

## Эффекты нестехиометрии и упорядочения на периоде базисной решетки карбида ванадия $VC_y$

А. С. Курлов, А. И. Гусев<sup>1)</sup>

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 24 января 2017 г.

Изучено влияние нестехиометрии и упорядочения на период  $a_{B1}$  базисной решетки карбида ванадия  $VC_y$  ( $0.65 < y < 0.875$ ). С учетом направления статических смещений атомов вблизи вакансии рассмотрено изменение периода решетки неупорядоченного карбида  $VC_y$  при уменьшении содержания углерода. Предложена модель расчета периода  $a_{B1}$  базисной решетки карбида ванадия с учетом нестехиометрии и упорядочения. Показано, что упорядочение карбида ванадия  $VC_y$  с образованием сверхструктур  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$  приводит к росту периода базисной решетки по сравнению с неупорядоченным карбидом.

DOI: 10.7868/S0370274X17060030

Карбид ванадия  $VC_y$  входит в группу сильно нестехиометрических соединений переходных металлов IV-VI групп ( $M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$ ) [1]. Неупорядоченный кубический (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) карбид ванадия имеет широкую область гомогенности от  $VC_{0.65}$  до  $VC_{0.875}$  с уникальным положением верхней границы, существенно удаленной от стехиометрического состава  $MC_{1.0}$  [1]. Других неупорядоченных кубических карбидов с таким положением верхней границы области гомогенности нет. В области гомогенности неупорядоченного  $VC_y$  в результате отжига при температуре ниже 1360 К могут образовываться две упорядоченные фазы  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$  [1–3]. Особенно легко образуется кубическая (пр. гр.  $P4_332$ ) упорядоченная фаза  $V_8C_7$ .

В литературе есть сведения об изменении периода кристаллической решетки в зависимости от состава нестехиометрического кубического карбида ванадия. Однако в большинстве исследований не определено, каково структурное состояние изученных образцов – неупорядоченное или упорядоченное.

Впервые увеличение периода базисной решетки при превращении  $VC_{0.875} \rightarrow V_8C_7$  было зафиксировано в работе [3], согласно которой при комнатной температуре период базисной решетки закаленного неупорядоченного карбида  $VC_{0.875}$  составлял 4.1662 Å, а упорядоченного карбида этого же состава – 4.1667 Å (или 8.3334 Å для кубической сверхструктуры  $V_8C_7$  с удвоенным периодом решетки). Это хорошо согласуется со скачкообразным изменением у карбида ванадия периода базисной решетки от 4.202 до 4.200 Å в результате разупорядочения фа-

зы  $V_8C_7$  при нагреве выше температуры превращения порядок  $\rightarrow$  беспорядок  $T_{trans} = 1413 \pm 10$  К [3]. В [4] установлено, что при комнатной температуре период базисной решетки упорядоченной моноклинной фазы  $V_6C_5$  во всей ее области гомогенности больше, чем период  $a_{B1}$  неупорядоченного  $VC_y$ .

Работ по определению периода решетки именно неупорядоченного карбида ванадия мало. В работе [5] однофазные образцы кубического карбида ванадия  $VC_y$  ( $y = 0.762, 0.782, 0.808, 0.825, 0.869$ ) были синтезированы газовой карбидизацией волокон ванадия диаметром  $\sim 0.25$  мм в метане  $CH_4$  при  $\sim 1780$  К в течение 8 ч. В работе [6] образцы  $VC_y$  ( $y = 0.72, 0.74, 0.76, 0.79, 0.84$  и  $0.88$ ) были синтезированы карботермическим восстановлением оксида  $V_2O_3$  газовой сажей при температуре  $\sim 2300$  К в течение 15 ч; образцы от  $VC_{0.72}$  до  $VC_{0.79}$  содержали до 1.0 ат.% примесного кислорода, а в образцах  $VC_{0.84}$  и  $VC_{0.88}$  содержание примесного кислорода было  $\sim 0.3$  ат.%.

В работах [4, 7] образцы неупорядоченного кубического карбида ванадия  $VC_y$  ( $y = 0.66, 0.79, 0.83, 0.87$ ) получали горячим прессованием смеси порошков карбида ванадия  $VC_{0.87}$  и металлического ванадия в атмосфере аргона Ar при температуре около 2200 К и давлении прессования 35 МПа в течение 0.5 ч. Содержание примесного кислорода в полученных образцах составляло от 0.3 до 0.6 ат.%.

Данная работа впервые посвящена систематическому определению зависимости периода базисной решетки со структурой  $B1$  от содержания углерода в неупорядоченном кубическом (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) карбиде ванадия  $VC_y$  и в упорядоченных моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ )  $V_6C_5$  и кубической (пр. гр.  $P4_332$ )  $V_8C_7$  фазах в пределах их областей гомогенности.

