрів нестехіометричних бінарних та тернарних фаз втілення. При цьому, електронні параметри кубічних

ідеальних бінарних сполук вивчені насьогодні досить повно в рамках як теоретичних зонних і кластерних підходів, так і з використанням спектроскопічних і других методів дослідження. Але залишається невиясненою природа структурно-магнітних перетворень в комплектих сполуках. До постановки даного дослідження практично відсутні відомості про системне вивчення електронної будови розупорядкованих твердих розчинів на основі сполук перехідних металів, електронних спектрів реальних симетричних граней фаз втілення, про дії дефектів на поверхню Фермі та стабільність фаз.

Тому проведення послідовних теоретичних досліджень природи міжатомної взаємодії, фундаментальних електронних і фононних параметрів, фізико-хімічних властивостей фаз втілення з метою визначення нових загальних закономірностей їх зміни під впливом найбільш розповсюджених типів структурних дефектів складає вельми актуальну задачу.

Мета роботи полягає в теоретичному дослідженні електронної структури та пов'язаних з нею структурно-магнітних перетворень, виясненні природи міжатомної взаємодії в об'ємі і на поверхні фаз втілення, встановленні закономірностей зміни їх властивостей під дією структурних дефектів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- Розробити та реалізувати сучасні методи досліджень електронної будови як ідеальних бінарних, так і більш складних розупорядкованих і упорядкованих систем на їх основі.

- Встановити основні закономірності міжатомної взаємодії в комплектих фазах ПМ із ряду $So-Cr$, $Y-Mo$.

- Розробити теорію магнітно-структурних перетворень в VN і CrN . Спробувати передбачити аналогічні перетворення в інших сполуках ПМ.

- Дослідити характер впливу вакансій в обох підгратках на електронний спектр і властивості кубічних карбідів, нітридів гідридів $3d$ -, $4d$ - металів. Спробувати пояснити аномальні властивості дефектних моноокислів Ti і V .

- Встановити основні закономірності зміни електронного

спектру, поверхні Фермі, когезії в залежності від складу твердих розчинів на основі карбідів, нітридів і окислів 3d- і 4d- ПМ.

- Дослідити електронний спектр розупорядкованих і упорядкованих бінарних нестехіометричних сполук і на основі цих досліджень в'яснити причини, що призводять до упорядкування атомів і вакансій в підгратці неметалу.

- В'яснити природу фононних аномалій та нестабільності, що пов'язана з аномаліями, в деяких сполуках ПМ. Проаналізувати вплив вакансій на фононний спектр.

- Дослідити електронну структуру поверхневих та приповерхневих шарів симетричних граней. В'яснити характер впливу релаксації поверхневого шару, адсорбції атомарного кисню та вакансій на електронну будову поверхні і властивості тугоплавких сполук.

В роботі ми обмежилися розглядом карбідів і нітридів ПМ із рядів $So-Cr$, $Y-Mo$, окислів Ti і V , дигідридів Ti і Zr а також твердих розчинів на основі цих сполук.

Наукова новизна праці. В роботі вперше:

- Реалізовані сучасні методи теоретичного дослідження електронної структури упорядкованих і розупорядкованих кристалів: ЛКАО-схема, ЛКАО-КП, рекурсійний. Вони основані на використанні неортогонального базису.

- Систематизовано параметри міжатомної взаємодії в комплектих карбідах і нітридах металів із ряду $So-Cr$, $Y-Mo$. Побудована теорія структурно-магнітних перетворень в ідеальних нітридах ванадію і хрому, а також спрогнозовані структурні фазові переходи в інших матеріалах.

- Системно вивчені електронні спектри, когезія, поверхня Фермі твердих розчинів на основі сполук перехідних металів $MX-M'X'$.

- Вивчено характер впливу вакансій в обох підгратках на електронний спектр в широкому інтервалі енергій і когезив нестехіометричних бінарних фаз. Започатковано новий об'єкт дослідження - вплив вакансій і атомів заміщення на форму поверхні Фермі в тугоплавких сполуках. На основі отриманих даних запропоновано механізм формування електрофізичних властивостей в дефектних окислах титану і ванадію.

Досліджено характер впливу упорядкування атомів на електронний спектр і когезію в розупорядкованих фазах.

- Системно досліджено електронну природу фононних аномалій та пов'язаних з нею структурної нестійкості реальних бінарних фаз. Показаний взаємоз'язок між особливостями будови енергетичних зон з фононними аномаліями в карбідах і нітридах перехідних металів.

- Започатковано нове направлення у вивченні властивостей тугоплавких сполук - електронна будова симетричних поверхонь та її взаємозв'язок з властивостями тугоплавких фаз, зокрема каталітичними. До даного дослідження електронні властивості поверхонь фаз МХ вивчалися лише в рамках кластерного підходу. В роботі ця проблема вирішується за допомогою більш точної схеми - рекурсійної. Це дало змогу систематизувати результати розрахунків електронної будови як ідеальних, так і дефектних, покритих атомарним киснем, симетричних поверхонь в сполуках перехідних металів.

Отримані в рамках єдиного підходу результати для реальних дефектних фаз, як в об'ємі, так і на поверхні, систематизовано й узагальнено з метою побудови цілісного механізму міжатомної взаємодії в цих фазах.

Практична цінність роботи. Практична цінність виконаних в дисертації квантовомеханічних досліджень полягає в тому, що встановлені в роботі закономірності взаємозв'язку електронної будови, міжатомної взаємодії, структури і складу фаз втілення, а також загальні принципи еволюції їх мікроскопічних характеристик при наявності різноманітних структурних дефектів виявляють механізми направленого регулювання і оптимізації властивостей багатокомпонентних розупорядкованих сполук та стимулюють постановку направлених експериментів.

Вивчення електронної та фононної структури в реальних сполуках перехідних металів дозволило запропонувати теорію структурно-магнітних перетворень в них, а також моделі енергетичної будови складних розупорядкованих систем, котрі являють нестехіометричні бінарні сполуки та тверді розчини на їх основі.

Дослідження електронної будови та міжатомної взаємодії в

розупорядкованих фазах втілення дозволило виявити кореляції з їх кристалхімічними властивостями, прогнозувати характер розчинності в твердих розчинах й визначити специфіку дії структурних дефектів на електронну та фононну підсистеми тугоплавких фаз.

Проведені в роботі дослідження відкрило ряд нових напрямлень в поясненні впливу на електронну будову і поверхню Фермі атомів заміщення і вакансій як в об'ємі, так і на поверхні. Матеріали дисертації вносять нові корективи в розуміння електронної будови та пов'язаних з нею властивостей реальних тугоплавких сполук, що створює основу для розробки мікроскопічної теорії раціонального синтезу нових матеріалів з цінними для наукового та практичного використання властивостями.

НА ЗАХИСТ ВНОСЯТЬСЯ

1. Структурно-магнітні перетворення в фазах втілення d-металів, що мають електронну природу, обумовлюються особливими ділянками електронного спектру та м'якими акустичними фононними модами, котрі спричиняють до виникнення хвиль зарядової щільності-зміщень або хвиль спінової щільності й подальшої деформації ґратки. М'які акустичні моди в сполуках з КВЕ > 8 є наслідком взаємодії між металічними атомами, котрі мають певну кількість dс-електронів в металічній смузі.

2. Неметалічні вакансії призводять до виникнення на ЦС сполук перехідних металів додаткових станів неекраниваних зв'язків метал-метал. Металічні вакансії обумовлюють появу на спектрах локалізованих незв'язкових станів неметалу і звуження металічної смуги. При упорядкуванні атомів і вакансій на ЦС виникає тонка структура, пов'язана зі зміною найближчого оточення. Електронні властивості дефектних фаз визначаються енергетичним положенням вакансійних станів відносно рівня Фермі.

3. На електронних спектрах твердих розчинів на основі сполук перехідних металів проявляються резонансні стани кожної компоненти. Енергія зціплення атомів в твердих розчинах визначається характером перерозподілу електронів

між зв'язками метал-метал. Зміна деяких властивостей розупорядкованих твердих розчинів в залежності від складу пов'язана з топологічними фазовими переходами 21/2 роду.

4. Поверхневий спектр фаз втілення d-металів залежить від геометрії конкретної симетричної грані і відрізняється від об'ємного наявністю поверхневих станів, пов'язаних з утворенням атомами на поверхні нових зв'язків, котрі відсутні в об'ємі. Неметалічні вакансії на поверхні генерують додаткові металічні вакансійні стани. Втілення кисню в вакантні вузли на поверхні призводить до зникнення вакансійних станів та перерозподілу електронів з метал-метал зв'язків на зв'язки метал-кисень.

Апробація роботи. Результати роботи доповідались на: XIII Всесоюзном совещании по рентгеновской и электронной спектроскопии, Львов-1981. Всесоюзной конференции "Методы промышленного получения, свойства и области применения тугоплавких карбидов, сплавов и композиций на их основе", Волжский-1982. Всесоюзном симпозиуме по электронному строению и физико-химическим свойствам тугоплавких соединений и сплавов, Львов-1983. Межведомственных семинарах "Теория и электронное строение тугоплавких соединений", Киев-1982, 1983, 1985; Херсон -1987; Киев-1988. Всесоюзных конференциях "Квантовая химия и спектроскопия твердого тела" Свердловск-1984, 1986. Всесоюзных совещаниях по теоретическому исследованию энергетических спектров электронов и теория фаз в сплавах, Томск - 1981, 1984; Майкоп-1988. Всесоюзном школе-семинаре "Рентгеновские, рентгеноэлектронные спектры и химическая связь", Одесса-1986. Всесоюзном совещании по методам расчета энергетической структуры и физических свойств кристаллов, Киев - 1991. Школе-семинаре "Термодинамика металлических сплавов и расчеты фазовых равновесий", Киев-1992. 5th international conference on electron spectroscopy, Kiev -1993. Наукових семінарах Інституту проблем матеріалознавства та Інституту металофізики НАН України.

Публікації. По темі дисертації опубліковано 40 робіт. Основні з них представлені в кінці автореферату.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, семи розділів, загальних висновків, списку літератури і додатку. Вона має 241 сторінку друкованого тексту, 37 таблиць, 88 малюнків, бібліографію - 322 робіт і додаток - 10 сторінок.

Особистий вклад автора. Практично весь обсяг робіт виконаний особисто автором. Виняток складає реалізація ЛГКР-методу, рекурсійної схеми та методу обчислення функції узагальненої сприйнятливості. Ці методи реалізовані в співавторстві з іншими співробітниками. Деякі результати розділів 3,4 отримані в співпраці зі співробітниками ІПМ НАН України. В спільних роботах постановка задачі і загальні висновки належать авторові дисертації.

