

Электронная структура
переходных металлов
и химия их сплавов





**ELECTRONIC STRUCTURE AND ALLOY CHEMISTRY
OF THE TRANSITION ELEMENTS**

Based on a Symposium held in New York,
February 22, 1962, and sponsored by the Institute
of Metals Division, The Metallurgical Society,
American Institute of Mining, Metallurgical, and
Petroleum Engineers

Edited by **PAUL A. BECK**
University of Illinois



INTERSCIENCE PUBLISHERS a division of
John Wiley & Sons New York London-1963

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
И ХИМИЯ ИХ СПЛАВОВ**

Перевод с английского

В. А. АЛЕКСЕЕВА

Под редакцией

Я. С. УМАНСКОГО и Р. А. СУРИСА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»
МОСКВА—1966

АННОТАЦИЯ

Сборник состоит из двух равных по объему частей. В первой приведены результаты исследований в области электронной структуры переходных металлов; во второй обобщены теоретические и экспериментальные данные по кристаллохимическим сплавам и соединениям (бориды, карбиды, нитриды, алюминиды, силициды). Рассматриваются результаты исследований магнитных свойств и электронного строения железа, полученные методами нейтронной дифракции.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся изготовлением полупроводниковых соединений, термоэлектрических приборов и сверхпроводников, применяющихся в технике мощных магнитных полей.

Может быть полезна студентам, специализирующимся в этих областях науки и техники.

ОТ РЕДАКТОРА
РУССКОГО ПЕРЕВОДА

Переходными металлами (металлами переходных групп) называются, как известно, элементы, занимающие средние части длинных периодов периодической системы [от Sc ($Z = 21$) до Ni, от Y до Pd, от La ($Z = 57$) до Pt], а также все актиниды. Атомы всех этих металлов характеризуются одной и той же особенностью строения электронных оболочек: при наличии двух ns -электронов (в единичных случаях — одного) у них застраивается недостроенная $(n - 1)$ -я d -оболочка, электроны которой обладают повышенной энергией.

Недостроенность d -оболочки определяет множество характерных свойств переходных металлов. Прежде всего в химическом взаимодействии могут участвовать как ns -, так и $(n - 1)$ d -электроны, что обуславливает переменную валентность этих металлов. Участие d -электронов во взаимодействии между атомами в кристаллах металлов переходных групп и их сплавов приводит к тому, что именно среди них встречаются наиболее тугоплавкие металлические вещества, металлические фазы с наибольшими теплотами испарения, твердостью и модулями упругости. Так, например:

Температура плавления, °К:

Os	~3000	HfB ₂	3500
Ta	3300	TiC	3400
W	3650	NbC	3750
TiB ₂	3250	ZrC	3800
ZrB ₂	3300	TaC и HfC	4150

Модуль Юнга, Гн/м² (кг/мм²):

Mo	330 (33600)	Os	560 (57000)
Rh	430 (44000)	TiB ₂	530 (54000)
W	410 (41500)	WC	700 (71000)
Re	520 (53000)		

Микротвердость боридов достигает 360 (3700) и карбидов (TiC, ZrC, HfC) 295 Гн/м² (3000 кг/мм²)

Благодаря наличию неспаренных *d*-электронов все переходные металлы являются парамагнетиками: именно среди этих металлов, их сплавов и химических соединений встречаются ферромагнетики и антиферромагнетики.

Эти металлы широко используются в технике (ведь и сталь относится к их числу).

Вместе с тем теория электронного строения переходных металлов сложна и далеко не завершена. Весьма своеобразна химия сплавов этих металлов.

Все эти обстоятельства придают большой интерес докладам крупнейших западноевропейских и американских ученых на симпозиуме по этим проблемам, организованном в Нью-Йорке в 1962 г. ведущими американскими металлургическими научными организациями.

По электронной структуре переходных металлов на симпозиуме были заслушаны доклады Г. Брукса, Ф. Хоара и У. Юм-Розери, по магнитным свойствам этих металлов и их сплавов (в связи с электронной структурой) представлены статьи Дж. Крэнгла и К. Шулла.