<sup>1)</sup>e-mail: gusev@ihim.uran.ru

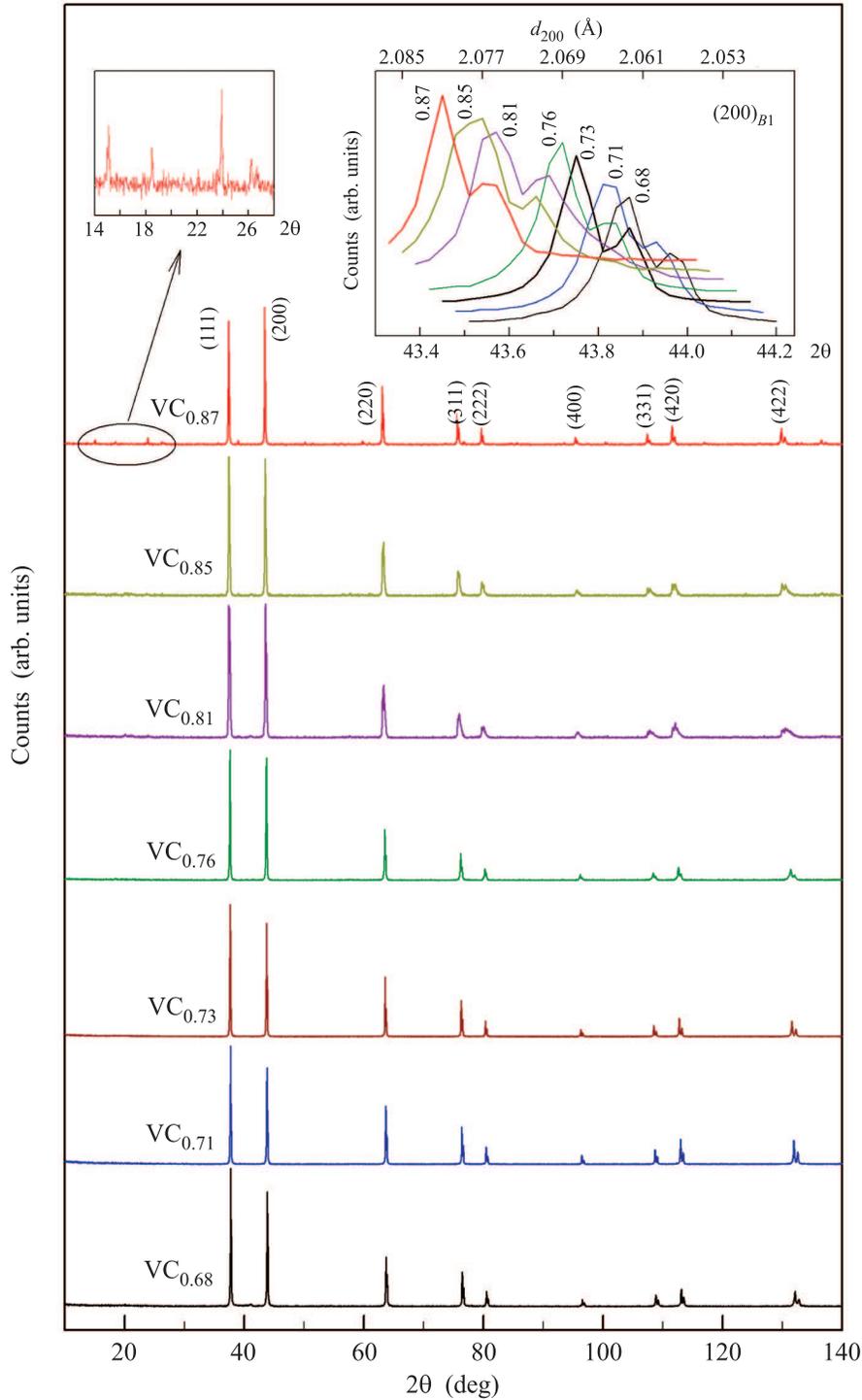


Рис. 1. (Цветной онлайн) Рентгенограммы синтезированных образцов  $VC_y$ . На левой вставке показан участок рентгенограммы карбида  $VC_{0.87}$  с дифракционными отражениями, характерными для упорядоченной фазы  $V_8C_7$ . На вставке справа – расщепление дифракционных отражений  $(200)_{B1}$  карбидов  $VC_y$  и смещение отражений  $(200)_{B1}$  в область меньших углов  $2\theta$  или больших межплоскостных расстояний  $d$  при увеличении содержания углерода  $y$

Образцы нестехиометрического кубического (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) карбида  $VC_y$  с разным составом ( $y = 0.68, 0.71, 0.73, 0.76, 0.81, 0.85$  и  $0.87$ ) в пределах

