

## ОБЗОРЫ

УДК 541.16

**СОЕДИНЕНИЯ ТОРИЯ С НЕМЕТАЛЛАМИ: ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ, ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

© 2008 И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский\*

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург**Статья поступила 26 июня 2007 г.*

Представлен обзор текущего состояния исследований в рамках современных неэмпирических методов вычислительной зонной теории электронной структуры, природы химической связи и ряда физико-химических свойств бинарных Th—X (X = H, B, C, N, O, P, S, As, Se, Sb) и тройных (карбонитриды, тораты и силикаты) соединений тория. Обсуждаются возможности неэмпирических зонных методов для описания структурных состояний, фазовой стабильности, упругих характеристик, рентгеновских эмиссионных, абсорбционных и фотоэлектронных спектров торийсодержащих систем.

**Ключевые слова:** двойные, тройные торийсодержащие фазы, электронное строение, химическая связь, компьютерное материаловедение.

**ВВЕДЕНИЕ**

Торий и его соединения [1—8] привлекают внимание прежде всего как перспективные материалы экспериментальных ядерных реакторов с замкнутым топливным циклом, которые должны обеспечивать высокий уровень безопасности. Для исследований и прогноза свойств торийсодержащих материалов, а также моделирования способов направленного регулирования их функциональных характеристик в последние годы все более активно привлекаются методы компьютерного материаловедения, использующие неэмпирические подходы вычислительной квантовой теории конденсированного состояния вещества.

Целью настоящего обзора является анализ текущего состояния исследований в области компьютерного материаловедения и теоретического прогноза свойств торийсодержащих систем, основанных на результатах их неэмпирических зонных расчетов.

В работе суммированы результаты по моделированию бинарных соединений тория с водородом, бором, углеродом, азотом, кислородом, а также некоторыми *3p-5p*-элементами. Многие из этих соединений являются основой так называемых реакторных материалов. К этой же группе материалов относят и большинство обсуждаемых в работе тройных торийсодержащих фаз со структурой перовскита, а также карбонитриды тория. Кроме того, рассмотрены тройные фазы — силикаты тория, которые представляют особый интерес как минералы, являющиеся основными природными источниками тория.

Подчеркнем, что в данном обзоре мы сосредоточились на систематическом изложении имеющихся результатов по твердофазным соединениям тория с *sp*-неметаллами. Анализ многочисленных данных по торийсодержащим комплексам и молекулам, как и имеющихся сведений об электронной структуре некоторых сплавов тория с *p, d, f*-металлами (например, Th—Al [9], Th—Ce [10, 11] U—Th—Pd [12]) выходит за рамки настоящей работы. Описание особенностей зонной структуры и некоторых свойств металлического тория можно найти в оригинальных работах [13—20].

---

\* E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

В обзоре, наряду со сведениями о зонной структуре, плотностях электронных состояний, характеристиках межатомных связей, зарядовых распределений, мы приводим результаты компьютерного моделирования структурных параметров и параметров фазовой стабильности. Обсуждаются теоретические оценки энергий образования торийсодержащих фаз, существующие методы расчетов их упругих параметров (для моно- и поликристаллических систем), а также рентгеновских эмиссионных, абсорбционных и фотоэлектронных спектров.

## 1. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТОРИЯ

В данном разделе будут рассмотрены особенности электронной структуры и некоторые физико-химические свойства бинарных фаз, образующихся при взаимодействии тория с *sp*-элементами.

**1.1. Гидриды тория.** Интерес к гидридам тория обусловлен перспективами их использования в качестве компонентов ядерного топлива [3], поскольку введение водорода в торий позволяет достичь оптимального нейтронного замедления с относительно низким объемом хладагента. Кроме того, топливо на основе гидрида тория имеет более высокую плотность тяжелого металла, чем традиционные оксидные системы. С другой стороны, богатые по водороду гидриды металлов привлекают внимание как перспективные сверхпроводящие материалы [21, 22]. Например, недавно высказано предположение, что гидриды металлов IV группы при экстремальных давлениях могут переходить в состояние высокотемпературной сверхпроводимости [23]. Среди известных к настоящему дню сверхпроводящих гидридов бинарных металлов [24] богатая по водороду фаза  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  обнаруживает наиболее высокое значение температуры критического перехода  $T_c \sim 8 \div 9 \text{ K}$  [25, 26], тогда как другой гидрид тория —  $\text{ThH}_2$  не является сверхпроводником вплоть до 1,2 K.

Некоторые физические свойства упомянутых фаз  $\text{ThH}_2$  и  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ , образующихся в системе Th—H, описаны в [3]. Дигидрид  $\text{ThH}_2$  имеет тетрагональную структуру (пространственная группа  $I4/mmm$ ,  $Z = 2$ ); приводятся также сведения о существовании метастабильной кубической (тип флюорита, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) фазы  $\text{ThH}_2$  [3]. Структура высшего гидрида  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  (пространственная группа  $I-43d$ ,  $Z = 4$ ) является гораздо более сложной: элементарная ячейка этой фазы включает 16 атомов тория и 60 атомов водорода. Из них 12 атомов  $\text{H}^1$  расположены в центрах тетраэдров  $\text{Th}_4$ , оставшиеся 48 атомов  $\text{H}^2$  находятся в центрах тригольников  $\text{Th}_3$ , [3].

Для описания электронных характеристик гидридов Th предложены две феноменологические модели [27, 28]. В первой предполагали, что в гидридах тория происходит частичное заполнение  $\text{Th}5f$ -состояний; эта модель привлекалась для описания влияния давления на величину  $T_c$  в  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  [27]. Наоборот, авторы [28], исходя из данных экспериментов по фотоэлектронной спектроскопии, полагают, что в прифермиевской области доминируют  $\text{Th}6d$ -состояния.

Зонная структура кубической (флюоритоподобной) фазы  $\text{ThH}_2$  была изучена методом ЛМТО [29]. Авторы обнаружили частичное заселение  $\text{Th}5f$ -состояний за счет их гибридизации с  $\text{H}1s$ -орбиталями. Систематический анализ электронных свойств гидридов тория (в ряду  $\alpha\text{-Th} \rightarrow \text{ThH}_2$  (тетрагональная (t) и кубическая (c) фазы)  $\rightarrow$  и  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ ) выполнен недавно в работе [30] методом FLAPW-GGA.

Эволюцию зонной структуры гидридов Th (с ростом H/Th) представляет рис. 1. Видно, что, например, при переходе  $\alpha\text{-Th} \rightarrow \text{ThH}_2$  введение атомов водорода в решетку тория обуславливает формирование двух  $\text{H}1s$ -подобных зон в области 8,2—3,4 эВ ниже  $E_F$ , которые располагаются между квазиостновыми зонами  $\text{Th}6p$  и прифермиевскими  $\text{Th}6d,5f$ . Эти  $\text{H}1s$ -зоны полностью заняты за счет частичного перехода электронов от атомов тория, в результате чего заполненная часть полосы Th в дигидриде оказывается существенно уже (3,2 эВ), чем в металлическом Th (4,8 эВ).

Детали электронных распределений для  $\text{ThH}_2(\text{t})$  иллюстрирует рис. 2, где приводится также рентгеновский фотоэлектронный спектр (РФС) валентной полосы дигидрида [28]. Видно, что двухпиковая структура спектра хорошо воспроизводится в расчетах FLAPW-GGA [30].

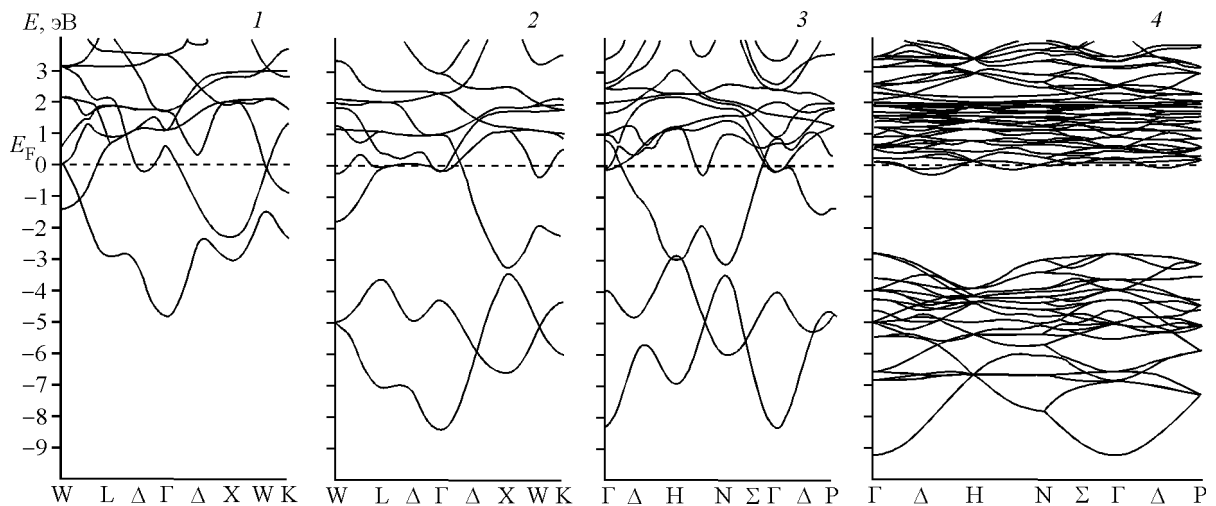


Рис. 1. Энергетические зоны: 1 —  $\alpha$ -Th, 2 —  $\text{ThH}_2(\text{c})$ , 3 —  $\text{ThH}_2(\text{t})$  и 4 —  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ . Расчеты FLAPW-GGA [30]

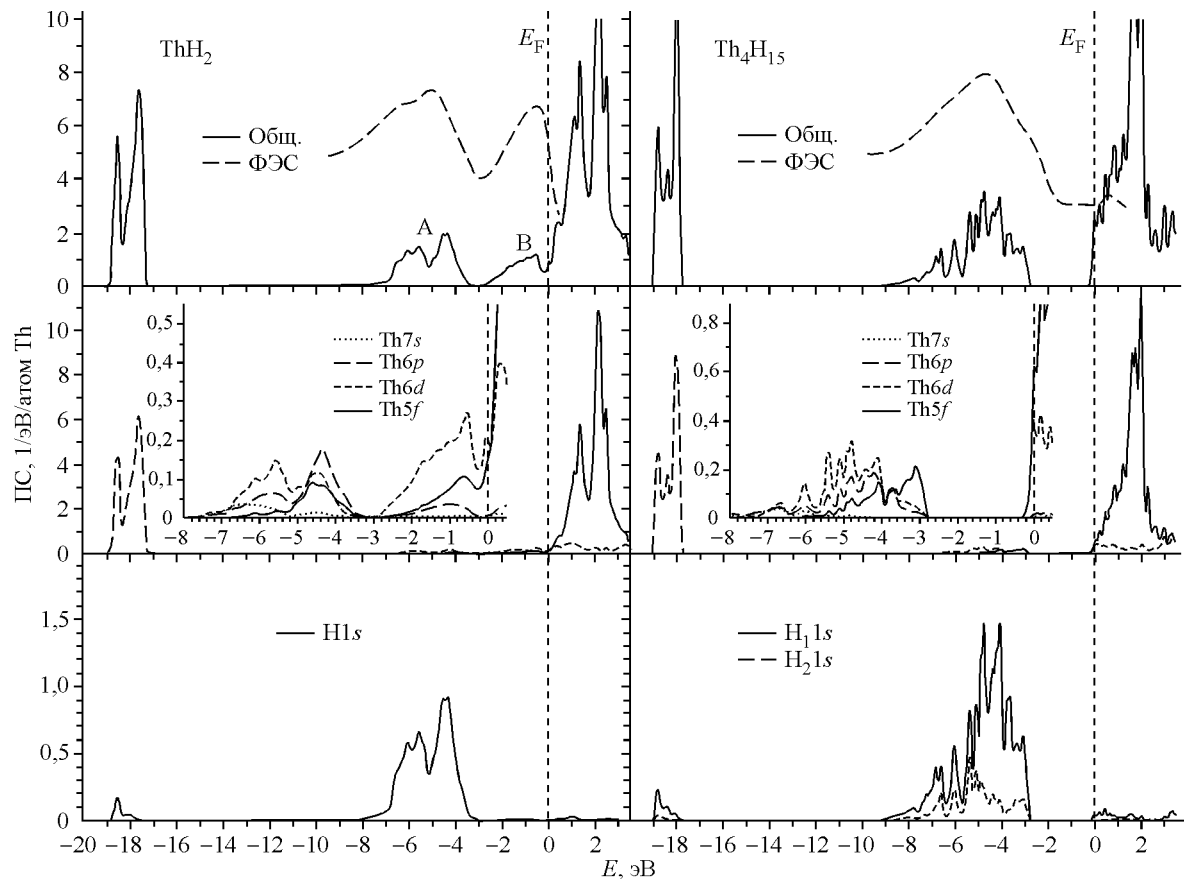


Рис. 2. Полные и парциальные плотности состояний  $\text{ThH}_2(\text{t})$  и  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  [30] и фотоэлектронные спектры этих гидридов согласно [38]

Нижний пик *A* соответствует  $\sigma$ -связывающим  $\text{H}1s$ — $\text{H}1s$ -взаимодействиям; верхний пик *B* отражает в основном состояния тория.  $\text{Th}5f$ -состояния перекрываются с  $\text{H}1s$ -зонами и примешиваются к заполненным зонам вблизи  $E_F$ ; это указывает на возможность стабилизации дигидридной фазы при некотором понижении электронной концентрации, например, при образова-

нии нестехиометрических составов  $\text{ThH}_{2-x}$ , когда  $E_F$  достигнет минимума плотности состояний (ПС).

При переходе  $\text{ThH}_2 \rightarrow \text{Th}_4\text{H}_{15}$  рост содержания водорода приводит к дальнейшему опустошению зон тория и росту ширины  $\text{H}1s$ -подобной полосы от 4,8 эВ ( $\text{ThH}_2$ ) до 6,3 эВ ( $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ ). Уровень Ферми пересекает  $\text{Th}6d,5f$ -подобные зоны. Сравнение плотностей состояний [30] с РФС  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  [28] показывает, что наиболее интенсивный спектральный пик (при  $-5$  эВ) формируют состояния атомов  $\text{H}^2$ , тогда как состояния атомов  $\text{H}^1$  находятся ниже по шкале энергий. Уровень Ферми расположен на крутом склоне ПС, т.е.