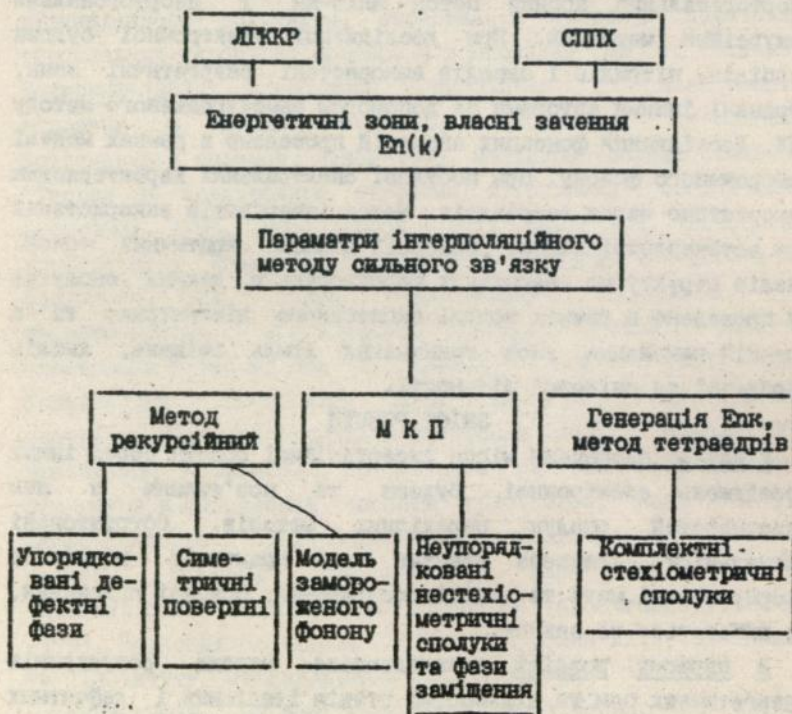
Методологія і методи дослідження. В роботі реалізовані сучасні методи досліджень електронної структури упорядкованих та розупорядкованих фаз на основі ПМ: ЛГКР, неортогональний зонний метод ЛКАО-КП і неортогональна рекурсійна методика. При дослідженні електронної будови карбідів, нітридів і окислів використані енергетичні зони, отримані іншими авторами за допомогою самоузгодженого методу ППХ. Дослідження фононних аномалій проведено в рамках моделі замороженого фонону. При побудові спектральних характеристик використано метод тетраєдрів. Метод інваріантів використаний при встановленні закону дисперсії навколо критичних точок. Аналіз структурно-магнітних перетворень в деяких сполуках ПМ проведено в рамках моделі екситонного діелектрика та з позицій виконання умов виникнення хвиль зміщень, хвиль зарядової та спінової щільності.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі визначене місце дисертаційної роботи серед інших досліджень електронної будови та пов'язаних з нею властивостей сполук перехідних металів. Обґрунтовані актуальність, наукова новизна та практична цінність; сформульовані мета та задачі дослідження, основні положення, що виносяться на захист.

В першому розділі розглядаються методи розрахунків енергетичних зон та щільностей станів ідеальних і дефектних фаз: лінійний гібридизований КР (ЛГКР), СПХ,

інтерполяційна схема на основі моделі сильного зв'язку (ЛКАО-інтерполяційна схема), метод когерентного потенціалу в поєднанні з інтерполяційною методикою - ЛКАО-МП та неортогональний рекурсійний метод. На мал.1. показана методологічна блок-схема, з якої видно області застосування конкретної розрахункової схеми. В роботі реалізовані всі зазначені методи, за винятком методу СППХ. Останній дуже коротко описаний в розділі, оскільки в роботі використані СППХ-результати розрахунків інших авторів для карбідів, нітридів та оксидів перехідних металів. Більш складні ідеальні структури, якими є дигідриди d-металів, розраховані за допомогою методу ЛУКР. Останній базується на апроксимації функції $L_1 = J_1' / J_1 - U_1' / U_1$ (J, U - сферичні функції Бесселя та рішення радіального рівняння Шредінгера, знак ' - означає похідну по енергії) на певному проміжку



Мал.1. Методологічна блок-схема.

по підгратках. У випадку нестехіометричних фаз потенціал вакансії складає $+\infty$. Розглядався тільки діагональний безпорадок. Тепер, якщо в матриці ЛКАО-інтерполяційного гамільтоніану діагональні елементи замінити на ефективні параметри Σ , то t -матрицю розсіяння на різних атомах заміщеннях чи вакансіях можна записати у вигляді

$$t = (\Sigma - \epsilon) / [I - (\Sigma - \epsilon)G], \quad (1)$$

де ϵ - діагональний матричний елемент, або потенціал вакансії, G - матриця функції Гріна: $G = (zS - H)^{-1}$, $z = E + i\delta$, δ - нескінченно мала добавка. Співвідношення (1) є матричним. Далі, параметри Σ знаходяться із умови $\langle t \rangle = 0$ ітераційним шляхом. Щільності станів отримуються із співвідношення

$$N(E) = \frac{2}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0} \text{Im} \text{Tr} \int dk^3 S(k) [zS(k) - H(z, k)]^{-1}. \quad (2)$$

В роботі вперше реалізовано неортогональну інтерполяційну методику з розширеним базисом та метод когерентного потенціалу на її основі. Детально обумовлені всі наближення, котрі були зроблені в процесі розрахунків. Показано, що найбільш коректні результати отримуються при інтегруванні методом гістограм в (2) з використанням 505 та 240 векторів в $1/48$ частині зони Бріллюена для ідеальних та дефектних фаз відповідно. При цьому використано $\delta = 0.1 - 0.2$ Рід і здійснено перехід з комплексної на реальну вісь. Збіжність ефективних параметрів в межах похибки досягалась на третій або четвертій ітерації.

Співвідношення (2) можна переписати у вигляді

$$N(E) = \frac{2}{\pi} \text{Im} \sum_{1\alpha} [S(zS - H)^{-1}]_{1\alpha, 1\alpha} \quad (3)$$

Матриці H і S є в вузельному представленні (1 і α є відповідно індекси вузлу і типу орбіталі). Безпосередньо знайти щільність станів з (3) неможливо, оскільки матриці мають дуже великі порядки. Існує інший спосіб вирішення цієї проблеми. А саме, приведення матриць H і S до вигляду, зручному для розрахунків. На цьому підході базується рекурсійний метод Хайдока-Келлі. Якщо ввести набір функцій, котрі задовольняють співвідношенням

$$\begin{aligned} |1\rangle &= S^{-1/2} |1_0 \alpha_0\rangle, \\ |n+1\rangle &= S^{-1} H |n\rangle - a_n |n\rangle - b_n |n-1\rangle, \quad n \geq 1, \end{aligned}$$

то в цьому базисі матриця S буде одиничною, а H - буде

трьохдіагональною з діагональними і недіагональними елементами a_n і b_n відповідно. Тоді діагональний матричний елемент і щільність станів можна легко віднайти із (3) за допомогою нескінченного ланцюгового дробу

$$G_{00}(z) = \frac{1}{z - a_0 - b_1^2 \frac{1}{z - a_1 - b_2^2 \dots \frac{1}{z - a_N - b_{N+1}^2 t(z)}}} \quad (4)$$

На практиці використовується кінцевий дріб. В (4) в $t(z)$ враховано остаток дробу. Якщо прийняти, що рекурсійні коефіцієнти сходяться до свого граничного значення a_∞ і b_∞ , то величина t матиме вигляд

$$t(z) = b_\infty^{-2} (E - a_\infty - [(E - a_\infty)^2 - 4b_\infty^2]^{1/2}) \quad (5)$$

Описаний метод обробки рекурсійних коефіцієнтів називається термінаторним, а величина $t(z)$ є термінатором. Існують і інші методи знаходження щільності станів із рекурсійних коефіцієнтів - Некса, квадратичної апроксимації Паде, максимальної ентропії та деконволюції. В роботі реалізовано три методи - термінаторний, Некса і квадратичної апроксимації Паде. Після детального аналізу результатів було зроблено висновок, що найбільш точним є термінаторний метод, оскільки він найкраще відтворює щільність станів, отриману зонним методом тетраедрів. В рамках термінаторного підходу отримано електронні спектри упорядкованих структур як в об'ємі, так і на поверхні. При цьому параметри неортогональної рекурсійної схеми (число коефіцієнтів, апроксимацію кінцевих коефіцієнтів, розмір кластеру) обиралися для кожної сполуки окремо, виходячи з максимальної відповідності рекурсійного спектру зонному спектру ідеальної комплектної сполуки. Всередньому кількість атомів у кластері складала 2500 атомів, а число рекурсії 11-18.

Другий розділ присвячений дослідженню електронної будови та структуро-магнітних перетворень в комплектних бінарних карбідах і нітридах металів (MX) із ряду Sc-Cr і Y-Mo. Ці сполуки кристалізуються в ґратці типу NaCl і зберігають кристалічну структуру при значному відхиленні від стехіометричного складу. Дослідженню електронної будови

енергій як $a+bE$ ($U_1 \neq 0$) і $a+bE-\gamma/(\epsilon-E)$ ($U_1=0$). Скажімо, перший тип апроксимації для перехідних металів є для L_1 з $l=0,1$, а другий для L_2 . Така апроксимація дає змогу представити матрицю гамільтоніану у вигляді плоскохвильового, гібридного та резонансного блоків, що призводить до значного зменшення порядку матриці й позбавляє нелінійної залежності матричних елементів від енергії. Тож задача розрахунку енергетичних зон полягає в розв'язанні узагальненої проблеми власних значень. В роботі ретельно досліджено переваги та недоліки цього методу. Показано, що він є швидкодієним, але дуже повільно сходиться по кількості векторів в плоскохвильовому блоці. Для отримання E_k з точністю більшою, ніж 0.002 Рід. необхідно використовувати понад 90 векторів. Ще один недолік методу полягає в тому, що він з меншою точністю відтворює v -зону металу. Але, оскільки вона знаходиться значно вище рівня Фермі в сполуках перехідних металів, то це не впливає на точність знаходження основних характеристик щільності станів.

Основна ідея інтерполяційної схеми полягає в тому, щоби в моделі сильного зв'язку енергетичні інтеграли не розраховувати із "перших принципів", а знаходити їх шляхом підгонки інтерполяційного спектру до вихідного, отриманого раніше більш точним зонним методом (наприклад СППХ). Для цього матриця інтерполяційного гамільтоніану розбивається в симетричних точках на блоки, власні значення котрих належать до одного неприведеного представлення. Далі ЛКАО-власні значення розташовуються у відповідності з СППХ-даними і за допомогою ітераційної процедури знаходяться параметри (енергетичні інтеграли) схеми. В базис включені неортогональні функції X_s, X_p, M_d (обмежений базис) та X_s, X_p, M_d, M_v, M_r функції (розширений базис). Показано, що неортогональна ЛКАО-схема з розширенням базисом є найточнішою з існуючих подібних інтерполяційних схем. Обґрунтована необхідність використання неортогонального базису.

В наступних праграфах розділу представлені основні формули методу ЛКАО-КП. В цьому підході розупорядкованість в дефектних сполуках перехідних металів розглядається окремо

комплектних стехіометричних фаз присвячена велика кількість робіт. Тому в розділі представлені принципово нові результати, котрі доповнюють існуючий теоретичний і експериментальний матеріал.

В роботі отримані ЛКАО-енергетичні зони і парціальні щільності станів (ЩС). На прикладі сполуки YO проаналізовано структуру енергетичних зон цих фаз. Показано, що ізольована низькоенергетична смуга складеться із Xs-станів з незначними домішками M_dу і M_p-станів (s-смуга). Наступна смуга складається в рівній мірі із X_p і M_d- станів з домішками M_p-станів (p-смуга). Високоенергетична широка смуга має d-характер і розділяється на дві d_s і d_p- підсмуги (металічна або d-смуга). В ній також присутні розрихляючі p-стани неметалу. Для встановлення закономірностей зміни характеру міжатомної взаємодії при переході від одної сполуки до іншої, розраховано степені іонності α_1 і ковалентності α_c зв'язків M-X як $\alpha_1 = q_p / (6-Z)$, $\alpha_c = 1 - \alpha_1$, де q_p - надлишковий заряд на атомі неметалу, Z - число X_p-електронів.