М. Невитт осветил кристаллохимию сплавов переходных металлов между собой и с некоторыми «нормальными» металлами, Г. Новотный — закономерности, характеризующие химические составы и строение соединений переходных металлов с легкими неметаллическими элементами.

Статьи в предлагаемом сборнике, написанные по докладам на этом симпозиуме, снабжены обстоятельной библиографией. При переводе библиография была пополнена ссылками на работы советских ученых, упущенные авторами, и на важнейшие зарубежные статьи, появившиеся после издания сборника.

Проф. докт. техн. наук

Я. С. Уманский

ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние годы электронной структуре переходных металлов уделялось очень много внимания в экспериментальном отношении и с теоретической точки зрения. Наши представления по этому вопросу расширялись поистине весьма внушительно. Одна из задач освещаемого в настоящей книге симпозиума и состояла в том, чтобы составить обзор достижений в данном направлении. Естественно, что решить эту задачу в рамках отведенного для симпозиума времени и места можно было лишь в очень ограниченных масштабах. Многие весьма перспективные новые области исследований не удалось охватить вкратце. К их числу относятся исследования в таких, например, интересных областях, как ядерный магнитный резонанс, эффект Мёссбауэра и недавно разработанная экспериментальная методика определения поверхности Ферми в металлах. Можно почти не сомневаться в том, что в ближайшие несколько лет эти новые методы настолько продвинут вперед наши познания об электронной структуре переходных металлов, что охватить их можно будет лишь посредством проведения новых симпозиумов. Задача нашего симпозиума заключается также в том, чтобы дать новый толчок успешному продвижению в наметившемся направлении.

Во второй части настоящей книги рассматривается способность переходных металлов образовывать сплавы. И хотя более глубокое понимание теоретических основ по данному вопросу зависит от наших грядущих достижений в области электронной структуры переходных металлов, все же в ходе экспериментальных исследований за последние годы удалось раскрыть много интересных и весьма показательных взаимосвязей. Темпы продвижения в данном направлении стали частично выше хотя бы благодаря проявляющемуся за последнее время интересу к технологии полупроводниковых соединений, термоэлектрических приборов и интерметаллидов, которые предназначаются для использования в качестве сверхпроводников в сильных магнитах.

Книга открывается обзорами по некоторым ключевым проблемам современных теоретических моделей и электронной структуры переходных металлов и их сплавов, как они представляются сейчас по результатам измерений низкотемпературной удельной теплоемкости и внутренних магнитных свойств. Затем дается статья, в которой излагаются новые экспериментальные нейтронографические результаты магнитной электронной конфигурации в железе. Наконец, анализ вопросов об электронной структуре и связи в сплавах переходных элементов перекидывает мост к проблемам, сопряженным с их способностью к образованию сплавов.

Вторая часть книги представляет собой исчерпывающий обзор современных данных о фазах, образующихся в сплавах самих переходных элементов, а также о их силицидах, боридах, карбидах, нитридах и оксидах. После двух таких обзоров помещается статья, в которой трактуются вопросы термодинамической устойчивости и природы химической связи.

П. А. БЕК

Электронная структура переходных металлов

Теоретические модели переходных металлов и их сплавов

Г. БРУКС

(HARVEY BROOKS)

Harvard University, Cambridge, Mass.

Введение

Теорию электронной структуры переходных металлов Херринг уподобил коктейлю, который всякий теоретик составляет из вин по собственному выбору. В своей статье [1] он высказался и о том, какие же именно вина нужно брать для настоящего коктейля, причем излагаемая здесь точка зрения по данному вопросу довольно близка ко взглядам Херринга. За последние два года в этом направлении сделано очень многое, главным образом по разработке новой экспериментальной методики изучения переходных металлов, но решение главных задач, сформулированных Херрингом, почти не сдвинулось с места.