величина  $N(E_F)$  будет весьма чувствительной к изменению стехиометрии образцов  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  (по водороду). Весьма интересным оказывается изменение соотношения вкладов  $5f/6d$  состояний Th в ряду  $\alpha\text{-Th} \rightarrow \text{ThH}_2 \rightarrow \text{Th}_4\text{H}_{15}$  (табл. 1): для тория эти вклады сравнимы, для дигирида преобладает вклад  $\text{Th}6d$ , тогда как для высшего гидрида  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  наиболее значительный (более 50 %) вклад в  $N(E_F)$  вносят  $\text{Th}5f$ -состояния.

Расчеты [30] констант Зоммерфельда  $\gamma$  (в модели свободных электронов  $\gamma^{\text{теор}} = (\pi^2/3) \times N(E_F)k_B^2$ , см. табл. 1) показывают, что эта величина максимальна для металлического тория — в согласии с экспериментом [31]. Кроме того, рассчитанные величины  $\gamma$  позволяют оценить константы электрон-фононного взаимодействия ( $\lambda$ ) в простом приближении  $\gamma^{\text{эксп}} = \gamma^{\text{теор}} (1 + \lambda)$  [32]. Используя для  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  значение  $\gamma^{\text{теор}}$  [30] и величину  $\gamma^{\text{эксп}}$  по данным калориметрических измерений [31], получаем значение  $\lambda \sim 0,38$ , что позволяет отнести  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  к сверхпроводникам со слабым типом электрон-фононного взаимодействия.

**1.2. Гексаборид тория.** При взаимодействии с бором торий образует ряд богатых по бору фаз:  $\text{ThB}_4 \div \text{ThB}_{66-77}$ , основу кристаллической решетки которых составляют разнообразные мотивы ковалентносвязанных атомов бора: плоские сетки  $\text{B}_5/\text{B}_7$  (для  $\text{ThB}_4$ ) или полиэдры  $\text{B}_n$  — для высших боридов тория [33]. Сведения об электронных свойствах боридов тория ограничены. В работе [34] впервые выполнен расчет FLAPW-GGA кубического (тип  $B2$ , пространственная группа  $Pm\bar{3}m$  [35]) гексаборида  $\text{ThB}_6$ . Согласно этим результатам,  $\text{ThB}_6$  является немагнитным металлом. Его валентная зона включает преимущественно  $2s,2p$ -орбитали бора, организующие три типа взаимодействий: связи  $\text{B}-\text{B}$  в октаэдрах  $\text{B}_6$ , связи  $\text{B}-\text{B}$  между соседними октаэдрами  $\text{B}_6$  и связи  $\text{B}-\text{Th}$  (рис. 3). Наиболее сильными являются связи  $\text{B}-\text{B}$  в октаэдрах  $\text{B}_6$ ; в результате вид валентной ПС  $\text{ThB}_6$  оказывается близким таковым для изоструктурных гексаборидов других металлов [36]. В спектре  $\text{ThB}_6$  выделяются две полосы, низшая из которых  $A$  включает вклады преимущественно  $\text{B}2s$ -состояний и отделена от следующей занятой полосы  $B$  запрещенной щелью  $\sim 0,3$  эВ. В свою очередь, полоса  $B$  составлена сравнимыми вкладами  $\text{B}2s,2p$  с примесью  $\text{Th}5f,6d$ -состояний; последние ответственны за образование связей  $\text{Th}-\text{B}$ .

Как можно видеть из карты зарядовой плотности (см. рис. 3), для гексаборида тория ковалентное перекрытие состояний  $\text{Th}-\text{B}$  существенно меньше, чем  $\text{B}-\text{B}$  в октаэдрах  $\text{B}_6$ . Это хорошо видно при сравнении профилей зарядовой плотности  $\rho$  вдоль линий связей  $\text{Th}-\text{B}$  и  $\text{B}-\text{B}$  (см. рис. 3): значение  $\rho$  вдоль линии связи  $\text{B}-\text{B}$  много больше, чем вдоль линии связи  $\text{Th}-\text{B}$ . Кроме того, значение  $\rho$  в области перекрытия состояний  $\text{Th}-\text{C}$  оказывается выше, чем в области перекрытия состояний  $\text{Th}-\text{B}$ . Таким образом, основную роль в образовании межатомных связей в  $\text{ThB}_6$  играют  $\text{B}-\text{B}$  взаимодействия между атомами бора, входящих в состав октаэдров  $\text{B}_6$ , и атомами бора соседних группировок  $\text{B}_6$ . Очевидно, "жесткость" подрешетки бора определяет ограниченную область гомогенности  $\text{ThB}_6$  (по подрешетке Th).

Т а б л и ц а 1

Полные, парциальные плотности состояний на уровне Ферми ( $N(E_F)$ ,  $N_i(E_F)$ , сост./эВ/атом Th) и константы Зоммерфельда  $\gamma$  (кДж  $\text{K}^{-2}$ /моль Th) для  $\alpha\text{-Th}$  и гидридов тория согласно расчетам FLAPW-GGA [30]

Система	$N_i(E_F)$			$N(E_F)$	$\gamma$
	Th6d	Th5f	H1s		
$\alpha\text{-Th}$	0,261	0,278	—	1,291	3,05
$\text{ThH}_2$ (с)	0,374	0,202	0,002	1,451	3,43
$\text{ThH}_2$ (т)	0,207	0,140	0,001	0,866	2,04
$\text{Th}_4\text{H}_{15}$	0,441	0,619	0,049	2,474	5,84

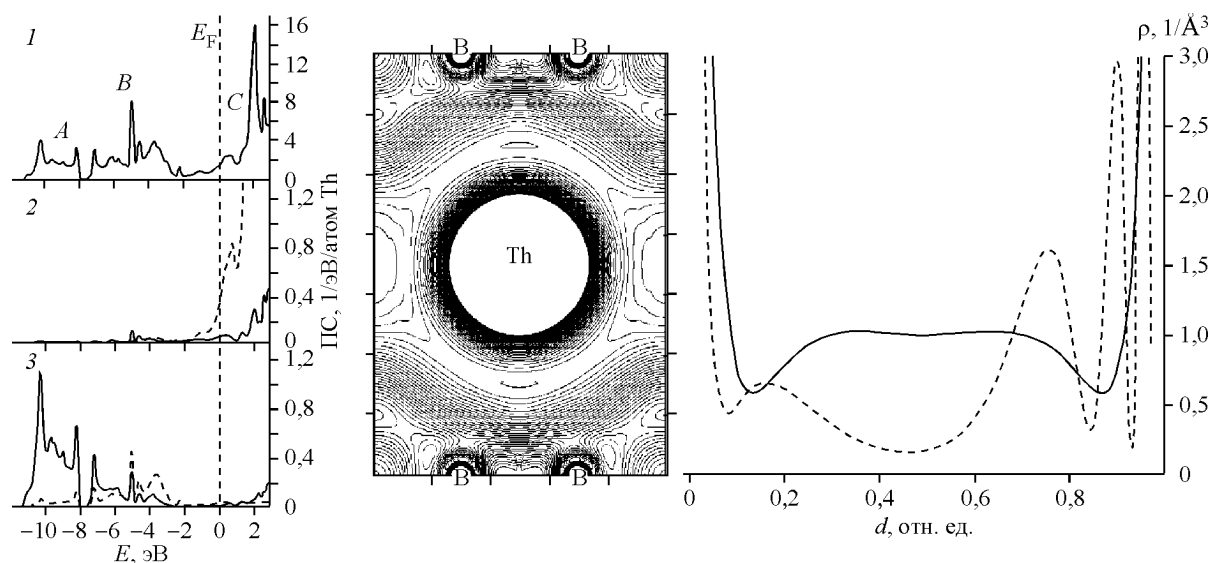


Рис. 3. Слева: полные (1) и атомные (2, 3) плотности состояний ThV<sub>6</sub>. Приведены атомные ПС: (2) тория — Th6d (точки) и Th5f (сплошные линии) и (3) бора — 2s (сплошные линии) и 2p (точки). Справа: карта зарядовой плотности в плоскости сечения (110) и профили распределения зарядовой плотности ( $\rho$ ) вдоль линий связи Th—V (точки) и V—V (сплошная линия) [ 34 ]

В прифермиевской области ThV<sub>6</sub> сосредоточены Th6d,5f-состояния, тогда как вклад в  $N(E_F)$  состояний бора достаточно невелик, ~33 %. В свою очередь, в составе металлических состояний на уровне Ферми доминируют Th5f-орбитали. Для ThV<sub>6</sub> коэффициент Зоммерфельда  $\gamma$  составляет около 3,91 мДж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup>, что на 48 % больше, чем у чистого  $\alpha$ -Th (2,65 мДж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup>).

**1.3. Карбиды тория.** В системе Th—C существуют две основные фазы — моно- (ThC) и дикарбид (ThC<sub>2</sub>) [ 4 ]. Кубический (типа B1) монокарбид тория обладает широкой областью нестехиометрии по углеродной подрешетке ThC<sub>1-x</sub> (0 < x < 0,33). Дикарбид существует в виде трех полиморфных модификаций:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Низкотемпературная моноклинная  $\alpha$  фаза включает димеры C<sub>2</sub> (с расстояниями C—C около 1,3 Å), координированные атомами Th. Промежуточная модификация  $\beta$ —ThC<sub>2</sub> имеет тетрагональную, тогда как высокотемпературная  $\gamma$ -фаза — кубическую структуру.

К настоящему времени наиболее изучен монокарбид тория; ранние модели, предложенные для описания электронных свойств ThC, обобщены в монографии [ 4 ]. Недавно проведены расчеты зонной структуры ThC методами LMTO-TB [ 37 ] и FLAPW-GGA [ 34, 38 ]. Расчетный параметр решетки  $a_0$  (5,3879 Å [ 18 ]) воспроизводит экспериментальные данные (5,335—5,344 Å [ 4 ]) с точностью до 1,0 %. Полное заполнение углеродом октапозиций ГЦК решетки металлического тория ( $a_0(\text{Th}) = 5,084$  Å) при образовании ThC приводит к росту длины связей Th—Th на 6 %. При этом зонные структуры тория и его карбида становятся принципиально различными.

Дисперсионные кривые B1 ThC (рис. 4) демонстрируют двухполосную структуру валентного спектра карбида, где нижняя C2s-зона отделена от группы прифермиевских зон энергетической щелью ~6 эВ. Последние составлены C2p-орбиталями с примесью Th6d,5f-состояний, которые ответственны за организацию ковалентных связей Th—C. Общий характер межатомных взаимодействий в ThC, формируемых системой Th—C ( $\sigma$ -связи за счет перекрывания Th6d(e<sub>g</sub>) — C2p-орбиталей и  $\pi$ -связи за счет перекрывания Th6d(t<sub>2g</sub>) — C2p-орбиталей) и связей Th—Th, иллюстрирует рис. 5.

Особенности электронных распределений в ThC четко проявляются на формах рентгеновского эмиссионного (РЭ) и абсорбционного (РА)  $K_\alpha$ -спектров углерода, рассчитанных [ 38 ] по методике TELNES [ 39 ]. Интенсивность (I) РЭ линий (переходы 2p→1s отражают распределение занятых 2p-состояний углерода) в дипольной аппроксимации с учетом матричных элементов перехода определяли как

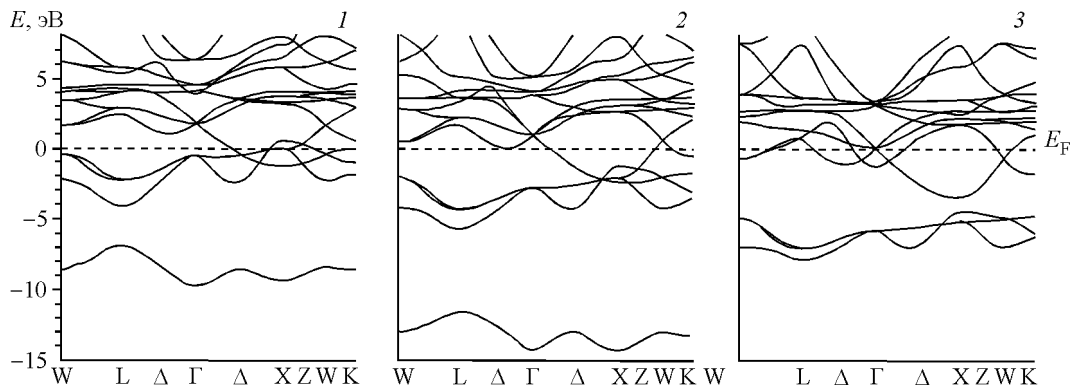


Рис. 4. Энергетические зоны кубических ThC (1), ThN (2) и ThO (3) [38]

Рис. 5. 1 — карта валентной зарядовой плотности  $\rho$  в плоскости (100) ThC и 2 — профили распределения  $\rho$  вдоль линий связи Th—C и Th—Th [38]

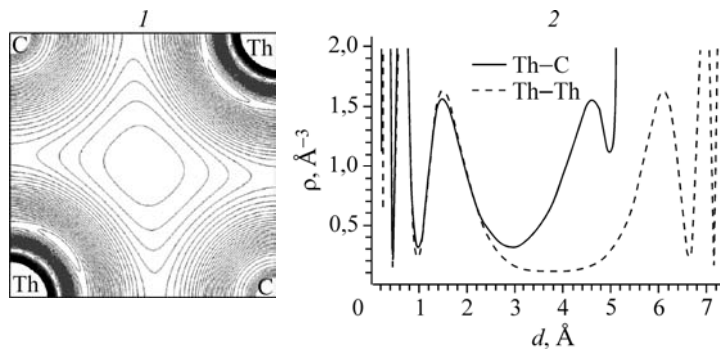
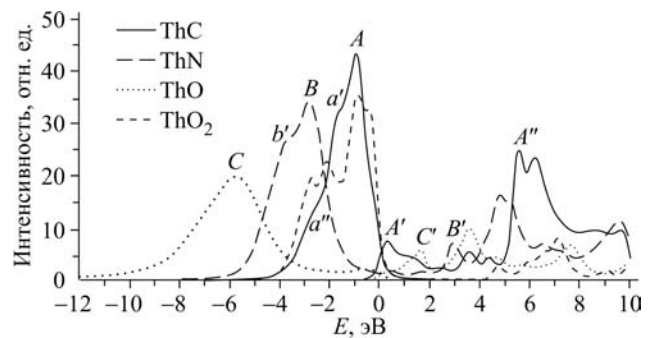


Рис. 6. Теоретические (C, N, O)K $\alpha$  спектры рентгеновской эмиссии и поглощения для кубических ThC, ThN, ThO в сравнении с диоксидом тория [38]



$$I(E, \mathbf{e}) \sim E^3 \sum |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(E_f + E - E_i),$$

где  $\langle i |$  и  $| f \rangle$  — вовлеченные в электронные переходы начальное и конечное состояния с энергиями  $E_i$  и  $E_f$  соответственно.