его области гомогенности синтезировали твердофазным вакуумным спеканием смеси порошков V и C. Синтез проводили в вакуумной высокотемператур-

**Таблица 1.** Атомные координаты в упорядоченной кубической (пр. гр. # 212 –  $P4_332$ ) фазе  $V_8C_{7-\delta}$  ( $\delta \cong 0.03$ ) нестехиометрического карбида ванадия

| Атом          | Позиция и кратность | Атомные координаты ( $a = 8.336(1) \text{ \AA}$ ) |           |           | Степень заполнения |
|---------------|---------------------|---|-----------|-----------|--------------------|
|               |                     | $x/a$   | $x/a$     | $y/a$     |                    |
| C1 (вакансия) | 4(b)                | 0.6250  | 0.6250    | 0.6250    | 0                  |
| C2            | 4(a)                | 0.1250  | 0.1250    | 0.1250    | $\sim 0.97$        |
| C3            | 12(d)               | 0.1250  | 0.6248(2) | 0.6252(2) | 1.0                |
| C4            | 12(d)               | 0.1250  | 0.3720(2) | 0.8780(2) | 1.0                |
| V1            | 8(c)                | 0.3705  | 0.3705    | 0.3705    | 1.0                |
| V2            | 24(e)               | 0.126   | 0.3815    | 0.128     | 1.0                |

ной печи LF-22-2000 (Centorr/Vacuum Industries) при температуре от 1573 до 2073 К в вакууме 0.0013 Па ( $10^{-5}$  мм рт.ст.) в течение 5 ч.

Кристаллическую структуру, фазовый состав и параметры решетки образцов  $VC_y$  определяли методом рентгеновской дифракции на автодифрактометре Shimadzu XRD-7000 в интервале углов  $2\theta = 10 \dots 140^\circ$  с пошаговым сканированием  $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$  и временем экспозиции 2 с в точке в излучении  $CuK\alpha_{1,2}$ . Рентгенограммы анализировали с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [8]. Кристаллическую структуру упорядоченного карбида  $V_8C_7$  дополнительно исследовали методом TOF-нейтрографии (time-of-flight – по времени пролета) на дифрактометре высокого разрешения HRFD [9], действующем на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Измерения выполняли при температуре 293 К.

Химический анализ образцов  $VC_y$  на содержание общего  $C_{total}$  и свободного  $C_{free}$  углерода проводили с помощью анализатора МЕТАВАК CS-30. Содержание примесных элементов определяли на масс-спектрометре Perkin Elmer SCIEX-ELAN 9000 и методом EDX анализом на микроскопе JEOL JSM 6390 LA с анализатором JED 2300.

На рис. 1 показаны рентгенограммы синтезированных карбидов ванадия  $VC_y$  с разным содержанием углерода  $y$  в интервале от 0.68 до 0.87. О высокой степени гомогенности синтезированных карбидов  $VC_y$  свидетельствует расщепление  $CuK\alpha_{1,2}$ -дублетов, которое наблюдается уже для линии (200) в области малых углов  $2\theta \approx 43^\circ$  (см. вставку на рис. 1). Образцы  $VC_y$  ( $y = 0.68, 0.71, 0.73, 0.76, 0.81, 0.85$ ) содержат только неупорядоченный кубический (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) карбид ванадия. Уточнение дифракционных данных образца  $VC_{0.87}$  показало, что даже после закалки от температуры  $\sim 2000$  К этот образец содержит  $\sim 80$  вес.% упорядоченной кубической (пр. гр.  $P4_332$ ) фазы  $V_8C_7$  и  $\sim 20$  вес.% неупорядоченного карбида  $VC_{0.87}$  с периодом  $4.162 \text{ \AA}$  (см. рис. 1,

левая вставка). Период решетки  $a_{ord}$  упорядоченной фазы  $V_8C_7$  составляет  $8.336 \text{ \AA}$ . Период решетки базисной неупорядоченной кубической фазы равен половине периода решетки  $a_{ord}$  упорядоченной фазы, т.е.  $a_{ord}/2 = 4.168 \text{ \AA}$ , и больше периода  $a_{B1} = 4.162 \text{ \AA}$  неупорядоченного карбида  $VC_{0.875}$ . Это согласуется с данными [4] о скачкообразном увеличении периода базисной решетки карбида ванадия при превращении беспорядок–порядок  $VC_{0.875}$ – $V_8C_7$ .