Трудность, разумеется, возникает из-за того, что переходные металлы по своей электронной структуре представляют собой промежуточный случай между моделью энергетических зон (полос) или коллективизированных¹ электронов и картиной локализованных электронов, т. е. представлениями Гайтлера — Лондона. Если выбрать в качестве отправного пункта какую-то одну из этих двух моделей, то окажется, что объяснить все известные факты хотя бы с качественной стороны удастся только в том случае, если выбранную нами модель наделить какими-то отдельными признаками, характерными для другой модели. Так, в первоначально предложенной Слейтером [2] и Стонером [3] картине, предполагающей существование одних только коллективизированных электронов, не возникает ни спиновых волн, ни локализованных на отдельных атомах или узлах решетки магнитных моментов. А эти явления очень важны. Вместе с тем

¹ Обзору современного состояния теории переходных металлов посвящена статья С. В. Вонсовского и Ю. А. Изюмова (УФН, 77, 377; 78, 3, 1962).
Прим. ред.

в наипростейшей разновидности локализованной модели Гейзенберга — Дирака [4] не возникает ни проводимости за счет d -электронов, ни линейного члена в выражении низкотемпературной электронной удельной теплоемкости, ни для дробных значений магнетона Бора, хотя все эти вещи, как хорошо известно, существуют. Таким образом, чтобы привести простую картину, нарисованную Гейзенбергом, в соответствие со всеми известными экспериментальными фактами, в нее необходимо привести элементы зонной модели.

Свободные электроны и корреляция

Уже в теории свободного электронного газа приходится делать выбор между представлениями о коллективизированных и локализованных электронах. В этом случае, как хорошо известно, в достаточно разреженном газе электроны образуют антиферромагнитную объемноцентрированную кубическую решетку [5], локализуясь почти в том смысле, в каком это предполагается картиной Гейзенберга. Электронный газ с плотностью, соответствующей реальным металлам, следует рассматривать как однородную электронную жидкость с налагающимися на нее корреляционными эффектами, приближенную картину которых дают представления о недостатке заряда или «дырке» в окружающем газе, которая сопровождает или «одевает» данный электрон [6]. Одетый электрон рассматривается как квазичастица [7], потому что в динамическом отношении его можно уподобить свободному электрону, взаимодействующему с другими квазичастицами посредством короткодействующего «экранированного» потенциала. Основная черта подобной электронной жидкости заключается в том, что волновая функция любой квазичастицы равномерно распространяется по всему кристаллу¹.

Недавно было высказано предположение [8] о том, что представление об однородной электронной жидкости не способно правильно охарактеризовать основное состояние электронного газа даже в приближении Хартри — Фока. Ясно, что решения уравнений Хартри — Фока не исчерпываются одними плоскими волнами. Другие решения должны соответствовать состояниям, в которых электроны с неодинаковыми спинами характеризуются разным пространственным распределением. Наипростейшим примером такого состояния является состояние, когда плотность спинов каждого типа изменяется в пространстве по синусоиде, но со сдвигом по фазе, так что суммарная плотность заряда от двух спиновых направлений постоянна в пространстве. Еще совсем неясно, является ли подобная «волна спиновой плотности» более или менее устойчивым состоянием системы, чем состояние

¹ Здесь имеется в виду, что электронная плотность остается постоянной по объему. *Прим. ред.*

по Хартри — Фоку, соответствующее однородной плотности. По-видимому, довольно ясно, что для достаточно малой плотности неоднородные решения должны давать наиболее устойчивые состояния. И действительно, сама решетка Вигнера, например, есть решение уравнений Хартри — Фока, причем ее можно считать предельным случаем волн спиновой плотности. Вопросом об устойчивости волн спиновой плотности занимались Оверхаузер с соавторами [9], но здесь все еще существует неопределенность в отношении того, при какой плотности электронов пространственно неоднородные решения уравнений Хартри — Фока переходят в однородные. По-видимому, пока правильнее всего считать, что такой переход наступает при плотностях электронов, существенно меньших электронной плотности в реальных металлах¹.