На профиле эмиссионного  $K_\alpha$ -спектра, кроме основного максимума  $A$  (рис. 6), четко выделяются субструктуры  $a'$  и  $a''$ , отражающие особенности гибридизации  $C2p$  с  $\text{Th}\{6d(e_g), (t_{2g}) + 5f\}$  состояниями [38]. Гораздо более сложным является профиль абсорбционного  $K_\alpha$ -спектра, связанного с распределением вакантных состояний углерода в полосе проводимости.

Анализ плотности состояний на уровне Ферми [38] показывает (табл. 2), что для ThC активную роль в формировании верхних занятых зон играют  $f$ -состояния тория. Так, в составе  $N(E_F)$  вклад  $5f$ -орбиталей достигает около 25% — выше, чем вклад  $\text{Th}6d$ -орбиталей (~15%).

Т а б л и ц а 2

Парциальный состав плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  (сост./эВ) для кубических ThC, ThN и ThO согласно расчетам FLMO-GGA [38]

Фаза	Th6d	Th5f	(C, N, O)2p
ThC	0,051	0,083	0,209
ThN	0,202	0,264	0,066
ThO	0,055	0,112	0,048

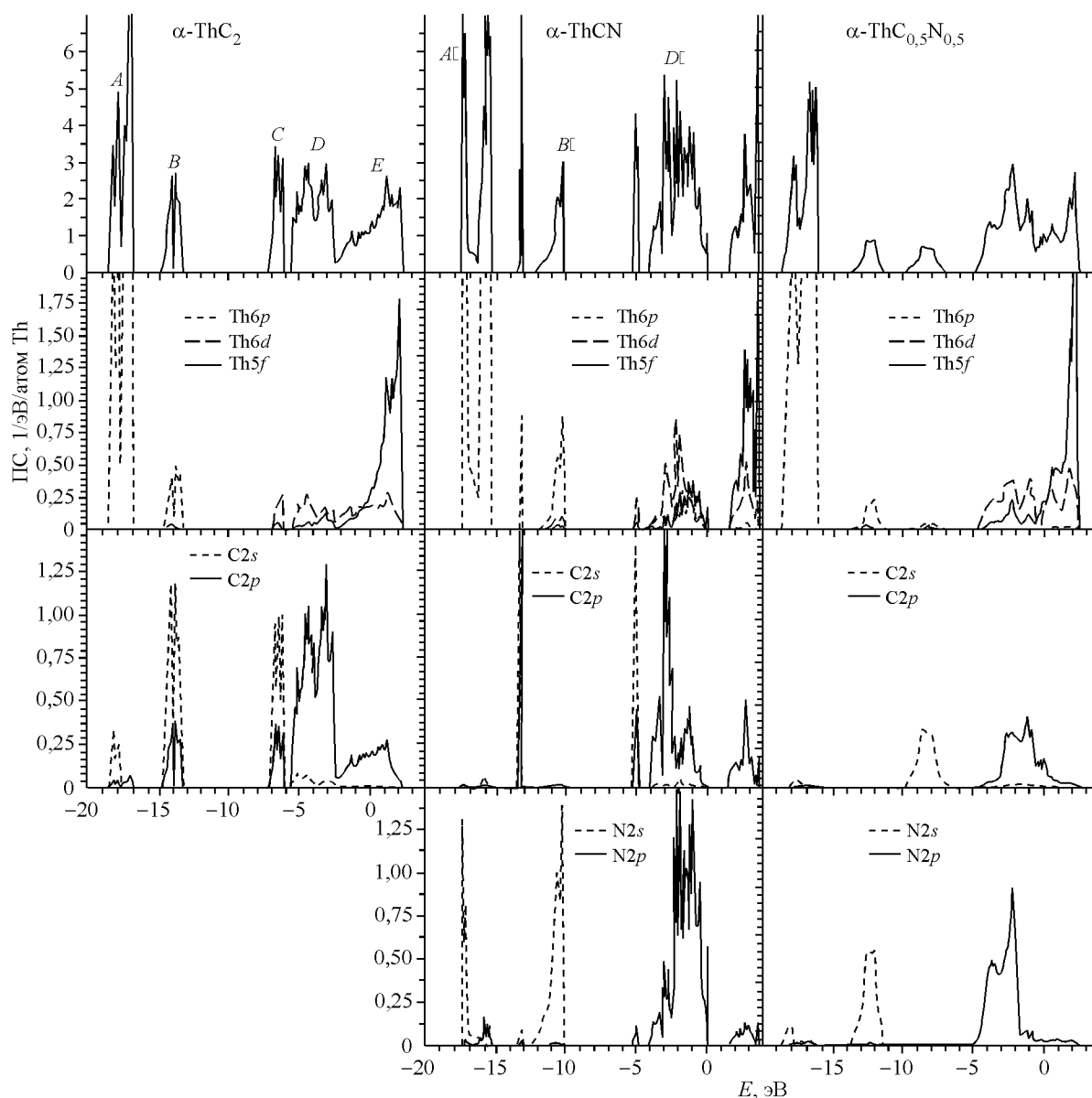


Рис. 7. Полные и парциальные плотности состояний дикарида ( $\alpha\text{-ThC}_2$ ) и карбонитридов тория —  $\alpha\text{-ThCN}$  и  $\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ . Расчеты методом VASP [40]

Существенно отличается от монокарбида электронная структура другого карбида тория — моноклинной  $\alpha$ -фазы  $\text{ThC}_2$ . По данным [40] валентная полоса  $\text{ThC}_2$  включает пять отдельных подполос (рис. 7). Две нижние образованы в основном  $\text{Th}6p$ - и  $\text{C}2s$ -состояниями. Следующая заполненная полоса включает вклады  $\text{C}2p$ -орбиталей, ответственных за образование сильных ковалентных  $\sigma$ -связей в димерах  $\text{C}_2$ . Две верхние прифермиевские подполосы имеют смешанный тип  $\text{Th}(6d+5f)\text{—C}2p$ . Эти состояния принимают участие в формировании связей  $\text{Th—C}_2$  и  $\text{Th—Th}$ . Дно зоны проводимости образуют в основном  $\text{Th}5f$ -состояния с примесью  $\text{Th}6d$  и антисвязывающих  $\text{C}2p$ -состояний.

Проведена сравнительная оценка стабильности двух карбидов тория [40]. Для этого, взяв в качестве исходных графит  $\text{C}^g$  и ГЦКTh, для формальных реакций  $\text{Th} + \text{C}^g \rightarrow \text{ThC}$  и  $\text{Th} + 2\text{C}^g \rightarrow \text{ThC}_2$ , оценили энергии их формирования  $E_f$  как

$$E_f(\text{ThC}) = E_{\text{tot}}(\text{ThC}) - \{E_{\text{tot}}(\text{Th}) + E_{\text{tot}}(\text{C}^g)\} \quad \text{и}$$

$$E_f(\text{ThC}_2) = E_{\text{tot}}(\text{ThC}_2) - \{E_{\text{tot}}(\text{Th}) + 2E_{\text{tot}}(\text{C}^g)\},$$

где  $E_{\text{tot}}$  — полные энергии ThC, ThC<sub>2</sub>, Th и C<sup>g</sup>, получаемые в зонных расчетах. Получено, что  $-E_f(\text{ThC}_2) = 0,75$  эВ ( $\sim 72,1$  кДж/моль)  $> -E_f(\text{ThC}) = 0,55$  эВ ( $\sim 52,9$  кДж/моль), т.е. дикарбидная фаза оказывается более устойчивой, чем монокарбид тория. Это согласуется с имеющимися термодинамическими данными [4].

**1.4. Нитриды тория.** В системе Th—N существуют две нитридные фазы: кубический (типа B1) мононитрид ThN и высший нитрид Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с ромбоэдрической структурой (кристаллографический тип Al<sub>3</sub>C<sub>4</sub>) [8]. В настоящее время электронная структура изучена только у простейшего кубического мононитрида тория, для которого рассчитаны зонная структура (см. рис. 4), рентгеновские эмиссионные и абсорбционные НК-спектры (см. рис. 6) [38]. В частности, установлено частичное заселение Th5*f*-состояний, которые принимают участие в организации межатомных связей Th—N и Th—Th и вносят заметный вклад в прифермиевские зоны (см. табл. 2). Для ThN рассчитан коэффициент Зоммерфельда  $\gamma = 2,74$  мДж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup> [38], оказавшийся в разумном согласии с экспериментом (3,12 мДж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup> [8]). Недавно метод FLAPW использован для сравнительных оценок энергий формирования  $E_f$  (определяемый как разность полных энергий нитрида и суммы энергий металла и молекулярного азота) в ряду мононитридов 5*f*-металлов (Ac, Th...Am) [41]. Заметный рост  $E_f$  для ThN и PaN, отклоняющийся от линейной зависимости в ряду других нитридов актинидов, объяснили усилением ковалентной составляющей связи металл—азот в этих нитридах за счет сильной гибридизации *d*,*f* — N2*p*-состояний [41].

Некоторые дополнительные сведения об электронной структуре ThN приводятся в работах [42—44], где обсуждаются фотоэлектронные спектры тонких пленок [42], молекулярно-динамическое моделирование термических свойств мононитрида [43]. Попытка описать уравнение состояния и оценить объемный модуль упругости ThN в рамках ионной модели принята авторами [44].

**1.5. Оксиды тория.** Среди других соединений тория его оксиды привлекают особое внимание, поскольку являются основными промышленными материалами для использования в ториевых ядерных реакторах [2, 3, 45].

В системе Th—O известно два оксида: стабильный диоксид ThO<sub>2</sub> и метастабильная фаза — монооксид ThO. ThO<sub>2</sub> имеет экстремальную (среди всех бинарных оксидов металлов) температуру плавления  $T_{\text{пл}} \sim 3660$  К; при высоких температурах состав диоксида может отклоняться от стехиометрического O/Th = 2, ThO<sub>2</sub> имеет кубическую структуру (тип флюорита, пространственная группа *Fm3m*, параметр решетки  $a = 5,5975$  Å) [3].

Метастабильный монооксид тория кристаллизуется в простой кубической структуре типа B1,  $a = 5,302$  Å [46]. Поскольку в равновесных условиях происходит декомпозиция ThO → Th(металл) + ThO<sub>2</sub> [47], то получение монооксида тория требует введения в его состав различных стабилизирующих добавок [3, 46].

Ранние модели, предложенные для описания электронных свойств диоксида тория, суммированы в обзоре [48]. В рамках современных методов вычислительной зонной теории электронные свойства метастабильного B1-ThO исследованы в работах [38, 49]. Энергетические зоны ThO (см. рис. 5) демонстрируют типичную для монооксидов металлов двухполосную структуру валентного спектра, где нижняя заполненная полоса шириной 3,2 эВ отделена от прифермиевской частично занятой полосы (составлена преимущественно Th*d*,*f*-орбиталями) щелью шириной около 1 эВ. Основное отличие структуры валентного спектра ThO от изоструктурных монооксидов *d* металлов [50] заключается в присутствии в составе заполненных зон Th5*f*-состояний (см. табл. 2). По своим электрофизическим свойствам ThO является металлом, его константа Зоммерфельда, по оценкам [38], составляет  $\gamma = 1,333$  мДж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup>. Теоретический ОК-РЭС спектр ThO, рассчитанный в рамках метода FLAPW-GGA, приведен на рис. 6.

Электронная структура и некоторые свойства ThO<sub>2</sub> описаны в [38, 51—56]. Согласно этим расчетам, диоксид — широкозонный полупроводник; типичная ширина запрещенной щели (ЗЩ), получаемая в рамках LDA расчетных схем, составляет около 3,3 эВ [56], тогда как экспе-



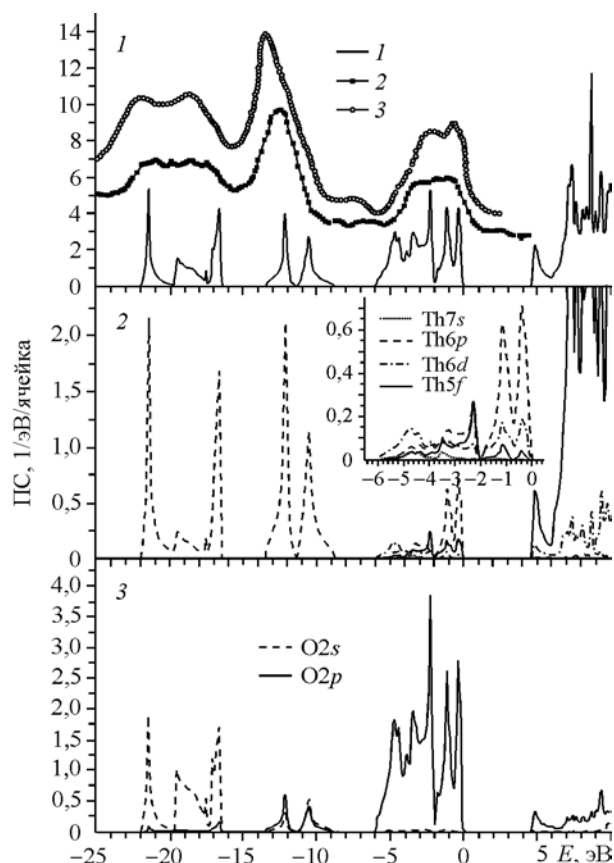


Рис. 8. Полная (вверху) и парциальные плотности состояний диоксида тория  $\text{ThO}_2$  согласно расчетам FLAPW-GGA с учетом спин-орбитального взаимодействия. Приведены (1—3) валентные РФС спектры диоксида [ 48, 57 ]

риментально оцененная ЗЩ оказывается примерно в 1,6 раза больше (~5 эВ). Это отражает хорошо известный факт занижения величины ЗЩ в методах, использующих приближение теории функционала электронной плотности.

На рис. 8 приведены полная и парциальные плотности состояний диоксида тория согласно расчетам FLAPW-GGA с учетом спин-орбитального взаимодействия. По этим данным, ширина ЗЩ оказалась более близкой к экспериментальной (~4,6 эВ). Кроме того, удалось корректно воспроизвести энергетическое расщепление  $\text{Th}6p_{1/2}$ — $\text{Th}6p_{3/2}$ -орбиталей — в хорошем соответствии с рентгеноэлектронными экспериментами [ 48, 57 ]. Теоретический ОК-РЭС спектр  $\text{ThO}_2$  приведен на рис. 6.