Кількість електронів в металічній смузі q_d характеризує степінь металічності фази. Ці характеристики представлені в табл.1. Із табл.1 видно, що зв'язки M-X в сполуках є переважно ковалентними. Ковалентність їх зростає в ряду $M^{4d}X - M^{3d}X, M^{III}X - M^{VI}X$.

В роботі також оцінена енергія когезії комплектних фаз

$$E_{coh}(x) = E_B(x) - n_p E_p^X - n_d E_d^M - n_s E_s^M,$$

де E_B - зонна енергія, n_1 -число валентних електронів, E_1 -енергії атомних рівнів.

Показано, що максимум стабільності в карбідах 3d- 4d- металів досягається відповідно при КВЕ=6.8 і 7.1. А для нітридів цих металів відповідно при КВЕ=7.4 і 7.6. Найбільша стабільність досягається в момент проходження E_p через енергію M_d-рівня, тобто при умові, коли зв'язкові стани заповнені, а розрихляючі вільні.

Результати дослідження поверхні Фермі (ПФ) розглянутих сполук показують, що для фаз з однаковою КВЕ-ПФ схожі. Побудовані перетини ПФ тупокутих фаз використані в наступних розділах при дослідженні структурно-магнітних

перетворень в фазах МХ.

Таблиця 1.

Надлишковий заряд q_p , степені іонності та ковалентності α_i , α_o і d-заряд в металічній смузі q_d фаз МХ.

X	α, q	Sc	Ti	V	Cr	Y	Zr	Nb	Mo
C	q_p	-	0.59	0.49	-	-	1.10	0.85	0.71
	α_i	-	0.15	0.12	-	-	0.28	0.21	0.18
	α_o	-	0.85	0.88	-	-	0.72	0.79	0.82
	q_d	-	0.00	0.75	-	-	0.00	0.62	1.40
N	q_p	1.04	0.96	0.64	0.50	1.12	1.12	0.93	0.69
	α_i	0.35	0.32	0.21	0.17	0.37	0.37	0.31	0.23
	α_o	0.65	0.68	0.79	0.83	0.63	0.63	0.69	0.77
	q_d	0.00	0.75	1.65	2.59	0.00	0.75	1.50	2.27

Для пояснення структурно-магнітних перетворень, що мають місце в деяких сполуках ПМ, в роботі коротко викладені основні формули моделі екситонного діелектрика, визначені умови виникнення хвиль зарядової та спінової щільностей, хвиль зміщень (ХЗЩ, ХСЩ, ХЗ), а також представлені формули методу інваріантів. Якщо перші два підходи характеризують електрон-діркове спарення, в результаті яких виникають хвилі спінової щільності, або ж хвилі зарядової щільності, що призводить до зміни кристалічної та магнітної структури й виникнення на КФ синглетної або триплетної діелектричної щільності, то третій підхід дає можливість визначити вигляд спектру навколо певного неприведеного представлення з урахуванням імпульсів, деформацій, зміщень, тощо. Ці методи були використані для дослідження структурного фазового переходу в VN, магнітно-структурних перетворень в CrV та для прогнозування структурних переходів у інших фазах.

В роботі розроблена теорія низькотемпературного структурного переходу в нітриді ванадію. Ця сполука при

високих температурах кристалізується в граці типу NaCl, а нижче 205 K вона має нецентросиметричну тетрагональну структуру, близьку до кубічної, просторова група якої є $R\bar{4}2m$. Структурний перехід супроводжується стрибком об'єму і теплоємності. Фононний спектр фаз VN_x характеризується сильним пом'якшенням поперечних і акустичних мод в точці X ЗБ. Для пояснення цих фактів проаналізовані енергетичні зони VN. Встановлено, що E_F в стехіометричному нітриді ванадію перетинає двократно вироджений рівень W_3 . В разі його розщеплення завдяки взаємодії електронів з фононами, система змогла би отримати певний вииграш в енергії, що спричинило би до структурної зміни. Проаналізовано взаємодію електронів навколо W_3 -рівня з оптичними та акустичними фононами в центрі зони Бріллюена (ЗБ). Показано, що перший тип взаємодії спричиняє до ромбоєдричних зміщень підграток металу і неметалу, а другий - до моноклінних опотворень елементарної комірки. Тож ці механізми не можуть пояснити виникнення тетрагональної ґратки в VN. Встановлено, що наявність сильної електрон-фононої взаємодії та м'якої поперечної акустичної X_5 моди спричинятиме до виникнення хвиль ХЗЦ-ХЗ й подальшої конденсації цієї моди. Сильна електрон-фононна взаємодія й фононні аномалії в точці X ЗБ пов'язані з особливим виглядом спектру навколо W_3 -рівня. Згідно з методом інваріантів, закон дисперсії має вигляд $E_{1,2} = \pm v k_z$. Тож перехід між W-точками, що пов'язані вектором $q=X$, котрий до того ж зв'яже плоскі ділянки ПФ, призводитиме до сильних взаємодій між електронами і фононами й до утворення фононних аномалій. На користь цього свідчать також розрахунки в наближенні постійного матричного елемента функції узагальненої сприйнятливості $\chi(q)$, котра має пік в точці X. Для встановлення подальшої деформації запишемо функціонал вільної енергії у вигляді $F=F(U) + F(\epsilon) + F(U, \epsilon)$. Перший член праворуч є звичайний інваріант, побудований на зміщеннях U. Другий представляє пружку енергію кубічного кристалу. Вигляд третього, змішаного по зміщенням і деформаціям члена, можна встановити за допомогою методу інваріантів. Він має вигляд

$F(U, \epsilon) = A\epsilon_1(U_x^2 + U_y^2 + U_z^2) + B\epsilon_2(2U_z^2 - U_x^2 - U_y^2) + C\epsilon_3(U_x^2 - U_y^2) + D\epsilon_{xy}U_x^2U_y^2$,
 де $\epsilon_1 = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$, $\epsilon_2 = 2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$, $\epsilon_3 = \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$ є деформації.
 Після мінімізації функціоналу по деформаціям з урахуванням того, що $U_x = U_y = 0$, $U_z \neq 0$, маємо

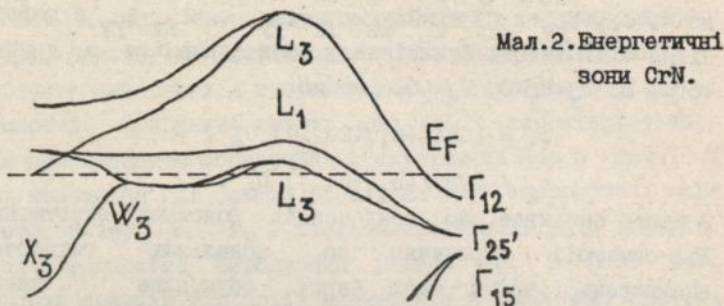
$$\epsilon_1 = [3A / (c_{11} + 2c_{12})] U_z^2,$$

$$\epsilon_2 = -[12B / (c_{11} - c_{12})] U_z^2.$$

З цього випливає, що конденсація фононних акустичних мод X_5' -симетрії спричиняє до подальших тетрагональних спотворень, що в свою чергу обумовлює виникнення тетрагональної структури з просторовою групою $R\bar{4}2m$. Процес пом'якшення та конденсації фононних мод є фазовим переходом другого роду, що супроводжується стрибком теплємності, а подальша тетрагональна деформація кубічної ґратки є фазовим переходом першого роду, що супроводжується стрибком об'єму елементарної комірки.

На мал. 2 показані енергетичні зони комплектної сполуки CrN . Особливою ділянкою спектру є напрямок W_3-L_3 . Для неї точно виконується умова $E_6(k) = -E_6(k+Q)$. Саме ця ділянка спектру формує пік ШС й обумовлює максимум $\chi_{6,6}(Q)$. така ситуація, згідно з моделлю екситонного діелектрика, характеризується виникненням в системі ХСЦ з вектором Q , що має координати $2\pi/a(1/2, 1/2, 0)$. Саме таким вектором магнітної структури характеризується низькотемпературна модифікація CrN . Експериментально встановлено, що в CrN при зниженні температури в точці 280К відбувається перехід прамангнетик-антимангнетик, при цьому виникає спонтанно магнітний момент $2.4 \mu_B$. Магнітні перетворення супроводжуються структурними спотвореннями. В роботі показано, що магнітний момент генерують локалізовані електрони ділянки спектру, що утворюють ХСЦ. Встановлено, що структурні перетворення носять стрикційний характер і можуть супроводжуватися пом'якшенням модуля c_{44} .

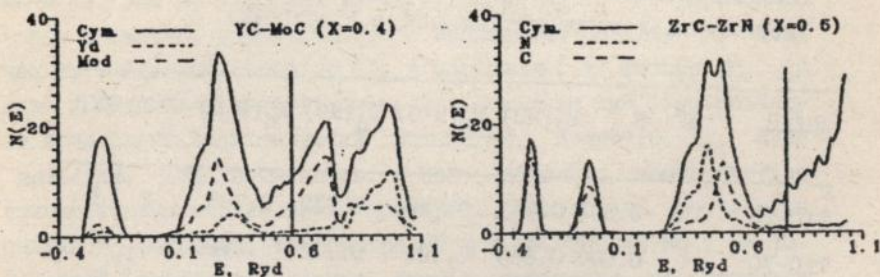
На основі того, що в TiO E_F проходить через двократно вироджений рівень X_5 , пргнозуються в цій сполуці при низьких температурах ромбоєдричні, або моноклінні спотворення кубічної ґратки. Дослідження енергетичних зон SoO показує, що в цій фазі слід чекати ХЗЦ-ХЗ й тетрагональних спотворень.



Мал.2. Енергетичні зони CrN.

гратки. Структурні перетворень в TiN_2 і ZrN_2 можуть бути обумовлені не взаємодією електронів зони $\Gamma_{25'}$, L_3 з оптичними фононами, як це вважалось раніше, а з акустичними модами в X-точці.

Третій розділ присвячений дослідженню електронної будови та пов'язаних з нею властивостей розупорядкованих твердих розчинів (ТР) на основі карбідів, нітридів і окислів ПМ: $MX-M'X$ та $MX-M'X'$. Показано, що ТР раніше теоретично вивчалися практично тільки в рамках кластерних моделей (Івановський). На мал. 3 показані криві ШС сплавів $YS-MoS$ та $ZrC-ZrN$. Основні зміни, що відбуваються в електронних спектрах бінарної сполуки при заміщенні атомів в підгратці неметалу це - поява нових станів s - і p -симетрії, пов'язаних з атомами, що заміщують металічні атоми іншого сорту. Вони розташовані нижче станів основної компоненти X, якщо $M-X$ зв'язки менш іонні, ніж $M'-X'$. Аналогічні зміни мають місце і в спектрах фаз MX при заміщенні M на M' . Але в цьому випадку на спектрах MX з'являються $M'd$ -стани. При цьому, ці стани матимуть нижчу енергію, ніж стани M , коли зв'язки $M-X$ більш іонні, ніж $M'-X$. При значній розбіжності енергії Md - і $M'd$ -рівнів на спектрі фази MX може виникнути окремий пік як d_x , так і d_y -симетрії (як це має місце в сплаві $YS-MoS$). В роботі показано, що електронний спектр твердих розчинів можна представити як суперпозицію ШС (ШС) бінарних сполук, з яких утворений твердий розчин. Різниця полягає в тому, що, на відміну від ЛКАО-КП-ШС, на електронних ШС-спектрах



Мал.3. Парціальні ЦС твердих розчинів $(MX)_X(MX)_{1-X}$ присуття тонка структура. В решті обоє спектрів узгоджуються добре. Зонна енергія, отримана цими методами для більшості сполук відрізняється не більше ніж на 1%, а $N(E_F)$ - на 9%. Останнє пов'язане з тим, що на ЛКАО-КП-ЦС присуття нефізична хвиляста структура (мал.3), пов'язана зі способом інтегрування. Зазначимо, що така ж сама структура присуття і на ККР-КП-ЦС, отриманих в результаті інтегрування спектральної функції в ЗБ методом призми, або променевим методом. За допомогою схеми СЦС отримані ЦС та її характеристики всіх твердих розчинів на основі досліджуваних сполук. Зокрема зроблена оцінка енергії зміщення TR , котра знаходилася із співвідношення.

$$E_{al} = E_{coh}(MX)_X (M'X')_{1-X} - xE_{coh}(MX) - (1-x)E_{coh}(M'X'). \quad (8)$$

Енергії атомних рівнів, як і раніше, розраховані за допомогою програми Германа-Скілмана з обміном по Хедіну-Лунквісту. Зонні енергії отримані із ЦС. Для TR $MS-M'C$ енергії зміщення разом зі значеннями енергій фермі та величин E_d бінарних сполук редставлені в табл.2. Знаючи величини E_{al} можна оцінити характер розчинності компонент. Було обрано емпіричний критерій - TR розпадається, якщо енергія зміщення його більша, ніж в оплаві $TiC-ZrC$, оскільки добре відомо, що цей сплав розпадається. Як видно із табл.2 теоретичні результати добре узгоджуються з еспериментальними даними. В дисертації запропоновано механізм перерозподілу станів між металічними атомами, що спроможний пояснити зміну когезії атомів при сплавленні в TR . Він полягає в аналізі

Таблиця 2.