Нейтроннограмма карбида ванадия  $VC_{0.87}$  изображена на рис. 2а. На ней наряду со структурными отражениями карбида  $VC_{0.875}$  видны слабые сверхструктурные отражения упорядоченной фазы  $V_8C_7$ . Особенно хорошо они наблюдаются в области больших  $d_{hkl}$ . На профилях некоторых дифракционных пиков слева наблюдаются плечи, наличие которых обусловлено присутствием в исследованном образце неупорядоченной фазы  $VC_{0.875}$  со структурой  $B1$ , период решетки которой  $a_{B1} < a_{V_8C_7}/2$ . Поэтому обработку нейтроннограммы проводили в двухфазной модели, учитывающей наличие упорядоченной  $V_8C_7$  и неупорядоченной  $VC_{0.875}$  фаз. Как пример на рис. 2б показан участок нейтронного дифракционного спектра, а на вставке приведено описание профилей отражения (222) упорядоченной фазы  $V_8C_7$  и отражения (111) $_{B1}$  неупорядоченной фазы  $VC_{0.875}$ .

Координаты атомов углерода и ванадия в структуре фазы  $V_8C_7$  определяли по дифракционным нейтронным и рентгеновским данным.

Найденная структура упорядоченной фазы  $V_8C_{7-\delta}$  (табл. 1) отличается небольшими смещениями атомов V1, несколько большими смещениями атомов V2 и малыми смещениями атомов C3 и C4 из позиций идеальной сверхструктуры. Атомы V2, образующие ближайшее октаэдрическое окружение  $\square V_6$  вакантных узлов  $\square$  углеродной подрешетки, смещены по направлению к вакансии. Ранее заметные смещения атомов в упорядоченной фазе типа  $V_8C_7$  по направлению к вакансии были отмечены авторами [7, 10]. Все расстояния V–V в