Анализ состава валентных полос указывает на присутствие в области  $\text{O}2p$ -состояний

примесей  $\text{Th}d,p$  и  $5f$ -орбиталей, которые организуют ковалентную составляющую связей  $\text{Th—O}$ . Кроме того, расчеты свидетельствуют о заметном смешивании квазиостовных  $\text{Th}6p$ - и  $\text{O}2s$ -состояний, что может служить указанием на их участие в межатомных взаимодействиях в диоксиде тория. Отметим, что данный эффект впервые был отмечен в работах [ 48, 57 ] по изучению квазиостовных состояний  $\text{ThO}_2$  методом рентгеноэлектронной спектроскопии. Дно зоны проводимости образовано вкладами  $\text{Th}6d,5f$ -состояний. Кроме параметров зонной структуры для  $\text{ThO}_2$  рассчитывали упругие параметры, в частности, модуль всестороннего сжатия  $B$ . Получаемые величины  $B \sim 193$  ГПа [ 56 ] — 225 ГПа [ 58 ] разумно согласуются с имеющимися экспериментальными оценками (см. обзор в [ 56 ]).

Более подробно методология расчетов упругих свойств соединений тория будет рассмотрена в следующем разделе на примере бинарных соединений тория с  $2p$ — $5p$ -элементами.

**1.6. Электронная структура и упругие свойства кубических соединений тория с  $2p$ — $5p$ -элементами.** Как отмечалось, керамики на основе соединений тория с неметаллами привлекают внимание как перспективные материалы атомной промышленности, в производстве композиционных реакторных и высокопрочных конструкционных материалов. Важный класс этих материалов составляют керамики на основе кубических (типа  $B1$ , пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) соединений тория с  $2p$ — $5p$ -элементами  $\text{ThX}$  ( $X = \text{C, N, O, P, S, As, Se, Sb}$ ). Структурные, энергетические и электронные свойства некоторых из них обсуждались нами ранее.

В то же время технологические перспективы торийсодержащих керамик определяются совокупностью их физико-химических свойств, к важнейшим из которых относятся механические характеристики. Экспериментальные оценки упругих параметров керамик  $\text{ThX}$  могут заметно отличаться в зависимости от способа их синтеза, пористости, размеров зерен, наличия примесей и т.д. [ 1—6 ].

Современные методы компьютерного материаловедения позволяют в рамках единого подхода рассчитать величины упругих параметров серии керамик  $\text{ThX}$ , что представляется важным как для анализа их изменения в зависимости от состава, так и для прогноза механических

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния ( $a$ , Å), коэффициенты упругости ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ , Па), модули сжатия, сдвига и тетрагонального сдвига ( $B$ ,  $G$  и  $G'$ , Па) и коэффициент упругой анизотропии ( $A$ ) для монокристаллов B1-ThX согласно расчетам FLAPW-GGA [49]

Параметр	ThC	ThN	ThP	ThAs	ThSb	ThO	ThS	ThSe
$a$ (Th—X)	2,650 (2,673)*	2,576 (2,583)	2,933 (2,920)	3,006 (2,986)	3,241 (3,159)	2,556 (2,651)	2,863 (2,842)	2,975 (2,931)
$C_{11}$	252,2	396,6	273,3	212,4	146,8	331,4	256,5	163,8
$C_{12}$	96,3	101,5	38,4	35,9	22,1	74,6	68,7	69,3
$C_{44}$ ( $G$ )	60,2	79,9	26,1	78,8	28,2	65,4	20,7	25,5
$G'$	77,9	147,6	117,5	88,25	62,4	128,4	93,9	33,8
$B$	148,3	199,9	116,7	94,8	63,7	160,2	131,3	100,8
$A$	0,77	0,54	0,22	0,89	0,45	0,51	0,22	0,54

\* В скобках — экспериментальные данные, см. [47].

свойств более сложных по составу легированных торийсодержащих керамик, например, на основе оксинитридов, карбонитридов или оксисульфидов Th [1—3]. В настоящем разделе с использованием результатов работы [49] на примере группы кубических соединений тория с  $2p$ — $5p$ -элементами ThX ( $X = C, N, O, P, S, As, Se, Sb$ ) проиллюстрируем возможности теоретических расчетов упругих параметров для поликристаллического состояния торийсодержащих керамик.

На первом этапе в рамках зонного метода FLAPW-GGA проведены расчеты набора упругих констант  $C_{ij}$  монокристаллов ThX [49]. Получено, что величины независимых упругих констант ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ , табл. 3) кубических ThX соответствуют критерию [59] для механически устойчивых кристаллов:  $(C_{11} - C_{12}) > 0$ ;  $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ ;  $C_{11} > 0$ ;  $C_{44} > 0$ , для которых величины упругих модулей — сжатия ( $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ ), сдвига ( $G = C_{44}$ ) и тетрагонального сдвига ( $G' = (C_{11} - C_{12})/2$ ) положительны. Для ThX  $B > G' > G$ , т.е. для этих материалов параметром, лимитирующим их стабильность, является модуль сдвига  $G$ . Величина коэффициента упругой анизотропии  $A = 2G/G' = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ , который для упруго-изотропных кристаллов равен единице, для ThX фаз меняется в пределах  $0,9 \div 0,2$ , при этом анизотропия минимальна для ThAs (0,89), ThC (0,77) и максимальна для ThP, ThS (0,22). Отклонение от соотношения Коши для упруго-изотропных систем ( $C_{12} = C_{44}$ ) составляет от 48,0 ГПа (ThS) и 42,9 ГПа (ThAs) до 12,2 ГПа (ThP) и 7,1 ГПа (ThSb).

Подчеркнем, что указанные параметры получены на основе расчетов FLAPW-GGA монокристаллов B1-ThX. Для определения макроскопических параметров упругости материалов обычно используют схемы Войгта (V) и Реусса (R) (см. [60]), в рамках которых модули сжатия определяется как

$$B_{V,R} = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3},$$

а модули сдвига соответственно

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{и} \quad G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}.$$

Для оценок этих параметров для торийсодержащих керамик — поликристаллических систем, представляющих собой агрегированную смесь микрокристаллитов со случайной взаимной ориентацией, — необходимо ввести процедуру усреднения величин, получаемых по схемам Войгта и Реусса. Для этой цели используют аппроксимацию Войгта—Реусса—Хилла (VRH) [60], получая величины усредненных модулей сжатия ( $B_{VRH}$ ) и сдвига ( $G_{VRH}$ ), затем для ThX керамик определяли модули Юнга ( $Y_{VRH}$ ):

Упругие параметры поликристаллических керамик ThX: модули сжатия  $B_{\text{VRH}}$ , сдвига  $G_{\text{VRH}}$ , Юнга  $Y_{\text{VRH}}$ , ГПа, коэффициенты сжимаемости  $\beta$ , 1/ГПа, отношение Пуассона  $\nu$ , коэффициенты Ламэ  $\mu$ ,  $\lambda$ , ГПа в аппроксимации Войгта—Рейсса—Хилла (VRH) и число валентных электронов  $N(e)$  [49]

Параметр	ThC	ThN	ThP	ThAs	ThSb	ThO	ThS	ThSe
$B_{\text{VRH}}$	148,3	199,9	116,7	94,8	63,7	160,2	131,3	100,8
$G_{\text{VRH}}$	66,7	102,4	50,2	82,4	39,0	86,0	40,1	32,7
$\nu$	0,304	0,281	0,313	0,163				
$\beta$	0,006743	0,005003	0,008569	0,010554				
$N$					0,246	0,272	0,362	0,353
$B$					0,015708	0,006242	0,007618	0,009924
$Y_{\text{VRH}}$	174,1	262,5	131,8	191,7	97,1	218,8	109,1	88,6
$G_{\text{VRH}}/B_{\text{VRH}}$	0,45	0,51	0,43	0,86	0,62	0,54	0,31	0,33
$\lambda$	103,8	131,6	84,0	39,8	37,7	102,9	105,3	79,0
$\mu$	66,7	102,4	50,2	82,4	38,9	85,9	40,0	32,7
$N(e)$	8	9	9	9	9	10	10	10

$$Y_{\text{VRH}} = \frac{9B_{\text{VRH}}G_{\text{VRH}}}{3B_{\text{VRH}} + G_{\text{VRH}}},$$

а также отношения Пуассона ( $\nu$ ) и коэффициенты Ламэ ( $\mu$ ,  $\lambda$ ):

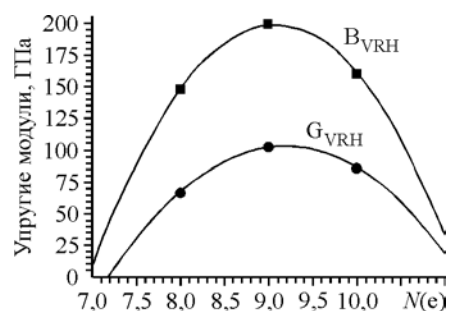
$$\nu = \frac{3B_{\text{VRH}} - 2G_{\text{VRH}}}{2(3B_{\text{VRH}} + G_{\text{VRH}})}, \quad \mu = \frac{Y_{\text{VRH}}}{2(1+\nu)}, \quad \lambda = \frac{\nu Y_{\text{VRH}}}{(1+\nu)(1-2\nu)}.$$

Указанные параметры всех ThX керамик суммированы в табл. 4. Видно, что, например, для карбидной, нитридной и оксидной керамик модуль  $B_{\text{VRH}}$  уменьшается в последовательности  $B_{\text{VRH}}(\text{ThN}) > B_{\text{VRH}}(\text{ThO}) > B_{\text{VRH}}(\text{ThC})$ , что совпадает с известной тенденцией понижения модулей сжатия карбидов Ti, Zr, Hf по сравнению с их нитридами [61]. Зависимость можно объяснить с учетом особенностей межатомных связей в этих материалах. Как отмечено выше, введение в решетку тория  $p$ -элементов (C, N и O) приводит к образованию ковалентных связей Th—X, изменению величин связей Th—Th, а также сопровождается зарядовым переносом  $\text{Th} \rightarrow \text{X}$ , который обуславливает ионную составляющую связей торий—неметалл. Тогда рост модуля сжатия при переходе от ThC к ThN следует отнести за счет упрочнения ковалентных связей Th—X в результате роста электронной концентрации ( $N(e)$ , в ячейке) при переходе от ThC ( $N(e) = 8e$ ) к ThN ( $N(e) = 9e$ ) [49]. В свою очередь, уменьшение  $B_{\text{VRH}}$  при дальнейшем росте  $N(e)$  в ряду ThN ( $N(e) = 9e$ )  $\rightarrow$  ThO ( $N(e) = 10e$ ) связано с ослаблением связей Th—O по сравнению с Th—N. Соответственно, сжимаемость ThX керамик будет уменьшаться в ряду  $\beta(\text{ThC}) > \beta(\text{ThO}) > \beta(\text{ThN})$ . Отсюда, исходя из известных корреляций между модулем сжатия (сжимаемостью) и механической прочностью материалов [42], можно утверждать, что максимальной прочностью будет обладать торий-нитридная керамика.

Этот вывод подтверждается расчетами модуля сдвига  $G_{\text{VRH}}$  (см. табл. 4). Как известно, твердость материала определяют как его сопротивление (которое зависит от подвижности дислокаций) другому материалу, проникающему через его поверхность. Таким образом, один из факторов твердости — прочность межатомных связей по отношению к сдвиговой деформации, определяющей подвижность дислокаций [63]. Для ThX модуль сдвига  $G_{\text{VRH}}$  понижается (как и  $B_{\text{VRH}}$ ) в последовательности  $G_{\text{VRH}}(\text{ThN}) > G_{\text{VRH}}(\text{ThO}) > G_{\text{VRH}}(\text{ThC})$ .

В рядах торийсодержащих керамик, для которых  $N(e)$  не меняется (ThN = ThP = ThAs;  $N(e) = 10e$ , и ThO = ThS = ThSe;  $N(e) = 11e$ ) их упругие параметры зависят от параметра решетки  $a_0$  (длин межатомных связей Th—X, см. табл. 3). Из табл. 4 видно, что модуль сжатия  $B_{\text{VRH}}$  уменьшается (сжимаемость  $\beta$  растет) в рядах ThN  $\rightarrow$  ThP  $\rightarrow$  ThAs, и ThO  $\rightarrow$  ThS  $\rightarrow$  ThSe,

Рис. 9. Зависимость модулей сжатия  $B_{\text{VRH}}$  и сдвига  $G_{\text{VRH}}$  от концентрации валентных электронов  $N(e)$  для ThC, ThN и ThO керамик [ 49 ]



т.е. с увеличением межатомных расстояний, следуя известной тенденции  $B_{\text{VRH}} \sim 1/V_0$  ( $\beta \sim V_0$ , где  $V_0$  — объем ячейки). В этой же последовательности уменьшаются величины модуля сдвига  $G_{\text{VRH}}$  [ 60 ].

Отношение Пуассона керамик ThX изменяется обратно пропорционально величинам их приведенных модулей сдвига ( $G_{\text{VRH}}/B_{\text{VRH}}$ , см. табл. 4), которые в свою очередь меняются в интервале от 0,31 (ThS) до 0,86 (ThAs). Наиболее близка к значению  $G_{\text{VRH}}/B_{\text{VRH}}$  изотропного кристалла (0,6) величина  $G_{\text{VRH}}/B_{\text{VRH}} = 0,62$  для ThSb. Для этого материала отношение Пуассона ( $\nu = 0,246$ ) также оказывается близким к теоретическому для упруго-изотропной среды ( $\nu = 0,25$ ).

На рис. 9 представлены квадратичные аппроксимации зависимости  $B_{\text{VRH}}$  и  $G_{\text{VRH}}$  для ThC, ThN и ThO от числа валентных электронов  $N(e)$ , экстраполированные до значений  $N(e) = 7e$  и  $11e$ . Видно, что при этих  $N(e)$  величины  $B_{\text{VRH}}$  и  $G_{\text{VRH}}$  резко уменьшаются (или становятся отрицательными), т.е. соответствующие кубические фазы "ThB" ( $N(e) = 7e$ ) и "ThCl" ( $N(e) = 11e$ ) неустойчивы, что согласуется с экспериментом [ 1—3 ]. С другой стороны, максимумы кривых  $B_{\text{VRH}}(N(e))$  и  $G_{\text{VRH}}(N(e))$  соответствуют  $N(e) = 9,1 - 9,2e$ . Отсюда можно прогнозировать, что механические свойства керамики ThN могут быть оптимизированы при введении в ее состав кислорода, т.е. при получении оксинитридной керамики в области составов ThN  $\sim 0,9O \sim 0,1$ .

## 2. ТРОЙНЫЕ ТОРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ФАЗЫ

Многочисленные трехкомпонентные соединения с участием тория можно условно разделить на две основные группы.

В первую войдут ряды взаимных твердых растворов (ТР), которые образованы на основе известных бинарных фаз по типу замещения неметаллических (например, карбонитриды тория  $\text{ThC}_x\text{N}_{1-x}$  — твердые растворы в системе ThC—ThN) или металлических атомов (например, так называемые тройные гексабориды  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{B}_6$  — твердые растворы в системе  $\text{ThB}_6$ — $\text{UB}_6$ ). Эти ТР имеют переменный состав (различают ограниченную и полную взаимную растворимость бинарных компонентов) и в большинстве случаев сохраняют кристаллическую структуру исходных бинарных фаз.