Енергія змішання та розчинність карбідних сплавів.
Енергетичні характеристики дані в Рідбергах.

СПЛАВ	x^M	E_{al}^M	$E_F(MC)$	$E_F(M'C)$	$E_d(MC)$	$E_d(M'C)$	ТЕОР	ЕКС
TiC-VC	0.6	-0.004	0.663	0.726	0.772	0.706	P	P
TiC-UC	-	0.000	0.663	0.704	0.772	1.078	O	-
TiC-ZrC	0.6	-0.005	0.663	0.754	0.772	0.975	P	P
TiC-NbC	0.5	-0.029	0.663	0.838	0.722	0.851	У	У
TiC-MoC	0.5	-0.052	0.663	0.872	0.722	0.792	У	-
VC-UC	-	0.000	0.776	0.754	0.756	1.128	O	-
VC-ZrC	-	0.000	0.776	0.799	0.756	0.920	O	O
VC-NbC	0.4	-0.019	0.776	0.883	0.756	0.896	У	У
VC-MoC	0.4	-0.047	0.776	0.922	0.756	0.842	У	-
UC-ZrC	-	0.000	0.449	0.494	0.824	0.715	O	-
UC-NbC	0.4	-0.029	0.449	0.583	0.824	0.596	У	-
UC-MoC	0.6	-0.052	0.449	0.617	0.824	0.537	У	-
ZrC-NbC	0.6	-0.005	0.614	0.703	0.835	0.716	P	P
ZrC-MoC	0.6	-0.012	0.614	0.737	0.835	0.657	У	-
NbC-MoC	0.6	-0.003	0.803	0.842	0.816	0.762	P	-

E_{al} - енергія змішення: $E_{al} = E_B(TP) - xE_B(MC) - (1-x)E_B(M'C)$

E_{al}^M - мінімальне значення E_{al} TP (MC)_x(M'C)_{1-x} при $x=x^M$

P - TP розпадається; У - TP упорядковується;

O - обмежена розчинність.

ТЕОР - наші дані; ЕКС - експериментальні дані.

$E_F(MC)$, $E_d(MC)$ - відповідно енергія Фермі і d-рівень в MC.

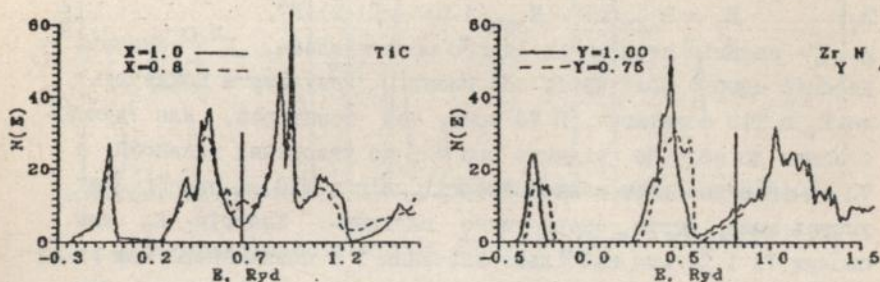
положення рівнів Фермі ТР відносно рівнів E_d^M і $E_d^{M'}$ (системи МС-М'С), або E_d^M (сплави МХ-МХ'). Якщо E_F в ТР проходить через зазначені рівні, згідно з висновками розділу 2, слід чекати зміцнення когезіїв ТР, в порівнянні з фазами МХ, а отже й від'ємної енергії зміщення. Оскільки при її обрахунку не врахований відштовхувачий потенціал, величина E_{al} буде нульовою, або негативною. Цей недолік компенсується використанням емпіричного критерію. Аналогічні результати оцінки E_{al} отримані для систем MN-М'N, МС-MN, МС-Мо і MN-МО. В роботі досліджено вплив атомів заміщення на поверхню Фермі. Це зроблено шляхом аналізу спектральної функції $A(k, E_F) = -2/\pi \operatorname{Im} \operatorname{Tr} S(k)[zS(k) - N(k, z)]^{-1}$, котра дає ймовірність знаходження електрона на ПФ, та комплексних контурів ПФ, отриманих шляхом діагоналізації комплексної матриці $S(k)^{-1}N(k, z)$.

Зроблено висновок, що еволюцію ПФ під впливом атомів заміщення можна передбачити за допомогою моделі жорсткої зони (ЖЗ). Єдине, що не враховується в цій моделі це - розмиття контурів ПФ. Проведено детальний аналіз характеру зміни ПФ ТР в залежності від складу. Виявлено ряд топологічних переходів, пов'язаних з кардинальною зміною ПФ. Зокрема показано, що магнітна сприйнятливість та ряд кінетичних характеристик повинні мати екстремальну поведінку в сплавах TiC-TiN, TiC-VC та в інших системах за участі Ti і Zr для складів збагачених вуглецем, оскільки саме для цих складів має місце топологічний фазовий перехід 21/2 роду. З топологічним переходом пов'язується збільшення температури надпровідного переходу в сплавах NbC-NbN для складів NbC_{0.3}Nb_{0.7}. Для фаз МХ-МХ' концентраційна залежність $N(E_F, x)$ має плавний характер. В випадку сплавів Vx-NbX, TiX-NbX і TiC-ZrC ця характеристика досягає максимуму приблизно при еквіатомних складах.

Для перевірки результатів та інтерпретації експериментальних рентгенівських спектрів (РЕС) в роботі були розраховані РЕС металу і неметалу різних серій сплавів TiC-VC, TiO-TiN і TiC-TiO. Отримано однакову зміну теоретичних і експериментальних спектрів при зміні складу.

В четвертому розділі представлені результати дослідження впливу вакансій в обох підгратках на електронну структуру і властивості тугоплавких карбідів, нітридів і окислів d-металів із ряду Sc-Cr, Y-Mo. Ці дослідження обумовлені тим, що досі ця проблема в рамках неортогонального методу ЛКАО-КП не вивчалась, а ті дослідження що були проведені в рамках кластерних моделей (Івановский), ортогональної схеми ЛКАО-КП (Кліма, Папаконстантопулос), методу ККР-КП (Маркштейнер, Кліма) протирічать один одному.

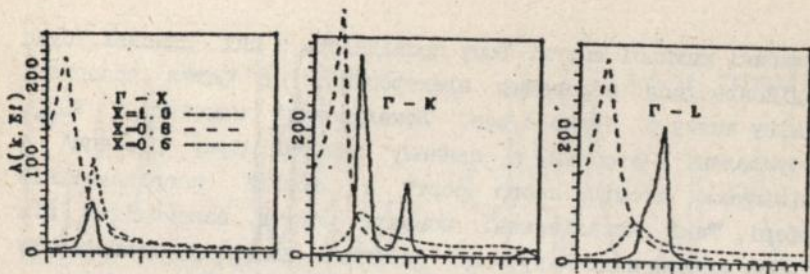
На мал.4а показані криві ШС дефектних фаз. З мал. 4а видно, що X-вакансії спричиняють до утворення на спектрі додаткових вакансійних станів. В карбідах вони розташовані енергетично нижче, ніж в нітридах. Вакансійні стани обумовлені утворенням в MX_X неекранованих зв'язків M-M, котрі проходять через вакантний вузол. В сполуках MX_X , за винятком YS_X , при зменшенні x, E_F знижується. Переміщення рівня Фермі в дефектних фазах залежить від того де знаходяться вакансійні піки. Якщо вони знаходяться нижче E_F , останній знижуватиметься, і навпаки. Зовсім по іншому впливають на електронних спектр металічні вакансії. На мал. 4а представлені ШС дефектного по металу нітриду Zr. Як можна бачити з мал 4а, при утворенні M-вакансій на спектрі з'являється додатковий пік в високоенергетичній частині p-смуги. Він, як і в випадку фаз MX_X , є наслідком утворення в M_YX нових зв'язків X-X. Але, оскільки ці зв'язки в тугоплавких сполуках дуже слабкі, то вакансійні стани можна розглядати як незв'язкові стани неметалу. Енергії таких станів близькі до енергії відповідної орбіталі в ізольованому атомі. Оскільки незв'язкові стани мають енергії менші, ніж E_F в комплектній фазі, то останній при утворенні M-вакансій буде знижуватись. Для всіх дефектних як по неметалу, так і по металу сполук емність смуг, пов'язаних з компонентом, що вилучається, зменшуватиметься. Положення вакансійних станів відносно E_F також впливає на концентраційну залежність $N(E_F, x)$, котра для фаз $M^V X_X$ і сполук Mo має естремальний характер. В фазах з КВЕ=8, при зменшенні x $N(E_F)$ збільшується, а в сполуках, що мають КВЕ=10 - зменшується. Порівняння цих результатів, з даними



Мал.4а. Повні ШС розупорядкованих нестехіометричних сполук. вимірювань магнітної сприйнятливості, кінетичних коефіцієнтів в дефектних карбідах показує, що експериментальні дані цілком можуть бути пояснені поведінкою $N(E_F, x)$. В нітридах ситуація складніша. Нітриди в верхній області гомогенності проявляють властивості, характерні для металів. Але гранично дефектні сполуки TiN_x і ZrN_x вже мають провідність, властиву напівпровідникам. Результати розрахунків ШС цих фаз показують, що E_F в них проходить в межах локалізованого вакансійного піку. Вакансійні стани будуть також локалізовані в Андерсоновському розумінні. Тоді провідність буде активованою. Енергія акивації дорівнює різниці енергії краю провідності і енергії Фермі. В нітридах ванадію і ніобію E_F проходить далеко від вакансійних станів, тому провідність в них на всій області гомогенності є металічною. Варто зазначити, що в фазах ScN_x і YN_x слід також чекати напівпровідникового характеру провідності. В сплавах M_yX , при зменшенні y , $N(E_F)$ зменшується. В гранично дефектному нітриді Zr M-вакансії спричиняють до утворення діелектричної щільни, що узгоджується з експериментальними результатами. В інших фазах діелектрична щільна не утворюється. Це пов'язано з тим, що в цих фазах іонність M-X зв'язків менша, ніж в Zr_yN , тож перекриття p- і d- смуг більше.