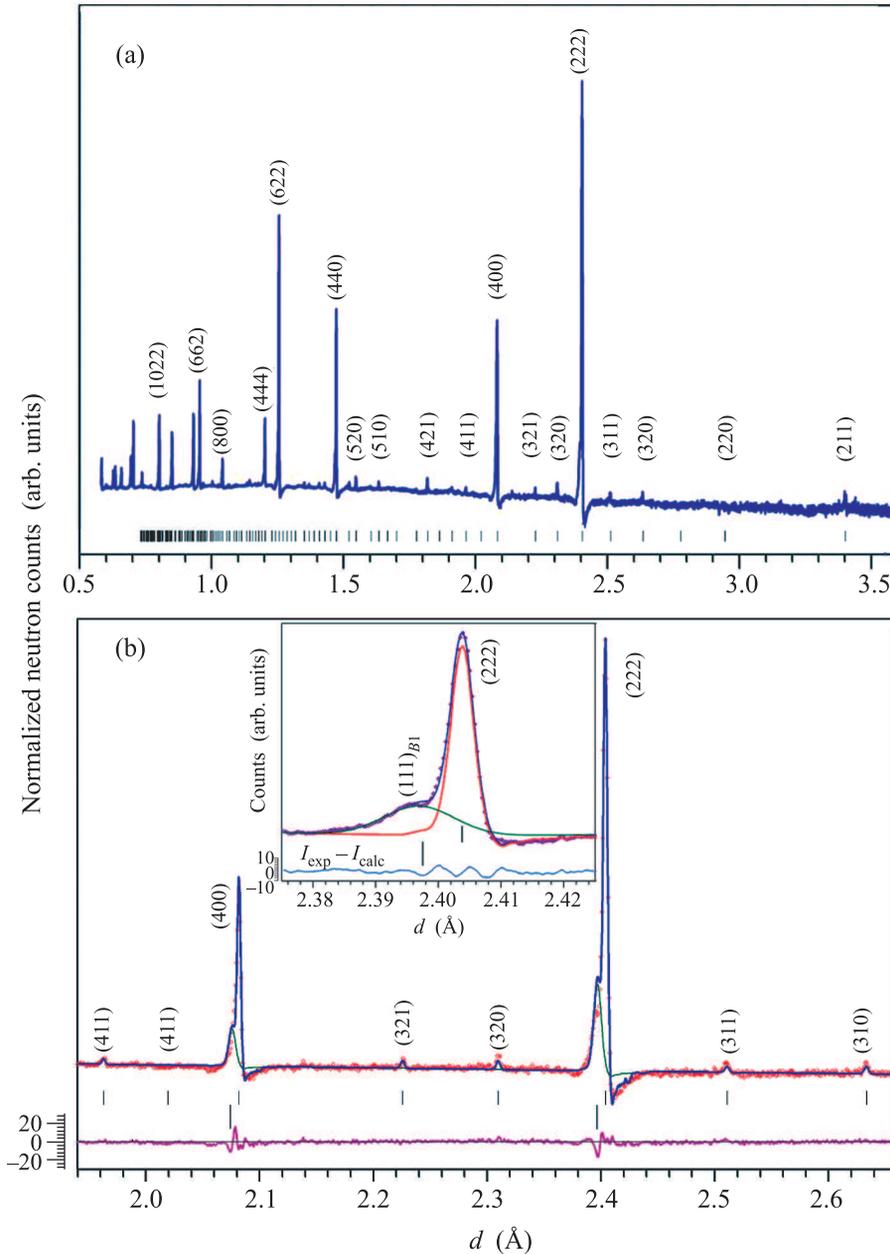


Рис. 2. (Цветной онлайн) Общий вид (а) нейтронограммы карбида ванадия  $VC_{0.87}$  и (б) – уточнение нейтронограммы. Наряду с упорядоченной фазой присутствует неупорядоченная фаза со структурой  $B1$ . Экспериментальный спектр показан точками, теоретический спектр и вклады упорядоченной и неупорядоченной фаз в него – сплошными линиями. На вставке – описание отражения  $(222)$  упорядоченной фазы  $V_8C_7$  и отражения  $(111)_{B1}$  неупорядоченной фазы  $VC_{0.875}$ . Короткие и длинные вертикальные штрихи указывают положения дифракционных отражений упорядоченной  $V_8C_7$  и неупорядоченной  $VC_{0.875}$  фаз соответственно

идеальной сверхструктуре  $V_8C_7$  равны  $2.946 \text{ \AA}$ , а в реальной сверхструктуре составляют от  $2.883$  до  $3.058 \text{ \AA}$ . Величина и направление атомных смещений в изученной сверхструктуре  $V_8C_{7-\delta}$  показаны на рис. 3 в плоскости  $(001)_{B1}$  или в эквивалентной ей плоскости  $(00z)$  с  $z \approx 0.625$  фазы  $V_8C_7$ .

Изменение периода решетки  $a_{B1}(y)$  синтезированного карбида ванадия в области гомогенности кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) неупорядоченной фазы  $VC_y$  показано на рис. 4. Для сравнения приведены данные предшествующих исследований [4–6]. В пределах точности экспериментальных результатов

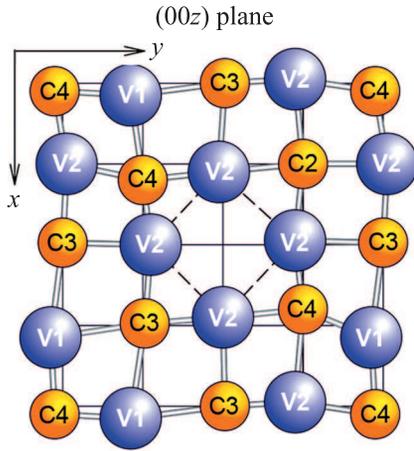


Рис. 3. (Цветной онлайн) Смещения атомов V и C вблизи вакантного узла в плоскости (00z) с  $z \approx 0.625$  фазы  $V_8C_7$ . Для наглядности размер смещений увеличен в 500 раз. Сечения вакантных октаэдров  $\square V_6$  плоскостью (00z) показаны пунктиром, тонкая сплошная линия – идеальная атомная сетка структуры B1 в плоскости (00z), нумерация атомов соответствует табл. 1

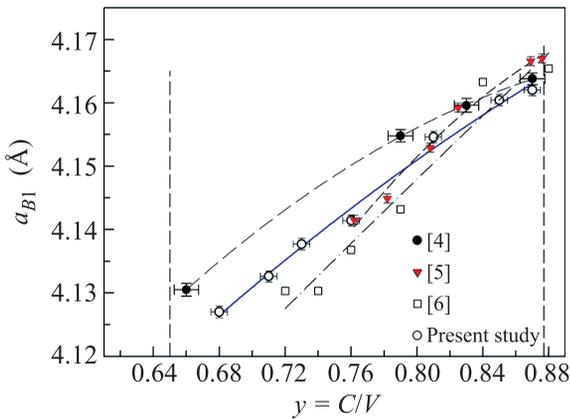


Рис. 4. (Цветной онлайн) Период решетки  $a_{B1}(y)$  карбида ванадия в области гомогенности кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) неупорядоченной фазы  $VC_y$ : (●) – [4], (▼) – [5], (□) – [6], (○) – данные настоящей работы. Границы области гомогенности фазы  $VC_y$  показаны вертикальными пунктирами

все концентрационные зависимости периода являются квадратичными функциями от содержания атомов углерода  $y$ , т.е.  $a_{B1}(y) = a_0 + a_1y + a_2y^2$ . Данные [6] явно занижены из-за большого содержания примесного кислорода в неметаллической подрешетке карбидов, особенно в области от  $VC_{0.72}$  до  $VC_{0.79}$ . Наибольшее согласование данных из разных работ наблюдается в области  $VC_{0.80-0.87}$ . Период решетки синтезированного в [6] неупорядоченного карбида ванадия  $VC_y$  с кубической структурой B1 описывается

функцией  $a_{B1}(y) = a_0 + a_1y + a_2y^2$  с параметрами  $a_0 = 3.8954$ ,  $a_1 = 0.4550$  и  $a_2 = -0.1693 \text{ \AA}$ .