Вторую группу составляют тройные фазы с индивидуальными кристаллическими структурами и химическим составом.

В отличие от бинарных фаз тория, сведения об электронном строении, химической связи и свойствах трехкомпонентных соединений Th гораздо более ограничены.

В данном разделе мы остановимся на обсуждении результатов, иллюстрирующих возможности компьютерного материаловедения в изучении свойств двух упомянутых групп трехкомпонентных торийсодержащих соединений. В качестве примера ТР рассмотрены карбонитриды тория. Вторую группу представляют перовскитоподобные фазы —  $\text{SrThO}_3$ ,  $\text{TaThN}_3$  и ортосиликаты тория — хуттонит и торит с общей формулой  $\text{ThSiO}_4$ . Отметим, что  $\text{SrThO}_3$  представляет интерес как материал, который может образовываться в ядерных реакторах в результате деления радионуклидов,  $\text{TaThN}_3$  является единственным известным на сегодняшний день тройным торийсодержащим нитридом со структурой перовскита, а хуттонит и торит (полиморфные модификации ортосиликата тория) — наиболее распространенные в природе торийсодержащие минералы.

**2.1. Карбонитриды тория.** Как известно, карбонитриды металлов, особенно *d*-металлов IV и VI групп  $\text{MC}_x\text{N}_y$  (где  $x + y \leq 1$ ), привлекают значительное внимание из-за их экстремальных термомеханических свойств, радиационной, химической стойкости, сочетающихся с интересными электрофизическими и магнитными характеристиками, которые можно направленно

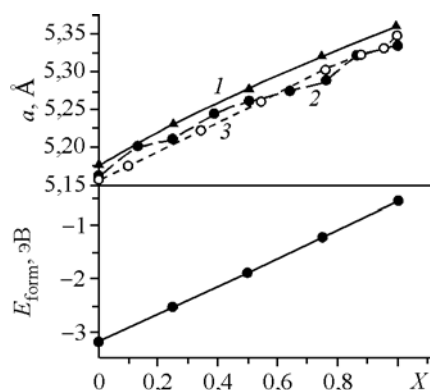


Рис. 10. Вверху: Параметры решетки (1 — расчет [40] и экспериментальные данные: 2 — [79] и 3 — [80]). Внизу: энергии формирования (из простых веществ, см. текст) кубических карбонитридов тория  $\text{ThC}_x\text{N}_{1-x}$  как функции содержания азота [40]

варьировать при изменении содержания C/N [64—69]. Например, ТР  $\text{TiC}_x\text{N}_y$  и  $\text{HfC}_x\text{N}_y$  демонстрируют нелинейные зависимости микротвердости и упругих параметров в зависимости от состава неметаллической подрешетки [70—72]. Если для карбонитридов *d*-металлов соотношения между химическим составом, физико-химическими свойствами и электронным строением изучены достаточно хорошо [68—

78], то относительно карбонитридов *f*-металлов, и, в частности, тория, имеется гораздо меньше информации.

Подчеркнем, что карбонитридные фазы, образующиеся в системе Th—C—N, имеют ряд отличий от карбонитридов *d*-металлов VI группы: фазовая диаграмма Th—C—N демонстрирует формирование двух типов карбонитридов тория (КНТ) [4]. Один из них представляет собой непрерывный ряд кубических (тип B1) твердых растворов ThC и ThN с октаэдрическим типом окружения каждого атома. Эти ТР  $\text{ThC}_{1-x}\text{N}_x$  ( $\text{Th}/(\text{C} + \text{N}) = 1$ ), в отличие от изоэлектронных карбонитридов *d*-металлов VI группы, являются сверхпроводниками с максимальной критической температурой  $T_c \sim 5,8$  К для состава  $\text{ThC}_{0,78}\text{N}_{0,22}$ . Другие термохимические и транспортные свойства ТР  $\text{ThC}_{1-x}\text{N}_x$  в зависимости от содержания C/N описаны в [4]. Кроме этих ТР, в системе Th—C—N образуются индивидуальные карбонитридные фазы состава ThCN ( $\text{Th}/(\text{C} + \text{N}) = 1/2$ ), которые имеют две полиморфные модификации: низкотемпературную ( $\alpha$ ) и высокотемпературную ( $\beta$ ), с температурой фазового перехода  $\alpha \leftrightarrow \beta$  около 1125 К [4]. Кристаллическая структура  $\alpha$ -ThCN (моноклинная, пространственная группа  $C2/m$ ,  $Z = 4$ , параметры решетки  $a = 7,022$ ,  $b = 3,946$ ,  $c = 7,279$  Å,  $\beta = 95,54^\circ$ ) имеет слоистый тип, составленный чередованием молекулярных слоев (Th—N)/(C<sub>2</sub>). Углеродный слой образуют димеры C<sub>2</sub> (как в дикарибиде тория ThC<sub>2</sub>) с расстояниями  $R(\text{C}—\text{C}) = 1,23$  Å. В слоях (Th—N) каждый атом азота находится в тетра-окружении атомов тория; в свою очередь, каждый атом Th связан с четырьмя атомами азота и четырьмя атомами углерода. Высокотемпературная  $\beta$  фаза ThCN — гексагональная (пространственная группа  $P-31m$ ,  $Z = 6$ , параметры решетки  $a = 7,035$  и  $c = 7,27—7,31$  Å) [4].

В работе [40] с использованием метода VASP—PAW с обменно-корреляционным потенциалом в форме GGA проведен сравнительный анализ электронной структуры и некоторых свойств двух упомянутых групп КНТ: ТР  $\text{ThC}_{1-x}\text{N}_x$ , (при  $x = 0,25, 0,5, 0,75$ ) и  $\alpha$  и  $\beta$  фаз ThCN. Были рассчитаны равновесные параметры решетки (*a*) КНТ  $\text{ThC}_{1-x}\text{N}_x$  во всем диапазоне концентраций C/N, которые демонстрируют близкий к линейному рост *a* с увеличением содержания азота — в соответствии с правилом Вегарда (рис. 10).

Различия в структуре и химическом составе (отношении Th/(C + N)) отчетливо проявляются в их электронных спектрах (см. рис. 7). Так, моноклинный  $\alpha$ -ThCN является полупроводником с шириной ЗЩ около 1,47 эВ. Валентная зона этой фазы включает полосы *A—E* (подобные аналогичным полосам спектра дикарибида ThC<sub>2</sub>, см. выше), отражающие состояния, участвующие в связях C—C (в димерах C<sub>2</sub>), C—Th и Th—Th. Кроме того, присутствуют полосы *A'*, *B'* и *D'*, составленные занятыми N2*s*- и N2*p*-состояниями. N2*p*-состояния (в интервале от -2,9 эВ до  $E_F$ ) гибридизованы с орбиталями Th(6*d*+5*f*), что свидетельствует о ковалентном связывании Th—N. Обратим также внимание на примешивание Th*6p*- и N2*s*-состояний в полосы N2*s*- и Th*6p*-состояний соответственно, что указывает на участие этих орбиталей в химическом связывании. В целом подобный спектр имеет  $\beta$ -фаза ThCN, для которой ЗЩ оказывается большей: 1,97 эВ. Меньшая стабильность  $\beta$ -фазы ThCN (относительно  $\alpha$ -фазы) может быть связана с ослаблением системы связей Th—C — за счет увеличения межатомных расстояний Th—N в кристалле  $\beta$ -ThCN.

Гораздо более простой вид имеет структура валентной зоны кубических ТР  $\text{ThC}_{1-x}\text{N}_x$ , которая составлена тремя основными полосами ПС, которые разделены энергетическими щелями и составлены  $\text{N}2s$ -,  $\text{C}2s$ - и гибридными ( $\text{Th}d,f+\text{N}2p+\text{C}2p$ ) состояниями (см. рис. 7). Эти ТР по электрофизическим свойствам являются металлами; в плотность состояний на уровне Ферми сравнимый вклад вносят  $\text{Th}6d$ -,  $\text{Th}5f$ - и  $\text{C}2p$ -орбитали. В первом приближении спектр кубических ТР  $\text{ThC}_{1-x}\text{N}_x$  можно представить как суперпозицию "взвешенных" вкладов спектров исходных бинарных монокарбида и моонитрида тория. С другой стороны, расчеты [40] обнаружили немонотонную концентрационную зависимость  $N(E_F)$  (табл. 5), где приводятся также теоретические оценки параметра Зоммерфельда  $\gamma$  для рассмотренных КНТ.

На примере КНТ рассмотрим возможности вычислительных методов зонной теории для оценок относительной стабильности многокомпонентных фаз, а также для анализа возможных реакций их синтеза.

В настоящее время синтез КНТ  $\text{ThC}_{1-x}\text{N}_x$  проводят твердофазным способом с использованием разных реагентов: из смеси  $\text{ThC} + \text{ThN}$ , смеси  $\text{ThN}$  и углерода, а также смеси  $\text{ThN} + \text{Th} + \text{C}$ . Для получения КНТ  $\text{ThCN}$  используют азотирование  $\text{ThC}$  или отжиг смеси  $\text{ThO}_2$  с углеродом.

Авторы [40] предприняли теоретический анализ теплоты образования КНТ для различных возможных (всего 12) маршрутов их твердофазного синтеза, рассмотрев в качестве "реагентов" металлический торий, углерод (в форме графита), газообразный азот, моно-, дикарбид тория и  $\text{ThN}$ . Например, взяв в качестве исходных графит ( $\text{C}^g$ ), молекулярный азот  $\text{N}_2$  и металлический  $\text{Th}$ , для формальных реакций  $\text{Th} + \text{C}^g + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{ThCN}$  и  $2\text{Th} + \text{C}^g + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow 2\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  энергии формирования КНТ ( $E_f$ ) можно рассчитать как

$$E_f(\text{ThCN}) = E_{\text{tot}}(\text{ThCN}) - \{E_{\text{tot}}(\text{Th}) + E_{\text{tot}}(\text{C}^g) + \frac{1}{2} E_{\text{tot}}(\text{N}_2)\},$$

$$E_f(\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5}) = 2E_{\text{tot}}(\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5}) - \{2E_{\text{tot}}(\text{Th}) + E_{\text{tot}}(\text{C}^g) + \frac{1}{2} E_{\text{tot}}(\text{N}_2)\},$$

где  $E_{\text{tot}}$  — полные энергии  $\text{ThCN}$  и  $\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ ,  $\alpha$ - $\text{Th}$ ,  $\text{C}^g$  и молекулы  $\text{N}_2$ , получаемые в расчетах PAW-VASP. Другие рассмотренные реакции представлены в табл. 6. Отрицательные значения

Т а б л и ц а 6

Энергии формирования ( $E_f$ , эВ/атом Th) карбонитридов  $\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  и  $\alpha$ - $\text{ThCN}$  при различных возможных реакциях их синтеза. Оценки методом PAW-VASP [40]

$\alpha$ - $\text{ThCN}$ (моноклинный)		$\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ (кубический)	
Формальная реакция	$E_f$	Формальная реакция	$E_f$
$\text{ThCN} \rightarrow \text{Th} + \text{C}^g + \frac{1}{2} \text{N}_2$	-2,84	$2\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5} \rightarrow 2\text{Th} + \text{C}^g + \frac{1}{2} \text{N}_2$	-1,88
$\text{ThCN} \rightarrow \text{ThC} + \frac{1}{2} \text{N}_2$	-2,29	$2\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5} \rightarrow \text{ThC} + \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{Th}$	-1,61
$\text{ThCN} \rightarrow \text{ThN} + \text{C}^g$	+0,32	$2\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5} \rightarrow \text{ThC} + \text{ThN}$	-0,03
$2\text{ThCN} \rightarrow \text{ThC}_2 + \text{N}_2 + \text{Th}$	-2,42	$4\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5} \rightarrow \text{ThC}_2 + \text{N}_2 + 3\text{Th}$	-1,64
$2\text{ThCN} \rightarrow \text{ThC}_2 + \text{ThN} + \frac{1}{2} \text{N}_2$	-0,84	$2\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5} \rightarrow \text{ThN} + \text{C}^g + \text{Th}$	-0,31
$2\text{ThCN} \rightarrow 2\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5} + \text{C}^g + \frac{1}{2} \text{N}_2$	-0,95	$2\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5} \rightarrow \text{ThCN} + \text{Th}$	-0,47

Т а б л и ц а 5

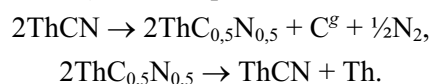
Полные ( $N(E_F)$ ) и парциальные плотности состояний на уровне Ферми (сост./эВ·атом) и константы Зоммерфельда  $\gamma$  (кДж/К·моль) для кубических карбонитридов тория в сравнении с  $\text{ThC}$  и  $\text{ThN}$  согласно расчетам PAW-VASP [40]

Фаза	$N(E_F)$	$\text{Th}6d$	$\text{Th}5f$	(C, N)2p	$\gamma$
$\text{ThC}$	0,956	0,101	0,126	0,218	2,253
$\text{ThC}_{0,75}\text{N}_{0,25}$	0,756	0,122	0,139	0,119, C 0,006, N	1,781
$\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$	1,032	0,216	0,219	0,117, C 0,022, N	2,432
$\text{ThC}_{0,25}\text{N}_{0,75}$	0,871	0,247	0,222	0,034, C 0,027, N	2,059
$\text{ThN}$	1,137	0,303	0,325	0,053	2,680
$\text{ThC}_2$	0,499	0,071	0,104	0,082	1,244

$E_f$  свидетельствуют об энергетической выгоде образования тройной фазы — в сравнении с механической смесью исходных веществ (т.е. о возможности синтеза КТВ по рассматриваемой реакции), и наоборот, если  $E_f > 0$ , то формирование КТВ из исходных реагентов при обычных условиях будет невыгодным.

Из данных табл. 6 видно, что образование всех КНТ ( $\text{ThCN}$  и  $\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ ) будет наиболее энергетически выгодным из простых веществ (тория, графита и азота), а наименее вероятным будет их получение с использованием нитрида тория. Этот факт связан с максимальной стабильностью  $\text{ThN}$ : согласно оценкам [40],  $-E_f(\text{ThN}) = 3,51 \text{ эВ}$  ( $\sim 337,5 \text{ кДж/моль}$ )  $> -E_f(\text{ThC}_2) = 0,75 \text{ эВ}$  ( $\sim 72,1 \text{ кДж/моль}$ )  $> -E_f(\text{ThC}) = 0,55 \text{ эВ}$  ( $\sim 52,9 \text{ кДж/моль}$ ). Наиболее отчетливо это проявляется для модельной реакции  $\text{ThCN} \rightarrow \text{ThN} + \text{C}^g$ , для которой расчет  $E_f$   $\text{ThCN}$  дает положительную величину ( $+0,32 \text{ эВ/атом}$ ). Это значит, что фаза  $\alpha\text{-ThCN}$  является нестабильной (при  $P = 0$  и  $T = 0$ ) относительно смеси  $\text{ThN} + \text{графит}$ .