В роботі оцінена енергія утворення X-вакансій в фазах MX_X .
 $E_V = E_{\text{оч}}(x) - E_{\text{оч}}(1.0) - (1-x) E^X$,
де E^C - енергія атомізації одного моля вуглецю, $E^{N,O}$ - енергія дисоції одного моля азоту або кисню. Результати показують, що E_V в TiC позитивна. В VC вона теж позитивна, але дуже близька до нуля. Це свідчить про те, що утворення вакансій в VC вимагає набагато меншої енергії, ніж в TiC , і при певних умовах може стати енергетично вигідним. Енергія E_V для сполук Ti і Zr має найбільше значення і є позитивною. Тож в цих фазах утворення вакансій є енергетично невигідним. Для сполук Cr і Mo отримано негативну енергію створення X-вакансій. Це пов'язане зі зменшенням числа екранованих розрихляючих M-M-зв'язків в них і появою нових зв'язкових прямих взаємодій M-M. В UC_X енергія E_V позитивна. Це протирічить експериментальним даним. Оскільки дефектні склади карбиду ітрію існують при високих температурах, то ця сполука мабуть буде ентропійно стабілізована. Порівняння зміни когезійної енергії при утворенні однакового числа металічних і неметалічних вакансій показує, що M-вакансії діють на сполуку більш дестабілізуючи. Незв'язкові Xp-стани в M_uX можна розглядати як розрихляючі до станів p-смуги. В карбідах різниця в енергіях розрихляючих і звязкових станів більша, ніж в нітридах. Тож M-вакансії дестабілізують карбіди сильніше за нітридів. Тобто M-вакансії в нітридах можуть утворюватися при менших затратах енергії, ніж в карбідах.

В роботі проведено дослідження впливу неметалічних вакансій на ПФ фаз MX_X . На мал. 4б показані результати розрахунків спектральної функції $A(k, E_F)$ сполук TiN_X . Порівняння цих результатів, а також аналогічних даних для інших нестехіометричних сполук ПМ з перетинами ПФ, отриманими із моделі ЖЗ, показує, що в загальних рисах ці результати непогано збігаються. Звичайно модель ЖЗ не передбачає розмиття контурів ПФ. В решті результати розрахунків ПФ обома методами узгоджуються добре. Важливим результатом є те, що спектральна функція дефектних фаз для складів MX_X , $x < 0.8$ є дуже розмитою. Тож ймовірність знайти електрон на ПФ не дуже відрізняється від ймовірності



Мал.4.6.Результати розрахунків функції $A(k, E_F)$ нітридів TiN_x .

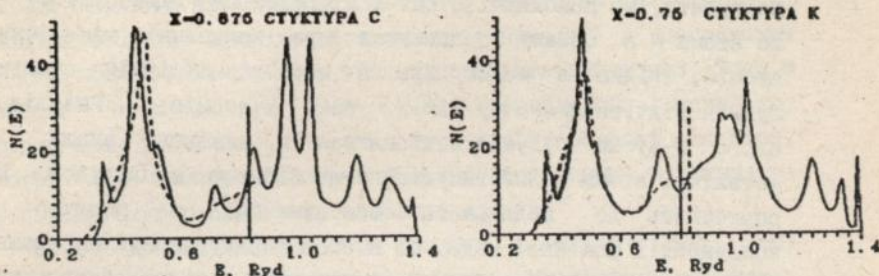
знаходження його поза нею (мал. 4б). Це говорить про те, що для сильно дефектних фаз втрачається саме поняття ПФ.

Порівняння результатів наших розрахунків ПС і ПФ з даними інших авторів показує, що ЛКАО-КП результати найкраще збігаються з ККР-КП даними.

В роботі досліджено вплив вакансій в обох підгратках на ПС окислів титану і ванадію. Якщо дефектні окисли титану для всіх концентрацій проявляють металічні властивості, то гранично дефектні по металу окисли ванадію мають активовану провідність. Інші склади VO_x мають металічну провідність. Знак термо е.р.с. міняється з негативного до позитивного в ряду $VO_{x<1} - VO_{x=1} - VO_{x>1}$. Окисли $VO_{x>1}$ мають температуру Нееля $T_N < 10$. Ці склади характеризуються наявністю локалізованих моментів (приблизно на 20% вузлах) на атомах ванадію. Для пояснення цих фактів було розраховано ПС сплавів TiO_x і VO_x . Розрахунки, що виконані без урахування електрон-електронних кореляцій на металічному вузлі, не дали бажаного результату: всі склади мали металічні властивості. Включення в гамільтоніан кулоновського відштовхування $U=2.7eV$ призвело в гранично дефектному по металу окислі ванадію до розщеплення d_x і d_y смуг. Нижня Хабардовська d_x смуга незначно перекривається з нижньою смугою d_y симетрії. E_F проходить в верхній частині d_x смуги в області перекриття двох хабардовських смуг. Оскільки "хвости" цих смуг локалізовані, то провідність таких окислів буде активованою. Провідність буде переважно здійснюватися дірками. В сплавах $VO_{x<1}$ смуги перекриваються більше, а E_F знаходиться в

глибині нижньої смуги. Тому провідність в цих окислах буде здійснюватися переважно електронами. Ці факти пояснюють зміну знаку в термо-е.р.с. Локалізовані моменти в $VO_{x>1}$ обумовлені V-атомами, в певному кристалічному оточенні з мінімумом атомів свого сорту в другій координаційній сфері. Такі локалізовані моменти можуть взаємодіяти між собою шляхом надобміну, що даватиме невелику температуру Нееля.

В п'ятому розділі розглянуто вплив симетрії розташування атомів і вакансі на електронну будову і стабільність нестехіометричних карбідів Ti, V, Nb, нітриду Nb, фаз TiN_2 і ZrN_2 . Досі в рамках єдиного підходу такі дослідження не проводилися. Відомо (Хаєнко, Гусев, Ремпель), що багато сполук ПМ, котрі мають в підгратках вакансії, при зниженні температури, упорядковуються. Насьогодні знайдено упорядковані склади в TiC_x , VC_x , ZrC_x , NbC_x в нітридах титану і ніобію. Це склади $MX_{0.83}$, $MX_{0.875}$, $MX_{0.75}$, $MX_{0.5}$. В роботі досліджено вплив упорядкування в нестехіометричних фазах складів $x=0.875$ і 0.75 . Розглянуто дві упорядковані модифікації: структури з $III' Fm\bar{3}m$ (G-структура) і $P4_332$ (C-структура) для $x=0.875$ та з $III' Fm\bar{3}m$ (K-структура) і $I4/mmm$ (T-структура) для $x=0.75$. Розупорядковані фази позначимо як D-структура. На мал. 5 показані результати порівняння упорядкованих і неупорядкованих фаз NbC_x . Основний ефект упорядкування це - поява тонкої структури на ШС нестехіометричної структури. При цьому змінюється ШС як в p-, так і в d-смугах. Це пов'язане зі зниженням симетрії кристалу. В розупорядкованій структурі всі атоми знаходяться в еквівалентному оточенні. При упорядкуванні з'являються атоми з нееквівалентним оточенням. Це вносить структурні зміни в ШС. Тут треба підкреслити ще одну обставину. Справа в тому, що, завдяки розупорядкованості, час життя електрону в певному стані кінечний. Це призводить до розмиття контурів ШС. Тому, завдяки цій обставині та симетрії кристалу, ШС неупорядкованих структур будуть зглаженими в порівнянні зі спектрами упорядкованих структур. Цей ефект може суттєво впливати на величину $N(E_F)$. Ця характеристика може істотно



Мал.5. Повні ШС упорядкованих (—) і розупорядкованих (- -) нестехіометричних карбідів ніобію NbC_x .

змінюватися, якщо E_F знаходиться в області знаходження тонкої структури на ШС. З мал. 5 видно, що для карбідів ПМ (в роботі на прикладі нітриду $NbN_{0.75}$ показано, що і для нітридів ПМ) це - область вакансійних станів. Якщо врахувати, що саме в сполуках з КВЕ=8 і, в більшій мірі, з КВЕ=9 E_F знаходиться біля вакансійних станів, то для цих фаз слід чекати різкої зміни $N(E_F)$. Дійсно, Гусев і Ремпель виявили різку зміну кінетичних коефіцієнтів при упорядкуванні в NbC_x . По збільшенню зонної енергії сполуки розташовані так:

	TiC_x	C - G - D		D - T - K
	VC_x	C - G - D		D - K - T
$MC_{0.875}$	NbC_x	D - C - G	$MC_{0.75}$	K - D - T
	NbN_x			K - D - T

В упорядкованій тетрагональній фазі $\gamma-NbN_{0.75}$ атоми ніобію зміщені до вакансії. В роботі досліджено релаксацію М-атомів навколо вакансії в $NbN_{0.75}$ в рамках рекурсіонного методу. Ця структура має несмікні вакансії в центрі кубу зі сторонами 2а. Розглянуто 8 можливих конфігурацій. Результати показали, що атоми ніобію, розташовані навколо азотної вакансії, зміщуватимуться симетрично від неї. Завдяки релаксації М-атомів, формується тетрагональна структура Ti_2N . Тож механізм утворення структури $\gamma-NbN_x$ інший. В роботі запропоновано механізм утворення цієї структури. Він оснований на тому, що в кубічному нітриді ніобію має місце

значне пом'якшення поперечних X_5 , акустичних мод. Якщо врахувати, що найближчі атоми в нітридах ПМ відштовхуються, то атоми N в певних положеннях при коливанні металічних атомів, згідно з модою X_5 , в нестехіометричній сполуці будуть відчувати значну дію з боку M-атомів. Внаслідок цього N-атоми будуть витіснитися в вакантні вузли, а металічні атоми коливатимуться з ще більшою амплітудою. Це спричинить до подальшого пом'якшення, а можливо й конденсації фононної моди, що в свою чергу викличе спонтанні тетрагональні спотворення. Тож причиною структуроутворення $\gamma\text{-NbN}_x$ є нестійкість X_5 -мод відносно утворення статичних концентраційних хвиль.

Дослідження нестехіометричних гідридів Ti і Zr показало, що при утворення водневих вакансій, на спектрах відбуваються такі ж зміни, як і у випадку фаз MX_x . Тобто з'являються додаткові стани Mdc і Mr -симетрії, а E_F знижується. Гідриди є тетрагональними в верхній області гомогенності і кубічними в нижній. В тетрагональній фазі E_F знаходиться в області піку $N(E)$. В роботі висловлено допущення, що, оскільки вакансії понижають E_F , то перерозподіл частини атомів водню із окта пор в тетра пори і є основною причиною утворення тетрагональної фази. Досліджено також вплив характеру розподілу атомів водню в своїй підгратці в гідридах ПМ на прикладі двох складів $\text{MN}_{1.6}$ (N-атоми розташовані хаотично) і $\text{MN}_{1.0}\text{N}_{0.6}$ (одна підгратка водню комплектна, а друга дефектна). Показано, що флуктуації розташування атомів в підгратці водню спричиняє до розщеплення гідридного піку, що пов'язане зі зміною найближчого оточення атомів водню. В $\text{TiN}_{0.6}$ флуктуації стабілізують гідрид. Тож в цій сполуці слід чекати при низьких температурах упорядкування атомів в підгратці водню.