Однако в случае переходных металлов этот вывод уже нельзя делать с подобной уверенностью. В известном смысле d -электроны должны соответствовать электронам проводимости гораздо меньшей плотности, потому что справедливость решений в виде волн спиновой плотности во многом зависит от величины плотности состояний у поверхности Ферми по сравнению с взаимодействием электронов. Для переходных металлов плотность состояний в большинстве случаев по порядку величины десятикратно превышает плотность состояний для свободных электронов при одинаковой физической плотности. В результате эффективная электронная плотность в переходных металлах может достигнуть такого уровня, при котором они вплотную приблизятся к границе неустойчивости нормальной поверхности Ферми. К сожалению, данная модель, по-видимому, не годится для количественного анализа переходных металлов из-за серьезного усложнения картины, создаваемой потенциалом решетки.

Некоторые общие выводы об электронных моделях

Рассмотрим сначала некоторые общие предположения об электронных моделях, отражающие как будто довольно хорошо установленные экспериментальные наблюдения и теоретические положения, хотя в литературе все еще часто встречаются рассуждения, игнорирующие эти факты.

1. Даже модели локализованных орбит в действительности присущи многие характерные черты модели коллективизированных электронов, в том числе наличие энергетических зон и связанного с этим линейного члена в удельной электронной теплоемкости.

Самым ярким примером служит никель, рассмотренный Ван Флеком [10]. Предполагается, что у этого металла имеется 0,6 неспаренного спина на атом, как это следует из величины на-

¹ О существовании волн спиновой плотности см. работу И. Е. Дзялошинского. *ЖЭТФ*, 47, 336 (1964). *Прим. ред.*

магнитности насыщения. Поскольку множитель g для никеля равен 2,185 [11], число неспаренных спинов может снизиться до 0,55, но это не должно отразиться на ходе наших общих рассуждений, потому что магнитный момент, создаваемый d -электронами, известен с точностью, по крайней мере, не превышающей эту разницу из-за возможной поляризации электронов проводимости. Чтобы объяснить дробность числа неспаренных спинов на основе локализованной модели, следует предположить, что часть атомов никеля имеет конфигурацию $3d^9$, а часть $3d^{10}$ в пропорции 60 : 40 (или, быть может, в пропорции 55 : 45). В основном состоянии металла должно существовать сильное вырождение, обусловленное множеством различных возможностей упорядоченного размещения дырок в $3d$ -оболочке. Природа не терпит вырождения, так что оно фактически будет устранено образованием своеобразной структуры зон благодаря взаимному переходу электронов между конфигурациями $3d^9$ и $3d^{10}$. В действительности подобную взаимозамену можно охарактеризовать посредством перескока дырки от одного атома к другому. Процесс перескока может быть обусловлен либо перекрытием локализованных функций на соседних узлах, либо гибридизацией двух локализованных функций на соседних атомах с размытием волновой функции благодаря уширению зоны проводимости. Хотя во втором случае необходимо предположить возмущение второго порядка, все же этот процесс может иметь преобладающее значение из-за гораздо более значительного взаимного перекрытия волновых функций зоны проводимости. Мысль о подобном вторичном взаимодействии уже высказывалась Андерсоном [12], однако ее еще ни разу обстоятельно не анализировали применительно к модели Ван Флека.

Ясно, что модель Ван Флека отличается от обычной модели коллективизированных электронов главным образом тем, что в ней исключена возможность одновременного попадания в одно и то же место двух d -дырок. По оценке Ван Флека этот запрет должен сократить ширину зоны приблизительно на 25% по сравнению с тем, что дает модель коллективизированных электронов [10] для нескоррелированной полосы простого типа, первоначально предложенной Слейтером [2]. Предполагают, что в модели Слейтера такие конфигурации никеля, как $3d^6$, $3d^7$ и $3d^8$ имеют амплитуды заметной величины, тогда как в модели Ван Флека их нет из-за дополнительного кулоновского отталкивания дырок на одном и том же атоме. Ясно, что модель Ван Флека, хотя и отправляющаяся от локализованных волновых функций, становится после внесения первой поправки моделью «коллективизированных электронов», повышающей электронный вклад в удельную теплоемкость и предполагающей возможность переноса электрического тока дырками, и, следовательно, дающей положительную величину коэффициента Холла.