Оценки теплоты образования кубических КНТ в области их гомогенности обнаружили монотонный рост  $|E_f|$  с увеличением отношения  $\text{C/N}$  (см. рис. 10). Кроме того, при сравнении  $|E_f|$  различных КНТ обнаружено, что  $|E_f(\text{ThCN})| > |E_f(\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5})|$ , т.е. при равном содержании  $\text{C/N} = 1$  моноклинная фаза  $\alpha\text{-ThCN}$  является более стабильной, чем кубическая  $\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  — в согласии с термодинамическими данными [4]. Наконец, проведен анализ возможности получения КНТ (моноклинного или кубического) с использованием в качестве реагента другого КНТ (кубического или моноклинного) [20] по реакциям:



Для обеих реакций  $E_f < 0$ , т.е. эти процессы принципиально осуществимы. При этом, с учетом повышенной стабильности моноклинного КНТ, его синтез из кубического КНТ будет более энергетически выгодным, чем получение  $\text{ThC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  из фазы  $\alpha\text{-ThCN}$ .

Представленный материал позволяет подчеркнуть, что современные методы вычислительной зонной теории оказываются весьма плодотворными для численных оценок энергетических величин, характеризующих химические взаимодействия в твердофазных системах, и могут успешно применяться для анализа различных способов синтеза многокомпонентных фаз, оценок их относительной стабильности, а также их взаимных превращений.

**2.2. Соединения тория со структурой перовскита.** Достаточно большую группу образуют тройные торийсодержащие соединения со структурой типа перовскита [81]. Среди них особое внимание привлекают оксидные фазы — перовскиты  $\text{MThO}_3$  и родственные тройные оксиды  $\text{M}_2\text{ThO}_3$ . В частности, эти фазы могут формироваться в реакторах, использующих топливные ячейки  $(\text{Th-U})\text{O}_2$  или  $(\text{Th-Pu})\text{O}_2$  — при взаимодействии  $\text{ThO}_2$  с продуктами расщепления радиоактивных изотопов: щелочными и щелочноземельными металлами  $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Sr}, \text{Ba}$ . При этом формирование в матрице  $\text{ThO}_2$  перовскитоподобных торатов  $\text{MThO}_3$ ,  $\text{M}_2\text{ThO}_3$  с увеличенными объемами элементарных ячеек может привести к ее локальным деформациям и, в конечном счете, к разрушению. Поэтому изучению термодинамических свойств торатов, в частности, проблеме стабильности  $\text{SrThO}_3$  в последнее время уделяется значительное внимание [82—86].

Как известно, устойчивость перовскитоподобных фаз обычно соотносят с фактором толерантности ( $t$ ) Гольдшмидта [85, 87], учитывающего условия плотнейшей упаковки сферических ионов. Так, для перовскитов  $\text{MM}'\text{O}_3$   $t = (R_M + R_O)/\sqrt{2}(R_{M'} + R_O)$ . Для устойчивых фаз  $\text{SrMO}_3$  фактор  $t$  меняется в интервале от 1,0 до 0,8, тогда как для  $\text{SrThO}_3$   $t = 0,780$ , т.е. торат стронция находится вблизи нижней границы фазовой стабильности [88, 89].

Впервые изучение зонной структуры, некоторых свойств, а также теоретическая оценка фазовой стабильности  $\text{SrThO}_3$  в сравнении со стабильным перовскитом  $\text{SrZrO}_3$  (цирконий является одним из основных конструкционных материалов ядерных реакторов) и  $\text{ThO}_2$  предприняты авторами [56] в рамках метода FLAPW-GGA. Определены параметры основного состояния кубических  $\text{SrThO}_3$  и  $\text{SrZrO}_3$ : постоянные решетки  $a$  и рассчитаны упругие константы  $C_{ij}$

Т а б л и ц а 7

Величины равновесных параметров решетки ( $a$ , нм), упругих констант ( $C_{ij}$ , ГПа), модуля всестороннего сжатия ( $B$ , ГПа), сжимаемости ( $\beta = 1/B$ , ГПа<sup>-1</sup>), модулей: сдвига ( $G$ , ГПа), Юнга ( $Y$ , ГПа), отношения Пуассона ( $\nu$ ) для кубических перовскитов SrThO<sub>3</sub> и SrZrO<sub>3</sub> согласно расчетам FLAPW-GGA [ 56 ] в сравнении с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными

Параметр *, **	SrThO <sub>3</sub>	SrZrO <sub>3</sub>
Параметр решетки $a$	0,45426	0,41578 (0,4154 [ 90 ]; 0,4109 [ 91 ]; 0,417 [ 92 ])
Упругие константы	$C_{11}$	197,3
	$C_{12}$	67,1
	$C_{44}$	31,9
Модуль сжатия (V,R,VRH)	110,5	153,6; (160 [ 92 ]; 171 [ 94 ])
Сжимаемость (VRH)	0,00905	0,00651
Модуль сдвига	45,2 (V); 40,1(R); 42,7 (VRH)	93,7 (V); 88,9 (R); 91,3 (VRH); (100 [ 92 ]; 98,5 [ 95 ])
Модуль Юнга (VRH)	113,4	226,6 (248 [ 92 ]; 269 [ 95 ])
Отношение Пуассона (VRH)	0,329	0,252

\* Имеющиеся данные приведены в скобках.

\*\* Приведены расчетные величины для монокристаллического (в схемах Войгдта (V) и Реусса (R)) и поликристаллического (в аппроксимации Войгдта—Реусса—Хилла (VRH)) состояний перовскитов.

(табл. 7). Получено, что  $a$  для SrThO<sub>3</sub> на ~9,2 % больше, чем  $a$  (SrZrO<sub>3</sub>), что отражает различия радиусов катионов:  $R(\text{Zr}^{4+}) = 0,72 \text{ \AA} < R(\text{Th}^{4+}) = 0,92 \text{ \AA}$ . Обе кубические фазы SrThO<sub>3</sub> и SrZrO<sub>3</sub> удовлетворяют общему критерию [ 59 ] механической стабильности кубических кристаллов (см. раздел 1.6), однако расчеты свидетельствуют, что SrThO<sub>3</sub> будет менее устойчив к деформациям сдвига и сжатия, поскольку его упругие коэффициенты  $C_{11}$  и  $C_{44}$  на 117,2 и 43,7 ГПа меньше, чем для SrZrO<sub>3</sub>. Оценки упругих параметров для поликристаллического состояния этих перовскитов (в рамках упоминавшейся схемы VRH, см. табл. 7) показали, что при переходе от SrThO<sub>3</sub> к SrZrO<sub>3</sub> (т.е. с уменьшением радиуса катиона  $M^{4+}$ ) модули всестороннего сжатия  $B$ , сдвига  $G$  и Юнга  $Y$  уменьшаются соответственно, сжимаемость  $\beta$  возрастает, т.е. SrThO<sub>3</sub> будет обладать меньшей твердостью, чем цирконат стронция.

Для определения относительной устойчивости кубических фаз SrZrO<sub>3</sub> и SrThO<sub>3</sub> рассчитали [ 56 ] разницу энергий  $\Delta E_{\text{tot}}$  между SrMO<sub>3</sub> (где  $M = \text{Zr}, \text{Th}$ ) и смесью соответствующих бинарных оксидов:  $\Delta E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}(\text{SrMO}_3) - \{E_{\text{tot}}(\text{MO}_2) + E_{\text{tot}}(\text{SrO})\}$ , где  $E_{\text{tot}}$  — полные энергии перовскитов, ThO<sub>2</sub>, моноклинного ZrO<sub>2</sub> и кубического SrO, полученные в рамках единой расчетной схемы FLAPW-GGA. Величины  $\Delta E_{\text{tot}}$  составили: -0,507 и +1,440 эВ/(форм.ед.) для SrZrO<sub>3</sub> и SrThO<sub>3</sub> соответственно, т.е. при условии  $P = 0$  и  $T = 0$  SrThO<sub>3</sub> метастабилен по отношению к смеси оксидов тория и стронция, и основную роль в формировании тората стронция в реальных условиях должны играть термодинамический и кинетический факторы. Кроме того, стабилизация SrThO<sub>3</sub> возможна за счет искажений идеальной кубической решетки тората, например, с образованием моноклинной фазы, а также за счет различных легирующих добавок [ 56 ].

Валентный спектр SrThO<sub>3</sub> (рис. 11) включает три основные полосы, составленные в основном орбиталями ( $O2s + Sr4p$ ),  $Th6p$  и  $O2p$  (с примесью  $Th5f,6d$ -орбиталей); ширина LDA щели составляет около 2,25 эВ. Нижний край зоны проводимости образован  $Th 5f,6d$ -состояниями. Из распределения плотностей состояний видно, что ковалентный вклад в межатомное связывание в торате обеспечен гибридизацией  $O2p$  —  $Th6d,5f$ -орбиталей, тогда как стронций присутствует в кристалле в ионной форме  $Sr^{2+}$  (см. также карту зарядовой плотности на рис. 11).

На рис. 12 приводятся теоретические формы  $OK_{\alpha}$  РЭС линий для SrThO<sub>3</sub> в сравнении с ThO<sub>2</sub> [ 56 ]. Видно, что спектральные линии тората и диоксида тория существенно различают-



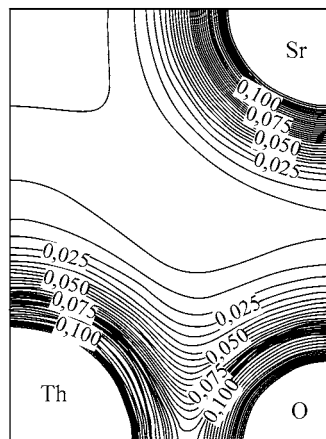
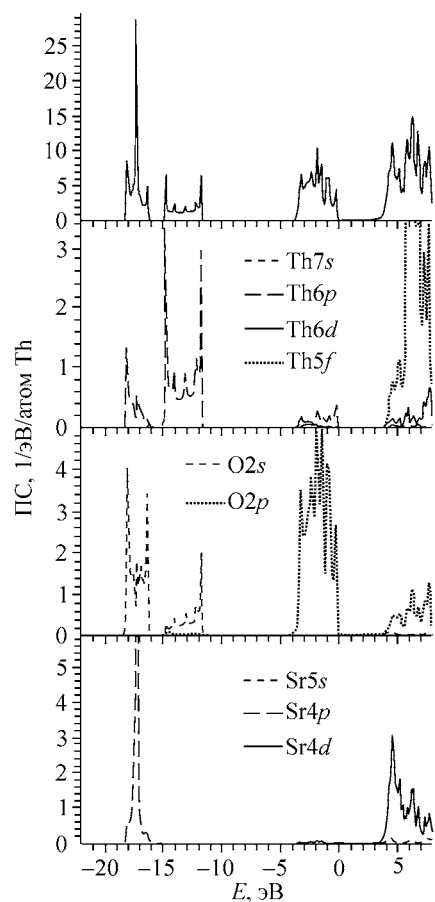


Рис. 11. Полные, парциальные плотности состояний и карта электронной плотности (в плоскости (110), интервалы между контурами в  $e/(\text{ат. ед.})^3$ ) для кубического перовскита  $\text{SrThO}_3$  [ 56 ]

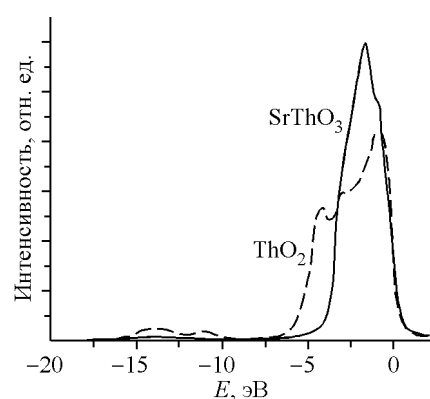


Рис. 12. Теоретические  $\text{OK}_\alpha$  рентгеновские эмиссионные спектры  $\text{ThO}_2$  и  $\text{SrThO}_3$  [ 56 ]

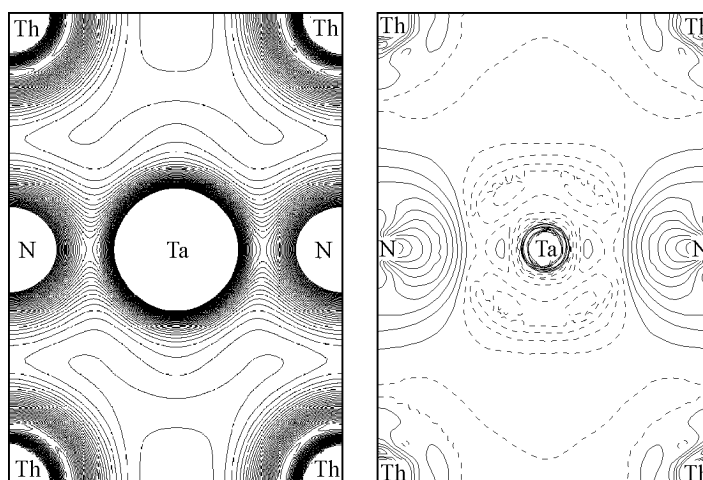


Рис. 13. Зарядовые плотности перовскита  $\text{TaThN}_3$  в плоскости (110): полная (слева) и дифференциальная (справа). Интервал между контурами  $0,05 e/\text{\AA}^3$ . Сплошные (штриховые) контуры соответствуют положительным (отрицательным) значениям дифференциальной зарядовой плотности. Расчет методом FLAPW-GGA [ 98 ]

ся. Например, основной пик  $A$  для  $\text{ThO}_2$  заметно (на  $\sim 2$  эВ) уширен и содержит (в сравнении с  $\text{OK}_\alpha$  спектром  $\text{SrThO}_3$ ) дополнительные максимумы  $A'$ ,  $A''$ ,  $B'$  и  $B''$ . Эти результаты позволяют

утверждать, что РЭС может стать эффективным методом для фазового анализа топливных материалов на основе  $\text{ThO}_2$ .