В шостому розділі досліджується механізм формування фононних спектрів карбідів і нітридів ПМ. Зокрема розглядається вплив d-електронів на фононний спектр тугоплавких фаз. Насьогодні накоплений значний експериментальний і теоретичний матеріал по вивченню природи фононних аномалій в деяких карбідах і нітридах ПМ. Але ці вивчення носять фрагментарний характер без узагальнень і

торкаються лише обмеженого кола об'єктів. Такі явища як вплив вакансій на фононний спектр та ґраткова нестійкість, пов'язана з ФА, природа фононних аномалій в поперечних акустичних гілках спектру тільки починають вивчатися. Тому в роботі представлені результати дослідження механізму формування фононних частот в акустичній області спектру, котрі дали змогу заповнити деякі прогалини в вивченні фононних смуг реальних тугоплавких сполук.

Насьогодні встановлено, що сполуки з КВЕ=8 (TiC, ZrC) мають звичайний безаномальний спектр. Кристали, що мають КВЕ=9 (TiN, NbC, ZrN) характеризуються наявністю в фононних спектрах аномальних ділянок в акустичній області. Фононні аномалії розташовані посередині напрямків Δ , Σ і в точці L. В фононному спектрі фаз з КВЕ=10 (VN, NbN) аномалії присутні в точці X.

Вивчення природи ФА проведено в рамках моделі замороженого фону та шляхом аналізу функції узагальненої сприйнятливості в наближенні постійного матричного елемента

$$\chi(q) = \sum_{nmk} \frac{f(n,k) - f(m,k+q)}{E(m,k+q) - E(n,k)}$$

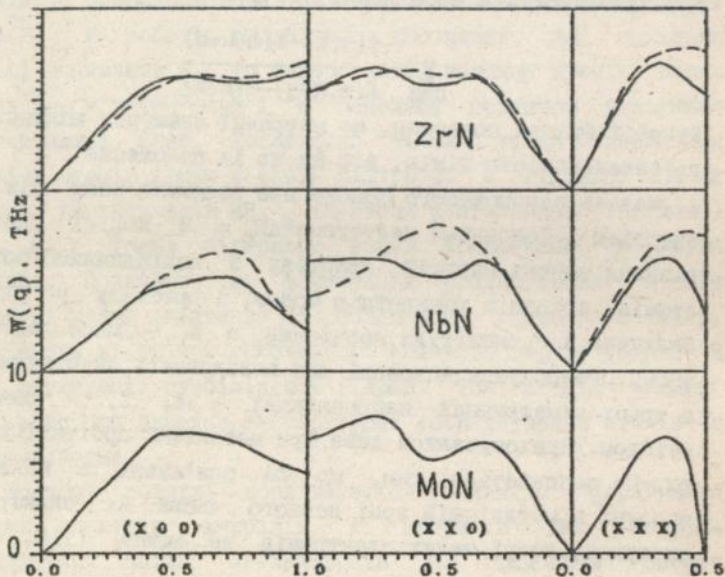
Гупта і Фріман показали, що матричні елементи впливають лише на інтенсивність піків, але не на їх положення.

Модель замороженого фону дає взаємозв'язок між зонною енергією і фононними частотами $\Delta E_B = 4 M \omega_E^2 / A$, де ΔE_B - різниця зонних енергій кристалу з періодичним збудженням атомів, згідно з конкретною модою, і кристалу у рівновазі. Величина A є амплітуда коливання, а M - маса металічного атому. Розрахунки виконані для повздовжніх акустичних частот в трьох симетричних напрямленнях - Δ , Σ , Λ рекурсивним методом. Враховувалися лише три металічні орбіталі x_y , u_z і z_x . Це пояснюється тим, що ФА пов'язані з наявністю в сполуці в металічній зоні певного числа d с електронів. В сполуках, котрі таких електронів не мають (TiC, ZrC) ФА відсутні.

Спектральна функція $\chi(q)$ була розрахована методом тетраедрів з використанням власних значень в 240 точках $1/48$ частини зони Бріллуена.

На мал. 6 показані результати розрахунків повздовжніх

акустичних мод нітридів Zr, NbN і MoN. Аналогічні результати були отримані і для інших сполук ІМ Ti, Zr, V, Nb, Mo. Частоти отримані із співвідношення $\omega = [\omega_0^2 - \omega_E^2]^{1/2}$. В якості частот ω_0 використані повздовжні акустичні частоти ZrC для сполук 4d-металів і TiC для фаз 3d-металів. Із мал.6 видно, що експериментальні і теоретичні частоти непогано збігаються. Ці результати показують, що ФА в повздовжній гілці спектру зі збільшенням КВЕ: в напрямку Λ зміщуються із середини напрямку до границі зони Бріллуена; поглиблюються в точках $2\pi/a(1/2, 1/2, 0)$ і L; в сполуках VC, MoN і NoC має місце конденсація моди в точці L; фононні аномалії в поперечних акустичних гілках в напрямках Σ і Λ не відтворюються. Тож фононні аномалії в повздовжній області спектру, як свідчать результати розрахунків, цілком можуть бути пояснені взаємодією між металічними dс-електронами.



Мал.6. Експериментальні (---) і теоретичні (—) повздовжні акустичні моди фаз МХ. Перші відповідають складу $MX_{0.93}$.

Для з'ясування причин виникнення ФА в поперечних гілках в розрахунках поруч з металічними електронами враховано і стани неметалу. Розрахунки поперечних мод проведені в напрямку Λ сполуки NbC. Результати показали, що врахування взаємодії металічних атомів з неметалічними значно зменшує частоти в точці L. Це говорить про те, що виникнення аномалій в поперечних гілках є наслідком взаємодії між атомами металу через неметалічні атоми. Чим сильніша гібридизація M-X, тим більші провали на поперечних дисперсійних кривих. В карбідах вони більші, ніж в нітридах. Сполука YS, котра має слабкі зв'язки M-X, не має ФА в поперечних гілках.

Розрахунки повздожніх акустичних мод в дефектному карбіді NbC_{0.75} показали, що підвищення повздожніх аномальних частот при утворенні неметалічних вакансій пов'язане з появою нового типу взаємодії, котрі здійснюються через вакантні вузли. Це неекрановані взаємодії Md - Md. Зникнення поперечних фононних аномалій в дефектних сполуках обумовлене ослабленням M-X взаємодії в цих фазах.

Те, що повздожні моди вимерзають в точці L в кубічних сполуках молібдену і в карбіді ванадію може бути причиною того, що ці фази не можуть бути отримані з комплектною неметалічною ґраткою. Вимерзання мод в точці L переводить кубічну ґратку в ромбоєдричну, котра дуже близька до гексагональної. Це дає розуміння того, що комплектні MoC і MoN отримують з гексагональною ґраткою. Підвищення температури впливає на ФА так, як і неметалічні вакансії, тобто воно призводить до підвищення аномальних частот. Тож зазначені нестабільні сполуки можуть бути отримані з кубічною ґраткою при дуже високих температурах.

В роботі представлені результати розрахунків спектральної функції $\chi(q)$. Аналіз цих результатів показує, що сполуки з однаковою КВЕ мають схожі залежності $\chi(q)$. Спектральна функція фаз з КВЕ=9 має чітко виражені піки в тих точках, для котрих характерне пом'якшення фононних мод. Така поведінка функції пояснюється особливим геометрією ПФ п'ятої зони, котра має вигляд хрестовини з осями в напрямках Δ . Подібну ПФ шостої зони, а отже її залежність $\chi(q)$, мають і сполуки молібдену. Інші фази характеризуються безструктурною

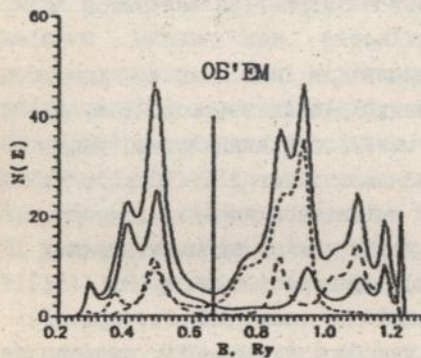
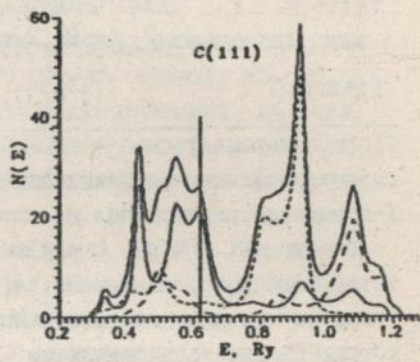
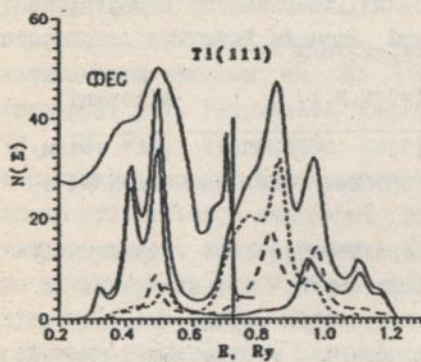
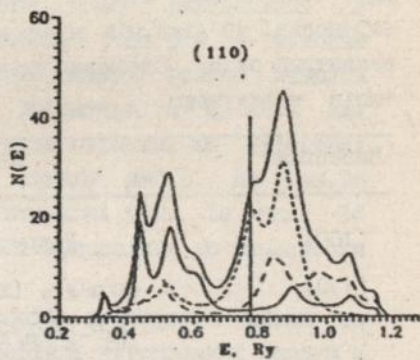
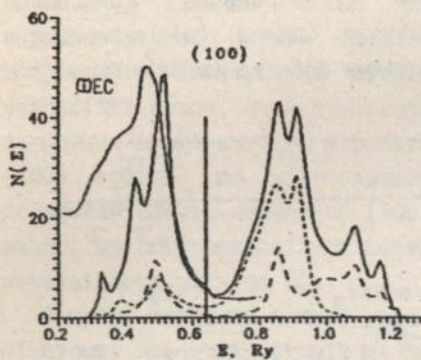
функцією електронної сприйнятливості. Тож ФА в них обумовлені матричними елементами електрон-фононої взаємодії і не пов'язані з поверхнею Фермі.

В цьому розділі представлені результати дослідження електронної будови і каталітичної активності симетричних поверхонь карбідів і нітридів Ti, V, Nb. Фактично це направлення наукової діяльності, на сьогодні, тільки започатковується. Досі теоретично електронна будова поверхонь тугоплавких сполук інтенсивно вивчалась лише в рамках кластерних моделей. Тільки в двох роботах представлені результати дослідження ЦС (100) і Ti(111) поверхонь TiC, отриманих зонними методами сильного зв'язку і ППХ. Але вони не мають повного відношення до поверхонь, оскільки досліджувалися не поверхні, а тонкі пластини із 5-9 шарів. Тож фактично в роботі вперше системно теоретично досліджено електронну будову реальних симетричних поверхонь тугоплавких сполук в рамках зонно-кластерного підходу рекурсивного.

В табл. 3 показані типи нових неекранованих зв'язків (НЗ), що утворяться над конкретною симетричною поверхнею та вільні орбіталі (ВО), тобто орбіталі, котрі не приймають участі у створенні зв'язків. Як можна бачити із табл. 3, симетрія грані сильно впливає на характер взаємодії атомів на поверхні.

На мал. 7а показані криві парціальних ЦС поверхневих граней (100), (110), Ti(111) і C(111) карбиду титану. Із мал. 7а видно, що електронні спектри поверхонь, особливо (110) і (111) сильно відрізняються від об'ємного спектру. Для (100) грані характерно зменшення енергії між зв'язковими і розрихлячними станами зв'язків М-Х. Це спричиняє до переміщення основного піку р-смуги вище по енергії. В решті поверхневий і об'ємний спектри подібні (нові зв'язки над поверхнею не виникають).