Рентгеновское и нейтронографическое исследование упорядоченной фазы  $V_8C_7$  показало, что атомы V, образующие октаэдрическое окружение вакантных узлов  $\square$  неметаллической подрешетки, смещены по направлению к вакансии. Если в неупорядоченном карбиде  $VC_y$  атомы V тоже смещаются к вакансии, то рост концентрации вакантных междоузлий  $\square V_6$ , имеющих меньший линейный размер по сравнению с заполненными октаэдрическими междоузлиями  $CV_6$ , должен сопровождаться уменьшением периода  $a_{B1}$ . Действительно, увеличение концентрации вакансий (или уменьшение концентрации атомов углерода) сопровождается наблюдаемым уменьшением периода решетки неупорядоченного карбида ванадия  $VC_y$  (см. рис. 4).

В нестехиометрических карбидах с базисной структурой B1 каждый атом металла находится в ближайшем окружении шести узлов неметаллической подрешетки, которые могут быть заняты атомами углерода или вакантны. Это дает возможность представить карбид  $VC_y$  со структурой B1 как совокупность кластеров в форме многогранников Дирихле–Вороного, т.е. искаженной ячейки Вигнера–Зейтца (в структуре B1 ячейкой Вигнера–Зейтца является ромбододекаэдр). Каждый кластер включает в себя атом V, расположенный в центре, и шесть узлов углеродной подрешетки (рис. 5), которые могут быть заняты атомами углерода или

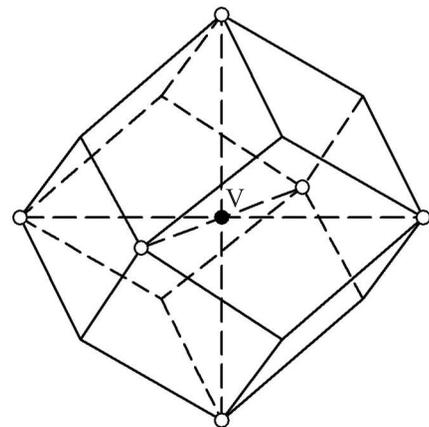


Рис. 5. Кластерная фигура в виде ромбододекаэдра, используемая для описания объема кристаллической решетки нестехиометрического карбида ванадия  $VC_y$  с базисной кубической структурой типа B1: (○) – узел углеродной подрешетки, (●) – атом ванадия V

вакантны. Такие кластеры заполняют весь объем кристалла, обеспечивают непрерывность среды,

учитывают все узлы кристаллической решетки и позволяют описать изменение объема или периода элементарной ячейки карбида  $VC_y$  как функцию состава  $y$  и степени дальнего порядка  $\eta$ .

В первом приближении будем полагать, что объем кластера  $V_m$  зависит только от числа вакансий  $m$  в нем. В этом случае объем  $V$  кристалла можно представить в виде

$$V = N \sum_{m=0}^6 \lambda_m P_m(y, \eta) V_m, \quad (1)$$

где  $N$  – число узлов металлической подрешетки;  $\lambda_m = C_6^m$  – мультиплетность  $m$ -конфигурации кластера.  $P_m(y, \eta)$  – вероятность образования в кристалле кластера с числом вакансий, равным  $m$ ;  $\eta$  – параметр дальнего порядка.

С другой стороны, объем неупорядоченного карбида можно представить через период решетки  $a_{B1}(y) = a_0 + a_1 y + a_2 y^2$  как  $V = (N/4) a_{B1}^3(y)$ . С учетом этого уравнение (1) для неупорядоченного карбида примет вид

$$\sum_{m=0}^6 \lambda_m P_m(y, 0) V_m = (a_0 + a_1 y + a_2 y^2)^3 / 4, \quad (2)$$

где  $P_m(y, 0) = (1-y)^m y^{(6-m)}$  – вероятность образования в неупорядоченном карбиде кластера, включающего  $m$  вакансий. Решением уравнения (2) является выражение для объема кластера:

$$V_m = \frac{1}{4} \sum_{k=m}^6 A_{6-k} \frac{k!(6-m)!}{6!(k-m)!}, \quad (3)$$

где  $A_{6-k}$  – коэффициенты при  $y^k$  в правой части уравнения (2).