Другая перовскитоподобная торийсодержащая система, привлекавшая недавно внимание, — тройной нитрид  $\text{TaThN}_3$  [96]. Эта фаза принадлежит достаточно ограниченной группе кубических перовскитоподобных нитридов общего состава  $\text{MM}'\text{N}_3$ , в составе которых катионы  $\text{M}—\text{M}'$  присутствуют в высоких степенях окисления: (1—8), (2—7), (3—6) и (4—5) [96, 97]. Первые сведения о свойствах  $\text{TaThN}_3$  получены недавно [98]. Согласно результатам этих расчетов FLAPW-GGA,  $\text{TaThN}_3$  — полупроводник с величиной ЗЩ (прямой переход в точке  $\Gamma$ ) около 0,4 эВ. Весьма нестандартной в  $\text{TaThN}_3$  оказывается система межатомных взаимодействий. В отличие от идеальной ионной модели, предполагающей ионные состояния  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  и  $\text{N}^{3-}$ , анализ парциальных ПС показал, что существует заметное ковалентное смешивание валентных  $\text{Ta}5d$ -  $\text{N}2p$ -орбиталей [98]. С другой стороны, орбитали тория  $6d$  и  $5f$  вакантны и располагаются в зоне проводимости, т.е. атомы Th в решетке  $\text{TaThN}_3$  находятся в катионной форме  $\text{Th}^{4+}$ . В результате, для перовскита  $\text{TaThN}_3$  четко выделяются два типа связи азота с разными металлами: ионная связь  $\text{Th}—\text{N}$  и ковалентно-ионная связь  $\text{Ta}—\text{N}$ . Это наглядно прослеживается на картах полной ( $\rho_{\text{cryst}}$ ) и дифференциальной ( $\Delta\rho = \rho_{\text{cryst}} - \sum\rho_{\text{at}}$ ) зарядовых плотностей, рис. 13. Расчеты параметров упругости показали, что для  $\text{TaThN}_3$   $B > G' > G$ , т.е. параметром, лимитирующим механическую устойчивость перовскита, является модуль сдвига  $G$ . В сравнении с бинарным нитридом тория ThN перовскит  $\text{TaThN}_3$  более устойчив к деформационным напряжениям и имеет более высокие модули объемного сжатия ( $B = 0,59$  ГПа) и Юнга ( $Y = 350$  ГПа). Основываясь на известных корреляциях между упругими модулями и твердостью материалов, предполагают [98], что  $\text{TaThN}_3$  будет проявлять большую твердость, чем моонитрид тория.

**2.3. Силикаты тория: торит и хуттонит.** В настоящем разделе рассмотрены имеющиеся сведения о электронной структуре еще одного тройного соединения тория — ортосиликата  $\text{ThSiO}_4$ , привлекающего внимание по нескольким причинам. Во-первых, ортосиликат тория — известный акцессорный минерал, присутствующий во многих магматических, осадочных и метаморфических горных породах, что делает его интересным объектом геохимических, геофизических и геохронологических исследований [99, 100]. Как известно, основными минералами — источниками тория, которые включают до 93, 77 и 10 % диоксида тория  $\text{ThO}_2$ , являются, соответственно, торианит (*thorianite*  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ ), торит (*thorite* —  $\text{ThSiO}_4$ ) и монацит. Последний представляет собой сложный твердый раствор по крайней мере четырех основных компонентов: "чистого" монацита (*monazite*  $\text{M}(\text{PO}_4)_2$ , где M — редкоземельные элементы), брабанита (*brabanite*  $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ ), хуттонита (*huttonite*  $\text{ThSiO}_4$ ) и уранового аналога последнего ( $\text{USiO}_4$ ) [99]. Основным продуктом обогащения этого сырья является диоксид тория  $\text{ThO}_2$ .

С другой стороны,  $\text{ThSiO}_4$  — одно из немногих индивидуальных соединений, образующихся в тройных системах  $\text{Th}—\text{X}—\text{O}$ , где X — элементы IVA подгруппы. Ортосиликат тория может быть получен твердофазным синтезом из бинарных оксидов ( $\text{ThO}_2 + \text{SiO}_2$ ), гидротермальным методом или в солевых расплавах [2].

Упомянутые минералы торит и хуттонит представляют собой тетрагональную и моноклинную полиморфные модификации ортосиликата тория, обозначаемые далее как  $\text{ThSiO}_4^{(t)}$  и  $\text{ThSiO}_4^{(m)}$ .  $\text{ThSiO}_4^{(t)}$  изоструктурен циркону ( $\text{ZrSiO}_4$ , пространственная группа  $I41/amd$ ) и содержит тетра-координированные атомы кремния  $\{\text{SiO}_4\}$  и восьмикратно координированные атомы тория  $\{\text{ThO}_8\}$ . Моноклинная структура (пространственная группа  $P21/n$ ) хуттонита  $\text{ThSiO}_4^{(m)}$  может быть представлена как модифицированная структура  $\text{ThSiO}_4^{(t)}$  с введенным в координационный полиэдр тория девятым атомом кислорода [101—103].

Недавно зонная структура, а также ряд свойств  $\text{ThSiO}_4^{(t)}$  и  $\text{ThSiO}_4^{(m)}$  были рассмотрены с привлечением методов FLMTO [104] и FLAPW-GGA [105, 106]. В частности, проведены оценки стабильности этих полиморфов. Их интересной особенностью является тот факт, что  $\text{ThSiO}_4^{(t)}$  — высокосимметричная фаза, она является более устойчивой и переходит в более

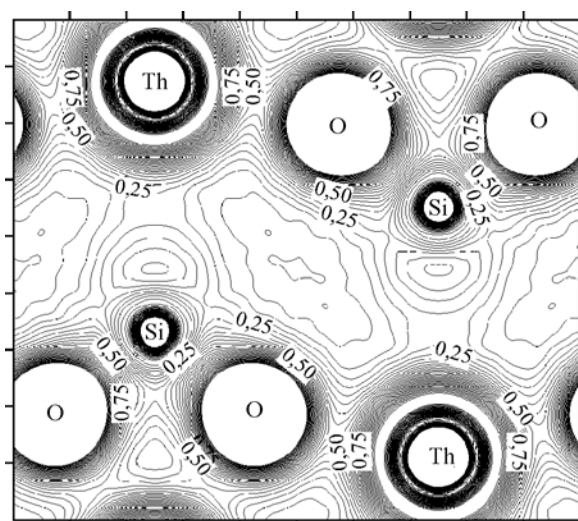


Рис. 14. Зарядовая плотность тетрагонального  $\text{ThSiO}_3$  (thorite). Значения  $\rho$  на контурах в  $e/\text{Å}^3$ . Расчет методом FLMO [104]

низкосимметричную модификацию  $\text{ThSiO}_4^{(m)}$  при  $T \sim 1480$  К [107], что является исключением из общего правила, согласно которому с ростом температуры реализуются менее плотные и более высокосимметричные полиморфные модификации. С другой стороны, торит и хуттонит присутствуют исключительно в виде включений в магматические и метаморфические горные породы, что позволяет предположить метастабильный характер этих фаз относительно бинарных оксидов —  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$ -кварц) и  $\text{ThO}_2$  [103, 107—109].

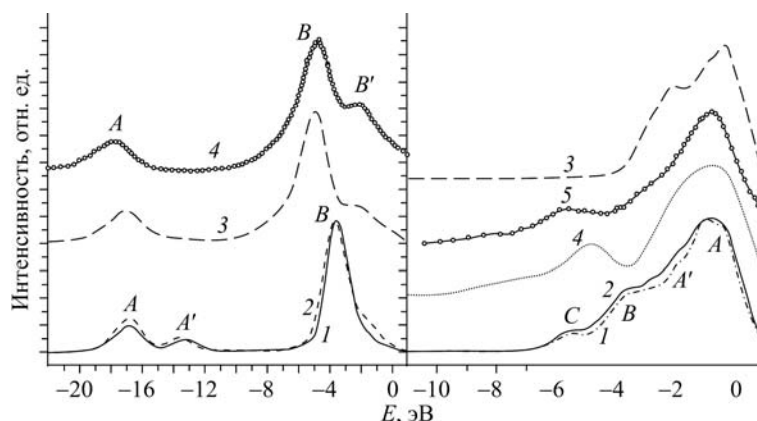
Оценивая относительную стабильность фаз  $\text{ThSiO}_4^{(t,m)}$  как  $\Delta E_{\text{tot}} = \{E_{\text{tot}}(\text{ThSiO}_4^{(t)}) - E_{\text{tot}}(\text{ThSiO}_4^{(m)})\}$ , где  $E_{\text{tot}}$  — полные энергии систем, получаемые в зонных расчетах, получили величину  $\Delta E_{\text{tot}} = -0,0533$  эВ/форм.ед. ( $-5,1434$  кДж/моль) [106]; иными словами, при условии  $P = 0$  и  $T = 0$  тетрагональная фаза более стабильна, чем моноклинная. Подчеркнем, что теоретическая оценка этой величины оказалась близка к экспериментальной ( $\Delta H \sim 6,7 \pm 2,5$  кДж/моль), полученной методом высокотемпературной калориметрии [103].

Были проведены также расчеты стабильности каждого полиморфа:  $\text{ThSiO}_4^{(t)}$  и  $\text{ThSiO}_4^{(m)}$  относительно бинарных оксидов:  $\text{ThO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  в формальной реакции  $\text{ThSiO}_4^{(t,m)} \leftrightarrow \text{ThO}_2 + \text{SiO}_2$  [106]. Для этой цели рассчитывали энергию их формирования как  $\Delta E_{\text{form}} = E_{\text{tot}}(\text{ThSiO}_4^{(t,m)}) - \{E_{\text{tot}}(\text{ThO}_2) + E_{\text{tot}}(\text{SiO}_2)\}$ . Получено, что для обоих силикатов тория величины  $\Delta E_{\text{form}}$  малы, но положительны:  $+0,026$  эВ/форм.ед. ( $\sim 2,5$  кДж/моль) и  $+0,079$  эВ/форм.ед. ( $\sim 7,6$  кДж/моль) для  $\text{ThSiO}_4^{(t)}$  и  $\text{ThSiO}_4^{(m)}$  соответственно. Таким образом, расчеты [106] свидетельствуют, что при  $P = 0$ ,  $T = 0$  оба силиката тория метастабильны по отношению к смеси простых оксидов. Действительно, согласно многочисленным данным (см., например, [110]), в горных породах торит и хуттонит всегда присутствуют одновременно с кварцем и торианитом.

Проведен детальный анализ электронной структуры  $\text{ThSiO}_4^{(t)}$  и  $\text{ThSiO}_4^{(m)}$  [104—106]. Оба силиката являются полупроводниками с величинами ЗЩ (в LDA аппроксимации) около 4,9 эВ ( $\text{ThSiO}_4^{(t)}$ ) и 4,7 эВ ( $\text{ThSiO}_4^{(m)}$ ). Эти величины близки значению ЗЩ  $\text{ThO}_2$  (4,75 эВ), но много меньше, чем для  $\alpha$ -кварца (5,61 эВ). С учетом поправочного коэффициента [111] оценены "экспериментальные" значения ЗЩ силикатов, составившие 7,8 ( $\text{ThSiO}_4^{(t)}$ ) и 7,6 эВ ( $\text{ThSiO}_4^{(m)}$ ) [106].

Химическая связь в торите включает существенную ковалентную составляющую — за счет гибридизации  $\text{O}2p$ -орбиталей с  $\text{Si}3s,3p,3d$ - и  $\text{Th}6d,5f$ -орбиталями в координационных полиэдрах  $\{\text{SiO}_4\}$  и  $\{\text{ThO}_8\}$  соответственно (рис. 14), т.е. тип межатомных взаимодействий в силикате тория резко отличен от принимаемых в ионной модели, предполагающей исключительно электростатические взаимодействия между  $\text{Th}^{4+}$  и  $(\text{SiO}_4)^4$ . Иными словами, электронная конфигурация тория далека от таковой для его катионной формы  $5f^0 6d^0$ . Сходная картина химических связей присуща хуттониту [106].

Рис. 15. Слева: Теоретические SiK $\beta$  РЭС спектры торита (1), хуттонита (2) и  $\alpha$ -кварца (3) [106]; приведен также экспериментальный SiK $\beta$  спектр кварца (4) [112]. Справа: Теоретические ОК $\alpha$  РЭС спектры торита (1), хуттонита (2), ThO $_2$  (3) и  $\alpha$ -кварца (4) [56]; приведен экспериментальный ОК $\alpha$  спектр кварца (5) [113]



Построены теоретические формы ОК $\alpha$  ( $2p \rightarrow 1s$  переход) и SiK $\beta$  ( $3p \rightarrow 1s$  переход) рентгеновских эмиссионных линий для полиморфов ThSiO $_4^{(t)}$  и ThSiO $_4^{(m)}$  [106], которые сопоставлены на рис. 15 с аналогичными РЭС линиями кварца и ThO $_2$ . Их рассмотрение [106] позволяет, в частности, заключить, что обе спектральные РЭС линии силикатов тория имеют существенные отличия от соответствующих спектров бинарных оксидов, т.е. РЭС будет являться эффективным методом для анализа состава образцов торийсодержащих минералов, позволяя идентифицировать присутствие в них как ортосиликатов тория, так и сопутствующих оксидов тория и кремния.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени наиболее подробно изучены электронные свойства и природа межатомных взаимодействий для бинарных соединений тория с *sp*-неметаллами в системах Th—X, где X = H, B, C, N, O, P, S, As, Se, Sb. Быстро развиваются исследования в области компьютерного материаловедения, направленные на теоретическое моделирование механических (упругие константы, объемные модули, модули Юнга и др.) свойств этих фаз, в том числе, для поликристаллических керамик ThX. Важным шагом к развитию представлений о фундаментальных свойствах сложных многокомпонентных торийсодержащих материалов являются работы последних лет по первопринципным расчетам энергий их формирования и условий фазовых равновесий.

Представленные в обзоре данные составляют основу для постановки работ, направленных на выяснение роли влияния легирования и нестехиометрии на свойства торийсодержащих соединений, а также для систематического анализа их поверхностных состояний. Представляется, что с помощью современных вычислительных методов компьютерного материаловедения быстрый прогресс в развитии представлений об этих важных материалах может быть достигнут в ближайшее время.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 06-08-00808).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freeman A.J., Lander G.H. (Eds.), Handbook of the Physics and Chemistry of the Actinides. – Amsterdam: North—Holland, 1985.
2. Keller C. Thorium. Ternare and polynare Oxide des Thotiums. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. – Berlin—Heidelberg – N. Y.: Springer, 1976.
3. Keller C. Thorium. Verbindungen mit Edelgasen, Wasserstoff, Sauerstoff. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Teil C1. – Berlin—Heidelberg – N. Y.: Springer, 1978.
4. Kleykamp H. Thorium Carbides. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Thorium Supplement, V. 6. – Berlin: Springer, 1992.