ЦС грані (110) дуже нагадує спектр дефектної по обох підгратках сполуки - дії Х-вакансій підвищують ЦС біля дна металічної смуги; вплив М-вакансій призводить до появи незв'язкових Хр-станів в верхній частині Хр-смуги. Як можна бачити з мал 7.а, аналогічні зміни відбуваються на спектрі



Мал.7а. Парціальні ЦС
поверхневих граней
карбіда титану TiC.
Сум. — Ср —
Ti2c Ti2d - - -

Таблиця 3.

Типи неекранованих зв'язків (НЗ) і вільних орбіталей (ВО) для поверхневих атомів. Символ (*) означає частково екрановані зв'язки між атомами металу. Символ (□) позначає вакантний вузол. Слабкими взаємодіями $ddd-$ та $(z/3z^2-r^2)_\Pi$ - типів знехтувано.

Поверхня	НЗ	ВО
(100)	Відсутні	$3z^2-r^2$
(110)	$(x/\square/y), (xz/\square/yz)_\Pi$ $(x^2-y^2/\square/x^2-y^2)_\Pi^*$	$xу$
M(111)	$(ij/\square/ik), i=j=k=x,y,z,$ $(x^2-y^2/\square/3z^2-r^2), (x^2-y^2/\square/x^2-y^2)^*$	відсутні
X(111)	$(i/\square/j), i=j=x,y,z.$	відсутні

TiC при переході з об'єму на (110) поверхню. Такі зміни спектру пояснюються виникненням неекранованих зв'язки M-M і X-X над поверхнею (табл.3).

Спектр Ti (111) грані характеризується підвищеною інтенсивністю біля дна металічної смуги, що пов'язано з утворенням нових зв'язків M-M на полярній (111) поверхні, котра складається виключно із атомів металу. Щільність станів в області р-смуги практично збігається з такою в об'ємі.

Геометрія X(111) грані спричиняє до виникнення прямих зв'язків X-X, тобто незв'язкових Xp-станів (табл.3). Тому ШС цієї грані в області р-смуги має, в порівнянні з об'ємним спектром, додатковий пік незв'язкових станів. Спектр в області енергій металічної смуги змінюється не дуже істотно.

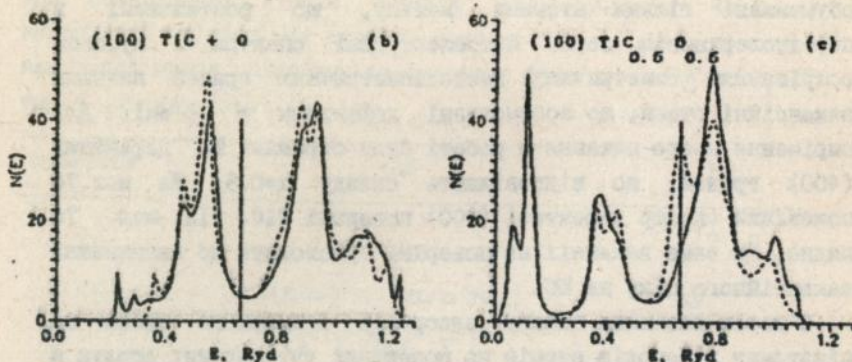
Порівняння теоретичних результатів з експериментальними фотоелектронними спектрами (ФЕС) граней (100) і Ti(111) (мал.7а) показує, що розраховані ШС поверхневих граней правильно відтворюють картину міжатомної взаємодії на цих поверхнях.

В літературі досі дискутується проблема: чи спричиняють

неметалічні вакансії на поверхні до виникнення вакансійних станів? Кластерні розрахунки показують, що вакансійні стани обумовлені тільки атомами металу, що розташовані в передповерхневим шарі. Фотоелектронні спектри з кутовим розрішенням симетричних нестехіометричних граней виявили вакансійні стани, що зумовлені дефектами в об'ємі. Для вирішення цього питання в роботі були отримані ШС дефектних (100) граней, що відповідають складу $x=0.5$. На мал. 76 показаний спектр дефектної (100) поверхні TiC. Із мал. 76 видно, що саме вакансії на поверхні призводять до виникнення вакансійного піку на ШС.

З метою вивчення впливу адсорбції атомарного кисню на міжатомну взаємодію атомів на поверхнях тугоплавких сполук в роботі були розраховані ШС ідеальних (100) і M(111) поверхонь, покритих атомами кисню, котрі розташовані над металічними атомами та ШС (100) грані складу $Mx_{0.5}O_{0.5}$ сполук Ti і V. Результати розрахунків представлені на мал. 76. Із мал. 76 видно, що найбільший вплив кисню на електронний спектр (100) грані TiC відбувається, коли атоми кисню втілюються в вакантні вузли на поверхні. В цьому випадку кисень значно понижуює ШС на рівні Фермі, призводить до зникнення вакансійних станів та виникнення додаткового піку M-O - зв'язків. Тобто, при втіленні кисню в дефектну поверхню відбувається перерозподіл електронів із металічної смуги в неметалічну смугу зв'язків M-O на поверхні. Локальні зв'язки кисню над металічними поверхневими атомами проявляються у вигляді додаткових станів біля дна р-смуги, збільшення ШС в металічній d_{xy}-смугі, з чого випливає, що атомарний кисень над ідеальною (100) поверхнею утворює, в основному, (Xp-Md)_σ-зв'язки. Аналогічна ситуація має місце і при адсорбції атомарного кисню на ідеальній M(111) поверхні. Ці результати підтверджуються дослідженнями адсорбції водню Ti(111) поверхнею методом фотоелектронної спектроскопії.

Самсонов, Харламов детально вивчили каталітичну активність тугоплавких сполук і знайшли кореляцію між каталітичною активністю і кількістю dε-електронів в металічній смугі: чим більше Mdε-електронів, тим активніші сполуки. Пояснити це можна тим, що при адсорбції неметалу,



Мал.76. Повні Ψ С (100) поверхневої грані TiC_x з адсорбованим атомарним киснем. Пунктиром показані Ψ С чистих граней.

розриляючи металічні електрони із М-М зв'язків перетікають на зв'язкові додаткові М-Х - зв'язки, чим посилюють когезію атомів, в першу чергу, на поверхні. Оскільки в цьому критерії не враховується специфіка електронної будови поверхні, в роботі запропонований інший критерій - каталіз визначатиметься кількістю Мd-електронів в металічній смузі. У відповідності з цим критерієм, активність поверхонь тугоплавких сполук, щодо взаємодії з реагентом, зростатиме в ряду X(111)-(100)-(110)- M(111). Тож навіть каталітично інертна сполука TiC може стати активним каталізатором, якщо в якості каталітичної грані вибрати грань $Ti(111)$. Слід врахувати, що дефектні поверхні також можуть слугувати добрими каталізаторами

В роботі вивчена релаксація (100) поверхневої грані тугоплавких сполук на прикладі карбіду ванадію. Дослідження проведені в рамках рекурсивного методу. Необхідні для цього двоцентрові параметри були розраховані із енергетичних зон, що відповідали різним параметрам ґратки, отриманих методом ППХ. В розрахунках приймалися до уваги два приповерхневі шари. Методом рекурсії отримані зонні енергії, а відтворюючий потенціал апроксимувався рядом по змінним до третьої степені. Параметри апроксимації отримані із

експериментальних значень параметра ґратки у рівновазі, модуля всестороннього стиску та коефіцієнта термічного розширення. Показано, що (100) поверхнева ґрань VC релаксує в бік об'єму на 5-6%. Це дає підставу думати, що і в інших тугоплавких сполуках ПМ ця ґрань зміщуватиметься до об'єму.

В додатку представлені результати розбиття ЛКАО-матриці на блочні для структур NaCl і CaF₂, таблиці характеристик неприведених представлень і основні розрахункові формули методу тетраєдрів для отримання функції $\chi(q)$.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Для побудови цілісної картини міжатомної взаємодії в реальних сполуках 3d, 4d- металів в роботі реалізовано ряд методів теоретичного дослідження електронної будови кристалів: ЛГКР, ЛКАО-КП, РМ. Показана ефективність цих методик при вирішенні поставленої задачі.

2. На основі аналізу степені заповненості зв'язкових станів пояснена зміна когезії в рядах M^{III}-X - M^{VI}-X. Максимальної стабільності сполуки досягається при умові, коли всі зв'язкові стани заповнені, а розрихлячі вільні. Така умова майже виконується в сполуках VC, NbC, TiN, NbN. Нестабільними є фази, в яких M-X зв'язки не заповнені (SoO, YC), або ж сполуки, що мають значну кількість розрихляючих Md- електронів (CrC, CrN, MoC, MoN). Показано, що ПФ фаз з однаковою КВЕ мають схожу топологію.

3. Розроблена теорія структурно-магнітних перетворень в комплектих стехіометричних сполуках перехідних металів. Вона оснований на нестійкості певних ділянок спектру відносно виникнення хвиль зарядової щільності-зміщень або хвиль спінової щільності. В рамках теорії вдалося пояснити всі особливості фазових переходів в нітридах ванадію і хрому, а також спрогнозувати можливі структурні перетворення в інших сполуках.

4. Вперше проведено системне дослідження впливу заміщення атомів в обох підґратках сполук d-металів ряду So-Cr, Y-Mo

на їх електронну будову. Встановлені закономірності трансформації електронної структури та пов'язаних з нею властивостей в залежності від складу твердих розчинів. Показано, що стабільність ТР визначається характером перерозподілу електронів, між зв'язками метал-метал. Зміна більшість кінетичних характеристик пояснена еволюцією ПФ, котра для ТР в основних рисах непогано відтворюється в моделі ЖЗ.

5. На основі результатів розрахунків енерго-зонної структури нестехіометричних бінарних фаз втілення встановлені основні тенденції зміни електронної структури при утворенні вакансій в обох підгратках. Показано, що властивості дефектних фаз залежать від положення рівня Фермі відносно вакансійних станів. Вперше досліджено вплив вакансій на ПФ. Встановлено, що ПФ дефектних по неметалу фаз має чіткі контури і може бути отримана із моделі ЖЗ лише для складів з малою концентрацією вакансій (<0.2). При значній дефектності розмиття контурів ПФ досягає такої ступені, що унеможливує використання поверхні Фермі для пояснення властивостей дефектних сполук.

6. Детально проаналізовано вплив вакансій на стабільність фаз. Показано, що для сполук, котрі мають значну кількість розривляючих d-електронів неметалічні вакансії мають стабілізуючу дію. Для інших фаз утворення вакансій є енергетично невигідним. Показано, що для утворення металічних вакансій необхідно затратити більше енергії, ніж для створення вакансій по неметалу. В роботі запропоновані механізми формування властивостей ряду дефектних бінарних сполук.

7. Встановлені закономірності впливу упорядкування на електронну будову, стабільність і властивості бінарних дефектних фаз втілення. При переході від розупорядкованої структури до упорядкованої на електронних спектрах дефектних фаз з'являється тонка структура в області вакансійних піків. Це для більшості фаз призводить до зміни ПС на рівні Фермі та пов'язаних з нею властивостей. Запропоновано мікроскопічний механізм упорядкування атомів і вакансій в дефектнім по неметалу нітриді ніобію.