Вклад каждого кластера в общий объем кристалла пропорционален его вероятности  $P_m$ . Для равновесных условий вероятность  $P_m(y, \eta)$  существования кластера, содержащего  $m$  вакансий, в упорядоченной фазе типа  $M_{2t}C_{2t-1}$  с любой степенью дальнего порядка можно представить в виде [1]:

$$P_{m,t}(y, \eta) = \frac{1}{\Phi} \sum_f \frac{g_f}{C_6^{v(t,f)}} \sum_{v=0}^{v(t,f)} C_{6-m}^{v(t,f)-v} C_m^v n_1^{[v(t,f)-v]} \times \\ \times n_2^{[6-m-v(t,f)+v]} (1-n_1)^v (1-n_2)^{(m-v)}, \quad (4)$$

где  $g_f$  – мультиплетность неэквивалентных позиций металлических атомов, находящихся в центре каждого кластера ( $\sum_f g_f = \Phi$ );  $v(t, f)$  – число узлов вакансионной подрешетки, принадлежащих кластеру с мультиплетностью  $g_f$  в сверхструктуре типа

$M_{2t}C_{2t-1}$ ;  $n_1 = y - (2t-1)\eta/2t$  и  $n_2 = y + \eta/2t$  – вероятности обнаружения атома углерода на узле вакансионной и углеродной подрешеток при образовании сверхструктуры типа  $M_{2t}C_{2t-1}$ .

Используя уравнения (1), (3) и (4), можно найти объем кристалла и соответственно период базисной решетки  $a_{B1}$  нестехиометрического карбида  $VC_y$  с любой степенью порядка  $\eta$ . В упорядоченном карбиде величина  $\eta$  может изменяться от  $\eta_{\text{trans}}$  (значение параметра порядка в точке перехода) до  $\eta_{\text{max}}$ . Поэтому период  $a_{B1}$  упорядоченного карбида можно считать для этих двух предельных случаев.

Согласно [1] зависимости  $\eta_{\text{max}}$  и  $\eta_{\text{trans}}$  от состава карбида  $MC_y$  при образовании упорядоченной фазы  $M_{2t}C_{2t-1}$  без учета ее границ следующие:

$$\eta_{\text{max}}(y) = \begin{cases} 2t(1-y), & \text{если } y > (2t-1)/2t, \\ 2ty/(2t-1), & \text{если } y < (2t-1)/2t \end{cases} \quad (5)$$

и

$$(\eta_{\text{trans}}/2)[\partial S_c(y, \eta)/\partial \eta]_{\eta=\eta_{\text{trans}}} - S_c(y, \eta_{\text{trans}}) + \\ + S_c(y, 0) = 0, \quad (6)$$

где  $S_c(y, \eta)$  – конфигурационная энтропия, равная

$$S_c(y, \eta) = -(k_B/2t) \{ n_1 \ln n_1 + (1-n_1) \ln(1-n_1) + \\ + (2t-1)[n_2 \ln n_2 + (1-n_2) \ln(1-n_2)] \}. \quad (7)$$

Области гомогенности упорядоченных фаз  $M_{2t}C_{2t-1}$  ограничены нижней  $y_{\text{low}}$  и верхней  $y_{\text{up}}$  границами. На границах области гомогенности параметр дальнего порядка обращается в ноль, а максимальная величина  $\eta$  может быть достигнута для стехиометрического состава  $y_{\text{st}} = (2t-1)/2t$  упорядоченной фазы. Это можно учесть, представив зависимость параметра дальнего порядка  $\eta$  от состава  $y$  упорядоченной фазы как

$$\eta = \begin{cases} \eta_{\text{id}}(y - y_{\text{low}})/(y_{\text{st}} - y_{\text{low}}), & \text{если } y_{\text{st}} \geq y \geq y_{\text{low}}, \\ \eta_{\text{id}}(y - y_{\text{up}})/(y_{\text{st}} - y_{\text{up}}), & \text{если } y_{\text{st}} \leq y \leq y_{\text{up}}, \end{cases} \quad (8)$$

где  $\eta_{\text{id}}(y)$  – зависимость максимального или равновесного параметра дальнего порядка для сверхструктуры  $M_{2t}C_{2t-1}$  от ее состава  $y$ , рассчитанная без учета границ области гомогенности по формулам (5) или (6) соответственно.

Фаза  $V_6C_5$  имеет область гомогенности от  $VC_{0.75}$  до  $VC_{0.845}$  [1, 4], у фазы  $V_8C_7$  область гомогенности очень узкая от  $VC_{0.871}$  ( $V_8C_{6.97}$ ) до  $VC_{0.877}$  ( $V_8C_{7.02}$ ) [10, 11].

В первом варианте расчета предполагали, что в нестехиометрическом карбиде ванадия  $VC_y$  достигнута максимальная степень дальнего порядка  $\eta_{b-\max}$ . Во втором варианте предполагали, что в упорядоченном карбиде параметр дальнего порядка имеет такое же значение, как при температуре фазового перехода беспорядок-порядок  $T_{\text{trans}}$ , т.е.  $\eta_{b-\text{trans}}$ .