5. Bickel M., Wedemeyer H. Thorium. Compounds with Si, P, As, Sb, Bi, Ge. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry. Thorium Supplement, V. 8. – Berlin: Springer, 1986.
6. Brown D., Wedemeyer H. Thorium. Compounds with S, Se, Te and B. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry. Thorium Supplement, V. 5. – Berlin: Springer, 1993.
7. Nigel P., Geckeis H., Holloway J.H. Thorium. Compounds with F, Cl, Br, I. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry. Thorium Supplement, V. 3. – Berlin: Springer, 1993.
8. Benz R., Naoumidis A. Thorium, Compounds with Nitrogen, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry: 8th Edition, Thorium Supplement, V. C3. – Berlin: Springer, 1987.
9. Vajeeston P., Vidya R., Ravindran P. et al. // Phys. Rev. – 2002. – **B65**, N 7. – art. 075101.
10. Soderlind P., Eriksson O. // Ibid. – 1999. – **B60**, N 13. – P. 9372 – 9376.
11. Landa A., Soderlind P., Ruban A. et al. // Ibid. – 2004. – **B70**, N 22. – art. 224210.
12. Liu S.H. // Physica. – 1997. – **B240**, N 1-2. – P. 49 – 60.
13. Eriksson O., Soderlind P., Will J.M. // Phys. Rev. – 1992. – **B45**, N 12. – P. 12588 – 12591.
14. Soderlind P., Eriksson O., Johansson B., Wills J.M. // Ibid. – 1995. – **B52**, N 18. – P. 13169 – 13176.
15. Charpentier T., Zerah G., Vast N. // Ibid. – 1996. – **B54**, N 3. – P. 1427 – 1430.
16. Gasche T., Brooks M.S.S., Johansson B. // Ibid. – N 4. – P. 2446 – 2452.
17. Soderlind P. // Adv. Phys. – 1998. – **47**, N 6. – P. 959 – 998.
18. Jones M.D., Boettger J.C., Albers R.C. // Phys. Rev. – 2000. – **B61**, N 4. – P. 4644 – 4650.
19. Kunes J., Novak P., Schmid R., Blaha P., Schwarz K. // Ibid. – 2001. – **B64**, N 15. – P. 153102 – 153103.
20. Bouchet J., Jollet F., Zerah G. // Ibid. – 2006. – **B74**, N 13. – P. 134304 – 134307.
21. Feng J., Grochala W., Jaron T. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2006. – **96**, N 1. – art. 017006.
22. Lipson A., Heuser B.J., Castano C. et al. // Phys. Rev. – 2005. – **B72**, N 21. – art. 212507.
23. Ashcroft N.W. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – **92**, N 18. – art. 187002.
24. Poole C. Jr. Handbook of Superconductivity. – San-Diego, San Francisco, N. Y., Boston, London, Tokio. – Academic Press, 2000.
25. Satterthwaite C.B., Toepke I.L. // Phys. Rev. Lett. – 1970. – **25**, N 4. – P. 741 – 745.
26. Satterthwaite C.B., Peterson D.T. // J. Less-Common Met. – 1972. – **26**, N 3. – P. 361 – 368.
27. Dietrich M., Gey W., Rietsche H., Satterthwaite C.B. // Solid State Comm. – 1974. – **15**, N 5. – P. 941 – 943.
28. Weaver J.H., Knapp J.A., Eastman D.E. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1977. – **39**, N 10. – P. 639 – 642.
29. Brooks M.S.S., Johansson B. // Physica. – 1985. – **B130**. – P. 516 – 519.
30. Shein I.R., Shein K.I., Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L. // Physica B. Cond. Matter. – 2007. – **389**, N 2. – P. 296 – 301.
31. Miller J.F., Caton R.H., Satterthwaite C.B. // Phys. Rev. – 1976. – **B14**, N 7. – P. 2795 – 2800.
32. Walti Ch., Felder E., Degen C. et al. // Ibid. – 2001. – **B64**, N 17. – art. 172515.
33. Кузьма Ю.Б. Кристаллохимия боридов. – Львов: Изд-во "Вища школа", 1983.
34. Шеин И.Р., Шеин К.И., Швейкин Г.П., Ивановский А.Л. // Докл. РАН, сер. физ. химия. – 2006. – **407**, № 6. – С. 789 – 792.
35. Konrad Th., Jeitschko W., Danebrock M.E., Evers C.B.H. // J. Alloys Compounds. – 1996. – **234**, N 1. – P. 56 – 61.
36. Ивановский А.Л., Швейкин Г.П. Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997.
37. Das T., Deb S., Mookerjee A. // Physica. – 2005. – **B367**, N 1. – P. 6 – 18.
38. Shein I.R., Shein K.I., Ivanovskii A.L. // J. Nuclear Mater. – 2006. – **353**, N 1. – P. 19 – 26.
39. Nelhiebel M., Louf P.H., Schattschneider P. et al. // Phys. Rev. – 1999. – **B59**, N 20. – P. 12807 – 12814.
40. Shein I.R., Shein K.I., Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L. // Phys. Stat. Sol. (b). – 2007. – P. 1 – 8. / DOI 10.1002/pssb.200743125.
41. Sedmidubsky D., Konings R., Novak P. // J. Nucl. Mater. – 2005. – **344**, N 1. – P. 40 – 44.
42. Gouder T., Havela L., Black L. et al. // J. Alloys Comp. – 2002. – **336**, N 1. – P. 73 – 76.
43. Adachi J., Kurosaki K., Uno M. et al. // Ibid. – 2005. – **394**, N 3. – P. 312 – 316.
44. Aunyas M., Sanyal S.P., Jha P.K. // Phys. Stat. Sol. (b). – 2002. – **229**, N 3. – P. 1459 – 1466.
45. Ganguly C. High Tech Ceramics (Ed. P. Vincenzini) – Amsterdam: Elsevier, 1987.
46. Ackermann R.J., Rauh E.G. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1973. – **35**, N 12. – P. 3787 – 3794.
47. Benedict U. // J. Less-Common Met. – 1987. – **128**, N 1. – P. 7 – 45.
48. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. // Успехи химии. – 2004. – **73**, № 6. – С. 588 – 631.
49. Шеин И.Р., Шеин К.И., Ивановский А.Л. // Письма в ЖТФ. – 2007. – **33**, № 3. – С. 72 – 79.
50. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука. – 1983.
51. Ellis W.P., Boring A.M., Allen J.W. et al. // Solid State Commun. – 1989. – **72**, N 12. – P. 725 – 728.

52. Boettger J.C., Ray A.K. // Intern. J. Quantum Chem. – 2002. – **90**, N 4-5. – P. 1470 – 1477.
53. Terki R., Feraoun H., Bertrand G. et al. // Comput. Mater. Sci. – 2005. – **33**, N 1-3. – P. 44 – 52.
54. Kanchana V., Vaitheeswaran G., Svane A. et al. // J. Phys.: Cond. Matter. – 2006. – **18**, N 42. – P. 9615 – 9624.
55. Maehira T., Hotta T. // J. Magn. Magn. Mater. – 2007. – **310**. – P. 754 – 756.
56. Shein I.R., Shein K.I., Ivanovskii A.L. // J. Nucl. Mater. – 2007. – **361**, N 1. – P. 69 – 77.
57. Teterin Yu.A., Terekhov V.A., Teterin A.Yu. et al. // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. – 1998. – **96**, N 1-3. – P. 229 – 236.
58. Olsen J.S., Gerward L., Kanchana V. et al. // J. Alloys Comp. – 2004. – **381**, N 1. – P. 37 – 40.
59. Wang J., Yip S., Phillpot S.R. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1993. – **71**, N 25. – P. 4182 – 4185.
60. Chen Q., Sundman B. // Acta Mater. – 2001. – **49**, N 6. – P. 947 – 961
61. Kral C., Lengauer W., Rafaja D., Ettmayer P. // J. Alloys Comp. – 1998. – **265**, N 1-2. – P. 215 – 233
62. Haines J., Leger J.M., Bocquillon G. // Ann. Rev. Mater. Res. – 2001. – **31**. – P. 1 – 23
63. Jhi S.-H., Ihm J., Louie S.G., Cohen M.L. // Nature. – 1999. – **399**, N 6732. – P. 132 – 134.
64. Гольдшмидт Дж. Фазы внедрения. Т.1 – М.: Мир, 1971.
65. Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Неупор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – М.: Металлургия, 1976.
66. Том Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. – М.: Мир, 1974.
67. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой) – Киев: Наукова Думка, 1986.
68. Gubanov V.A., Ivanovskii A.L., Zhukov V.P. Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides. Cambridge: University Press, 1994.
69. Lengauer W. Transition metal carbides, nitrides and carbonitrides, in Handbook of Ceramic Hard Materials (Ed. R. Riedel), Vol. I, Wiley-VCH, Weinheim, 2000. – P. 202 – 252.
70. Kieffer R., Wruss W., Constant K. et al. // Monatsh. Chem. – 1975. – **106**, N 14. – S. 1349 – 1356.
71. Richter V., Beger A., Drobniowski J. et al. // Mater. Sci. Eng. – 1996. – **A209**, N 1-2. – P. 353 – 357.
72. Yang Q., Lengauer W., Koch T. et al. // J. Alloys Comp. – 2000. – **309**, N 1-2. – L5 – L9.
73. Jhi S.H., Ihm J. // Phys. Rev. – 1997. – **B56**, N 21. – P. 13826 – 13829.
74. Jhi S.H., Ihm J., Louie S.G. et al. // Nature. – 1999. – **399**, N 6732. – P. 132 – 134.
75. Klein B.M. // Ibid. – P. 108 – 109.
76. Zaoui A., Bouhafs B., Ruterana P. // Mater. Chem. Phys. – 2005. – **91**, N 1. – P. 108 – 115.
77. Kolb B., Hart G. // Phys. Rev. – 2005. – **B72**, N 22. – art. 224207.
78. Calmels L., Miguet C., Kihn Y. // Ibid. – 2006. – **B73**, N 2. – art. 024207.
79. Street R.S., Waters T.N. // J. Less Common Met. – 1963. – **5**, N 3. – P. 295 – 301.
80. Benz R., Balog G. // High. Temp. Sci. – 1971. – **3**, N 5. – P. 511 – 515.
81. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты: настоящее и будущее. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
82. Purohit R.D., Tyagi A.K., Mathews M.D. et al. // J. Nucl. Mater. – 2000. – **280**, N 1. – P. 51 – 55.
83. Ali M., Mishra R., Bharadwaj S.R. et al. // Ibid. – 2001. – **299** N 2. – P. 165 – 170.
84. Dash S., Singh Z., Parida S.C. et al. // J. Alloys Comp. – 2005. – **398**, N 1-2. – P. 219 – 227.
85. Prasad R., Dash S., Parida S.C. et al. // J. Nucl. Mater. – 2003. – **312**, N 1. – P. 1 – 9.
86. Subasri R., Mallika C., Mathews T. // Ibid. – N 2-3. – P. 249 – 256.
87. Goodenough L.R., Lango J.M. Landolt-Börnstein Tables, Group III, vol. 4a. – Berlin: Springer, 1970.
88. Solovyev I., Hamada N., Terakura K. // Phys. Rev. – 1996. – **B53**, N 11. – P. 7158 – 7170.
89. Matar S.F. // Progr. Solid State Chem. – 2003. – **31**, N 3. – P. 239 – 299.
90. Kennedy B.J., Howard C.J., Chakoumakos B.C. // Phys. Rev. – 1999. – **B59**, N 6. – P. 4023 – 4027.
91. Smith A.J., Welch A.J.E. // Acta Crystallogr. – 1960. – **13**. – P. 653 – 559.
92. Terki R., Feraoun H., Bertrand G., Aourag H. // Phys. Stat. Sol. (b). – 2005. – **242**, N 5. – P. 1054 – 1062.
93. Terki R., Feraoun H., Bertrand G., Aourag H. // Comp. Mater. Sci. – 2005. – **33**, N 1-3. – P. 44 – 52.
94. Mete E., Shaltaf R., Ellialtioglu S. // Phys. Rev. – 2003. – **B68**, N 3. – art. 035119.
95. Yamanaka S., Kurosaki K., Maekawa T. et al. // J. Nucl. Mater. – 2005. – **344**, N 1-3. – P. 61 – 66.
96. Brese N.E., DiSalvo F.J. // J. Solid State Chem. – 1995. – **120**, N 2. – P. 378 – 380.
97. Niewa R., DiSalvo F.J. // Chem. Mater. – 1998. – **10**, N 10. – P. 2733 – 2752.
98. Bannikov V.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L. // Phys. Stat. Sol. – 2007. – (RRL) **1**, N 3. – P. 89 – 91.
99. Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C. // Miner. Mag. – 2000. – **64**, N 2. – P. 185 – 194.
100. Mordberg L.E. // Ibid. – 2004. – **68**, N 3. – P. 489 – 497.
101. Mullica D.F., Grossie D.A., Boatner L.A. // J. Sol. State Chem. – 1985. – **58**, N 1. – P. 71 – 77.
102. Meldrum A., Zinkle S.J., Boatner L.A. et al. // Phys. Rev. – 1999. – **B59**, N 6. – P. 3981 – 3992.

103. *Mazeina L., Ushakov S.V., Navrotsky A. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2005. – **69**, N 19. – P. 4675 – 4683
104. *Шеин К.И., Шеин И.Р., Медведева Н.И. и др.* // Докл. РАН, сер. физ. химия. – 2006. – **409**, № 1. – С. 198 – 201.
105. *Shein I.R., Shein K.I., Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L.* // *Phys. Stat. Sol.* – 2006. – **243** (b), N 6. – R44 – R46.
106. *Shein I.R., Shein K.I., Ivanovskii A.L.* // *Phys. Chem. Miner.* – 2006. – **33**, N 8-9. – P. 545 – 552.
107. *Grover V., Tyagi A.K.* // *J. Alloys Comp.* – 2005. – **390**, N 2. – P. 112 – 114.
108. *Grover V., Chakraborty K.R., Tyagi A.K.* // *Powder Diffraction.* – 2005. – **20**, N 3. – P. 215 – 217.
109. *Johan Z., Johan V.* // *Miner. Petrology.* – 2005. – **83**, N 1-2. – P. 113 – 150.
110. *Parnell J., Eakin P.* // *Miner. Mag.* – 1989. – **53**, N 1. – P. 11 – 16.
111. *Robertson J., Xiong K., Clark S.J.* // *Thin Solid Films.* – 2006. – **496**, N 1. – P. 1 – 7.
112. *Wiech G., Kurmaev E.Z.* // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1985 – **18**, N 12. – P. 4393 – 4402.
113. *Klein G., Chun H.U.* // *Phys Stat. Sol. (b).* – 1972. – **49**, N 2. – P. 167 – 174.