8. Вперше системно досліджено вплив особливостей електронної будови карбідів і нітридів d-металів на їх фононні спектри. Зокрема встановлено, що аномалії в акустичній повздожній гілці ФС фаз МХ є наслідком взаємодії між Md_{ϵ} - електронами, котрі утворюють М-М зв'язки. Аномалії в поперечних акустичних модах викликані гібридизацією Md і Хр станів. Поява неекранованих зв'язків метал-метал і дегібридизація Md -Хр- станів в дефектних сполуках призводять до збільшення частоти м'якої моди.

9. Результати системного дослідження електронної будови реальних симетричних поверхонь (100), (110) і (111) карбідних і нітридних фаз дозволили побудувати єдиний механізм міжатомної взаємодії на симетричних поверхнях тугоплавких сполук. Фактично, вони являють нове напрулення в вивченні електронної структури сполук перехідних металів, оскільки досі деякі із цих поверхонь вивчались лише в рамках простих кластерних моделей, котрі не дають повної інформації про електронну будову симетричних поверхонь. В рамках зонно-кластерного підходу - рекурсійного вдалося встановити, що

- Поверхневий спектр фаз втілення d-металів залежить від геометрії конкретної грані і відрізняється від об'ємного наявністю поверхневих станів, пов'язаних з утворенням атомами на поверхні нових зв'язків, котрі відсутні в об'ємі.

- Вакансії на поверхні спричиняють до виникнення вакансійних станів, пов'язаних зі взаємодією між атомами металу через вакантний вузол на поверхні. Втілення атомів кисню в вакантні вузли на поверхні спричиняє до перерозподілу електронів із М-М зв'язків на утворення нових зв'язків М-О типу на поверхні. Тому ШС поверхні з адсорбованим киснем дуже нагадує об'ємний спектр окскарбідних або оксинітридних фаз.

- Поверхнева (100) грань тугоплавких карбідів і нітридів повинна релаксувати в напрямку до об'єму.

- Активність поверхневих граней в каталізаційних реакціях збільшуватиметься в напрямку $X(111)-(100)-(110)-M(111)$. Показано, що інертний TiC може бути непоганим каталізатором, якщо в якості каталітичної грані вибрати Ti(111) грань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В РОБОТАХ:

1. Расчет зонной структуры карбида циркония методом ППВ/Иващенко В.И., Лисенко А.А., Жураковский Е.А., Бекенев В.Л.//Изв. АН СССР, Физика.-1982. - Т.46, N4.- С.823-826.
- 2.Иващенко В.И., Лисенко А.А., Жураковский Е.А. Исследование электронной структуры нестехиометрических карбидов циркония с использованием ППВ-ЛКАО-КП метода//Доклады АН СССР.-1983.-Т.272, N4.-С.842-846.
- 3.Ivashohenko V.I., Lisenko A.A., Zhyrakovsky V.A.Electronic structure of YO_x //Phys.Stat.Sol.(b).1984.-V.121,N2.-P583-588.
- 4.Расчет электронных спектров стехиометрического и дефектных по азоту нитридов циркония/Иващенко В.И., Лисенко А.А., Жураковский Е.А., Бекенев В.Л.//Изв АН СССР, Неорг.матер.-1984.-Т.20, N4.- С.593-598.
- 5.Иващенко В.И., Лисенко А.А., Жураковский Е.А. Применение метода когерентного потенциала для вычисления плотностей состояний субстехиометрических карбонитридов циркония//Изв. АН СССР, Неорг.матер.-1985.-Т.21, N5.- С.787-792.
- 6.Иващенко В.И., Лисенко А.А., Жураковский Е.А. Расчет плотности состояний карбонитридов циркония//Сб. Теория и электронное строение тугоплавких соединений.-Киев:Наукова думка, 1985.-С.90-97.
- 7.Электронный энергетический спектр кубических карбидов и нитридов 4d-металлов и межатомное взаимодействие в них/Немошкаленко В.В., Трефилов В.И., Жураковский Е.А., Иващенко В.И. и др.//Металлофизика.-1988.-Т.10,N3.-С.18-26.
- 8.Электронная структура и поверхность Ферми металлоподобных соединений MoN и $MoN_{0.5}$ /Крайник В.В., Лисенко А.А., Жураковский Е.А., Иващенко В.И.//Металлофизика.-1988.-Т.10, N3.- С.13-18.
- 9.Иващенко В.И., Трофимова Е.П., Лисенко А.А. Исследование электронной структуры и характера химической связи в $\delta-NbN$ под влиянием давления// Сб. Высокие давления и свойства материалов.-Киев:ИПМ АН УССР, 1988. С.115-122.
- 10.Исследование электронной структуры, решеточных и сверхпроводящих свойств металлоподобных кубических карбонитридов ниобия/Трофимова Е.П.,Иващенко В.И.,Лисенко А.А.

- Жураковский Е.А.//Металлофизика.-1989.-Т.11, N2.-С.83-88.
- 11.Иващенко В.И. Электронная структура кубических дефектных нитридов титана//Металлофизика.-1989.-Т.11,N2.-С.77-82.
 - 12.Влияние неметаллических и металлических вакансий на электронную структуру кубического карбида молибдена/Крайник В.В., Лисенко А.А., Жураковский Е.А., Иващенко В.И.//Доклады АН СССР.-1989.-Т.307, N6.- С.1365-1369.
 - 13.Электронная структура стехиометрических соединений Y_2O_3 и YN /Иващенко В.И., Трофимова Е.П., Лисенко А.А., Бекенев В.Л. и др.//Металлофизика.-1989.-Т.11, N5.-С.20-25.
 - 14.Исследование электронного строения нестехиометрических карбидов ниобия//Немошкаленко В.В., Иващенко В.И., Кривицкий В.П., Латыпов С.И. и др.//Металлофизика.1990.-Т.12,N1.-С.3-9.
 - 15.Электронная структура нитридов циркония со структурными вакансиями по азоту и цирконию//Иващенко В.И., Трофимова Е.П., Лисенко А.А., Жураковский Е.А.//Металлофизика. -1990, Т.12, N1.-С.13-16.
 - 16.Иващенко В.И. Модифицированный ЛКАО-интерполяционный метод. Расчет плотности состояний и рентгеновских эмиссионных спектров нестехиометрических карбидов титана и ванадия//Металлофизика.-1991.-Т.12, N3.-С.28-36.
 - 17.Иващенко В.И., Трофимова Е.П., Лисенко А.А. Электронная структура Y_2O_3 и YN_x //Металлофизика.-1991.-Т.13, N1.-С.26-31.
 - 18.О природе структурной неустойчивости кубических карбида и нитрида молибдена/Крайник В.В., Лисенко А.А., Иващенко В.И., Жураковский Е.А.//Металлофизика.-1991.-Т.13, N1.-С.102-107.
 - 19.Иващенко В.И.Модифицированный ЛКАО-интерполяционный метод Применение к соединениям переходных металлов//Изв. АН СССР, Неорг.матер.-1991.-Т.27, N5.-С.970-974.
 - 20.Экспериментальное и теоретическое исследование рентгеновских эмиссионных спектров карбидов молибдена/Гармаш А.Ю., Жураковский Е.А., Иващенко В.И., Михеев В.И. и др.//Металлофизика.-1991.-Т.13, N8.- С.97-101.
 - 21.Электронная структура нестехиометрических гидридов Ti /Иващенко В.И., Гравит Э.В., Немошкаленко В.В., Жалко-Титаренко А.В.//Металлофизика.-1992.-Т.14,N11.-С.16-23.
 - 22.Иващенко В.И., Кривицкий В.П. Плотности состояний и рентгеновские эмиссионные спектры VN_x //Металлофизика.-1992.-

Т. 14, N12.-С.19-23.

23. Ivashchenko V.I., Maiboroda V.P. Electronic structure of substoichiometric compounds TiC_x , TiN_x , VC_x and VN_x // Abstracts, 5-th International Conf. on Electron Spectroscopy.-Kiev, 1993.-P.1.24.

24. Иващенко В.И., Шевченко В.И., Немошкаленко В.В. Исследование фононных аномалий в δ -NbN рекурсионным методом//Металлофизика.-1993.-Т715, N6.-С.67-93.

25. Иващенко В.И., Шевченко В.И., Немошкаленко В.В. Применение рекурсионного метода для исследования электронной структуры NbN_x//Металлофизика.-1993.-Т.15, N 7.-С.88-92.

26. Иващенко В.И., Трофимова Е.П., Лисенко А.А. Электронная структура нестехиометрических нитридов ниобия//Металлофизика.1993.-Т.15, N10.-С.28-34.

27. Плотности состояний и межатомное взаимодействие в нестехиометрических кубических карбидах иттрия, циркония, ниобия и молибдена/Иващенко В.И., Трофимова Е.П., Лисенко А.А., Бекенев В.Л.//Металлофизика.-1994.-Т.16, N5.-С.56-62.

28. Вплив релаксації атомів металу навколо вакансії на електронну будову і стабільність NbN_{0.97}//Иващенко В.И., Шевченко В.И., Немошкаленко В.В., Майборода В.П.//Доповіди АН України-1994.-N4.-С.74-77.

29. Investigation of the electronic structure of cubic Mo_xTi_{1-x}C_y alloys/Krainik V.V., Lisenko A., Ivashchenko V.I., Bekenev V.L.//Phys.Stat.Solidi (b).-1996.-V.194, N2.-P.575-583.

Иващенко В.И. Электронное строение и свойства кубических идеальных и дефектных фаз внедрения 3d-, 4d-металлов. Диссертация в форме рукописи на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. Киев: Институт проблем материаловедения НАН Украины, 1996 г.

Защищается 40 научных работ, содержащих теоретическое исследование электронного строения, природы фононных аномалий в тугоплавких соединениях переходных металлов. С этой целью реализован ряд методов теоретического исследования электронной и фононной структуры карбидов,

нитридов гидридов и окислов d-металлов. Разработана теория структурно-магнитных превращений в VN и CrN. Детально изучен механизм влияния атомов замещения и вакансий в обеих подрешетках на электронную и фононную структуру розупорядоченных и упорядоченных тугоплавких соединений. Исследована электронная структура реальных симметричных поверхностей этих соединений.

Ключові слова: електронна будова, щільність станів, поверхня Фермі, когезійна енергія, структурно-магнітні перетворення, фононні аномалії, реальні симетричні поверхні.

Ivashchenko V.I. Electronic structure and properties of cubic ideal and defect interstitial phases of 3d-, 4d-metals. A thesis in the form of manuscript for the Doctor's Degree in Physics and Mathematics, the speciality 01.04.07 - Solid State Physics. Kyiv: Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, 1996.

The thesis is based on 40 scientific works and include the theoretical investigation of the electronic structure, nature of phonon anomalies in the refractory transition metal compounds. For this purpose, the methods of theoretical investigation of electronic and phonon structure of d-metal carbide, nitride, hydride and oxide are realized. The theories of structural-magnetic phase transitions are developed in VN and CrN. The mechanism of influence of substitution atoms and vacancies in both sublattices on electronic and phonon structures of disordered and ordered refractory compounds is studied in detail. The electronic structure of real surfaces of these compounds is investigated.

Key words: electronic structure, density of state, Fermi surface, cohesion energy, structural-magnetic transition, phonon anomalies, real sumetrycal surfaces.

Відав

436 389

АВ 35.289

Підп. до друку 27.05 1996р. Формат 60x84/16. Папір офс.
друк. офс. Умов. друк. л. 2,75. Умов. фарб.-відб. 2,8
Обл.-вид.л. 2 . Тираж 400 прим. Зам. 415

Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича АН України
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.

Дільниця Оперативної поліграфії
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича АН України
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.