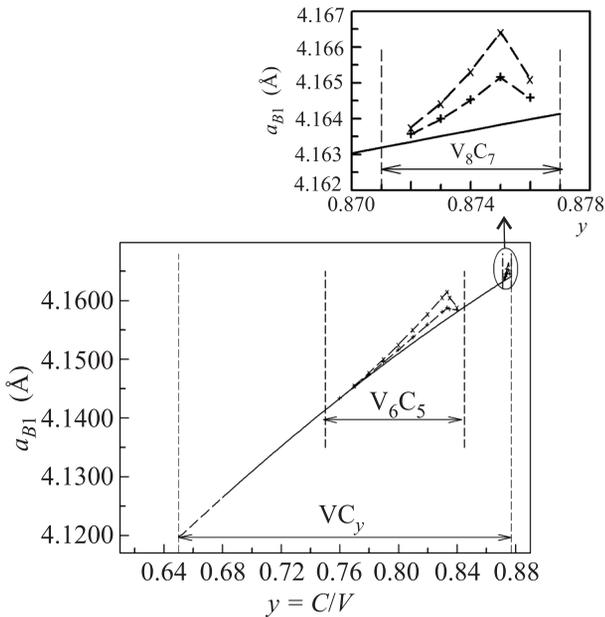


Рис. 6. Зависимости периода базисной кубической решетки  $a_{B1}$  от состава карбида ванадия в неупорядоченном (сплошная линия) и упорядоченных  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$  (пунктир) состояниях при температуре 300 К. (x) – расчет в приближении максимальной степени дальнего порядка  $\eta_{b-\max}$  в упорядоченных фазах, (+) – расчет в приближении степени дальнего порядка, соответствующей температуре фазового перехода беспорядок-порядок  $T_{\text{trans}}$ , т.е.  $\eta_{b-\text{trans}}$ . Границы областей гомогенности фаз  $VC_y$ ,  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$  показаны вертикальными пунктирами

Расчитанные изменения периода базисной решетки  $a_{B1}$  неупорядоченного карбида ванадия  $VC_y$  и упорядоченных фаз  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$  в их областях гомогенности показаны на рис. 6. Видно, что упорядочение сопровождается некоторым ростом периода  $a_{B1}$  по сравнению с неупорядоченным карбидом. Сравнение результатов расчета с литературными данными по периоду базисной решетки  $a_{B1}$  упорядочен-

ных фаз  $V_6C_5$  [1, 4] и  $V_8C_7$  [3, 7] показало, что к экспериментальным значениям  $a_{B1}$  наиболее близки значения периода, рассчитанные в приближении  $\eta = \eta_{b-\text{trans}}$ .

Нанокристаллические порошки карбида ванадия, как правило, аттестуют по составу, сравнивая их период решетки с концентрационной зависимостью периода решетки крупнозернистого (bulk) карбида  $VC_y$ . Это неправильно, так как нанопорошки  $VC_y$  имеют очень большую удельную поверхность и химически активны к парам воды и газовым примесям, особенно к кислороду. Поэтому период решетки нанопорошков заметно отличается от такового для крупнозернистого карбида ванадия  $VC_y$ . Для нанопорошков  $VC_y$  нужно находить собственную зависимость  $a_{B1-\text{nano}}(\nu)$  периода решетки от состава.

Авторы благодарят И.А. Бобрикова и А.М. Балагурова за помощь в нейтронографическом исследовании. Исследование выполнено в ИХТТ УрО РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект # 14-23-00025).

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer, Berlin–Heidelberg–New York–London (2001), 607 p.
2. А. И. Гусев, *ЖФХ* **74**, 600 (2000).
3. T. Athanassiadis, N. Lorenzelli, and C. H. de Novion, *Ann. Chum. France* **12**, 129 (1987).
4. V. N. Lipatnikov, W. Lengauer, P. Ettmayer, E. Keil, G. Groboth, and E. Kny, *J. Alloys Comp.* **261**, 192 (1997).
5. L. Ramqvist, *Jernkontorets Annaler* **152**, 467 (1968).
6. А. С. Борухович, Н. М. Волкова, *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **7**, 1529 (1971).
7. D. Rafaja, W. Lengauer, P. Ettmayer, and V. N. Lipatnikov, *J. Alloys Comp.* **269**, 60 (1998).
8. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). ©2009 PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
9. А. М. Балагуров, *Neutron News* **16**, 8 (2005).
10. А. И. Гусев, А. С. Курлов, И. А. Бобриков, А. М. Балагуров, *Письма в ЖЭТФ* **102**, 179 (2015).
11. A. S. Kurlov, A. I. Gusev, E. Yu. Gerasimov, I. A. Bobrikov, A. M. Balagurov, and A. A. Rempel, *Superlatt. Microstr.* **90**, 148 (2016).