Подобную же модель можно постулировать и для кобальта

с той лишь разницей, что смешиваться будут конфигурации $3d^7$ и $3d^8$, потому что прочие конфигурации исключаются большей величиной их кулоновской энергии. Таким образом, для кобальта и никеля определенно выявляется справедливость модели коллективизированных электронов.

Куда сложнее картина в случае железа, потому что у него число неспаренных спинов на атом может стать почти целым. В настоящее время это представляется невероятным. С учетом множителя g [11] намагнитенность насыщения, равная $2,2\mu_B$ на атом, снизится до 2,1 спина на атом. Но если учесть результаты недавнего исследования [13], то магнитный момент $3d$ -оболочки равен вероятнее всего $2,4\mu_B$, что дает 2,3 спина на атом. Если бы у атома железа было целое число спинов, то основное состояние в локализованной модели могло бы соответствовать тому, что все атомы имеют конфигурацию $3d^8$, что предполагает отсутствие вырождения. Любое смешивание конфигураций $3d^7$ и $3d^9$ потребует дополнительной кулоновской энергии, что должно привести к возникновению полосы энергий, лежащей над невырожденным основным состоянием на некотором конечном расстоянии. Подобная картина для железа предлагалась несколькими авторами [14], но ее довольно трудно примирить с большим значением электронного вклада в удельную теплоемкость [15] и с положительной величиной коэффициента Холла [16]. Более того, упрощенная модель не учитывает экранирования электронов в $4s - 4p$ -полосе проводимости, а это приводит к уменьшению величины кулоновской энергии, являющейся следствием смещения конфигураций $3d^7$ и $3d^9$. Вероятнее всего «резонанс» или «перескоки» электронов между конфигурациями $3d^7$ и $3d^9$ должны расширить верхнюю полосу уровней на величину, превышающую дополнительную кулоновскую энергию, благодаря чему возникнет перекрытие полосы с невырожденным основным состоянием. Таким образом, напрашивается вывод о том, что в случае железа более вероятна модель коллективизированных электронов.

2. Спиновые волны и локализованные моменты появляются в зонной модели тогда, когда ее уточняют с учетом взаимодействия электронов.

Независимые прямые доказательства существования спиновых волн в металлах [17], равно как и установление закона $T^{3/2}$ для отклонения намагнитенности от величины насыщения при низких температурах [18], иногда рассматриваются в качестве доводов в пользу превосходства модели Гейзенберга над моделью ферромагнетизма Стонера — Слейтера. Еще в 1937 г. Слейтер отмечал [19], что учет взаимодействия электронов должен приводить к появлению спиновых волн. Доводы в обоснование и для разъяснения данного предположения впоследствии приводились Херрингом и Киттелем [20], Херрингом [21] и совсем

недавно Кубо с сотрудниками [22]. Разумеется, спиновые волны являются естественным следствием учета электронного взаимодействия в ферромагнитном основном состоянии металла в зонной модели. Кубо с сотрудниками изучили различные виды рассеяния нейтронов, взяв за основу модель коллективизированных электронов. Им удалось показать, что их модель объясняет следующие факты: а) брегговские отражения; б) неупругое рассеяние, обусловленное спиновыми волнами; в) неупругое парамагнитное рассеяние при температурах выше точки Кюри. Парамагнитное рассеяние часто трактовалось в качестве довода против модели коллективизированных электронов.

Все изложенное в п. 1 и 2 показывает, что реальным металлам присущи особенности обеих моделей (модели коллективизированных электронов и локализованной модели), благодаря чему их приходится описывать смешанной моделью, унаследовавшей признаки как той, так и другой. Нетрудно видеть, что сочетание одной модели с другой в первом порядке достаточно для надления ее нужными признаками второй.

3. Представление о том, что в переходных металлах разделение d -уровней на подуровни E_g и T_{2g} обусловлено расщепляющим действием поля кристаллической решетки, вероятно, надо считать ошибочным.

Все расчеты полос, проведенные Круттером [23], Флетчером с Волфартом [24] и Вудом [25], согласуются в том отношении, что структура полосы, образуемой атомными $3d$ -уровнями, получается энергетически гораздо шире, чем это дает расщепление энергии, которого можно было бы ожидать от действия на атомные d -уровни одного лишь поля кристаллической решетки. Это особенно верно потому, что экранирование ионных полей свободными электронами полосы проводимости значительно уменьшает величину несферической симметричной части локального потенциала решетки. Существуют экспериментальные данные, подтверждающие подобную точку зрения. Так, Вейсс и Фримен [26] на основе анализа нейтронографических экспериментальных результатов высказали предположение о том, что 40% d -электронов в железе находятся на подуровне E_g , а 60% — на подуровне T_{2g} , что свидетельствует об отсутствии эффекта поля решетки, т. е. предполагает для неспаренных d -дырок магнитный формфактор сферической симметрии. Более позднее нейтронографическое исследование Шулла и Ямада [13] свидетельствует о возможности незначительной угловой асимметрии, соответствующей делению подуровней E_g и T_{2g} в приблизительной пропорции 53:47. Весьма приближенный анализ результатов Шулла и Ямада, проведенный в приложении, свидетельствует о том, что расщепление под действием поля кристаллической решетки составляет приблизительно $1/4$ всей ширины полосы, т. е. что на верхнюю часть шириной $2/5$ d -полосы фактически приходится всего 61% E_g вместо 100%.

если бы все расщепление было обусловлено воздействием поля решетки, и вместо 40% при полном отсутствии такого расщепления.

В случае никеля магнитный момент соответствует 75% T_{2g} [26]. В результате самого приближенного анализа получается, что здесь расщепление под действием поля решетки достигает приблизительно $1/3$ ширины полосы. Таким образом, в обоих случаях состояния поля решетки тесно переплетаются с эффектами полосы, как это на самом деле и требуется «замораживанием» (quenching) орбитального магнитного момента в никеле [27].

Еще одним таким же доказательством служит отсутствие зависимости ядерного сверхтонкого взаимодействия в кобальте от характера решетки (кобальт существует в двух модификациях: гранцентрированной кубической или гексагональной плотноупакованной). Расчеты на основе предположения о том, что симметрия волновых функций зависит только от поля кристаллической решетки [28], дали результаты, на 4 порядка отличающиеся от фактически наблюдаемых данных [29].

Длительность наших рассуждений по вопросу, представляющему сейчас довольно ясным, обусловлена тем, что в последнее время многие разговоры об электронной структуре переходных металлов берут начало из умозрительного предположения о том, что атомный d -уровень в металлическом состоянии сильно расщепляется под воздействием поля кристаллической решетки [30]. Даже для квазилокализованной модели Ван Флека [10] структура вследствие перескоков изменяется настолько, что всякое расщепление атомной конфигурации под действием поля решетки почти наверное тонет бесследно.

4. Распределение плотности и заряда d -электронов в металле остается почти таким же, как и в изолированном атоме.

Это положение приходится повторять с учетом того, что многие из последних умозрительных заключений о структуре переходных металлов исходят из предположения, что будто в переходных металлах с решеткой объемноцентрированного куба число d -электронов гораздо меньше, чем в изолированном атоме [31]. Это предположение в настоящее время опровергнуто экспериментальными данными [32]. Более того, Херринг приводит в своей статье [1] веские физические доводы в пользу того, что в металле распределение заряда в $3d$ -оболочке не должно значительно отличаться от его распределения в изолированном атоме по причинам электростатического равновесия. Теоретические расчеты полосы, выполненные Вудом [25], показывают, что волновые функции у нижнего края d -полосы размыты по сравнению с атомными d -функциями несколько больше и что они, вероятно, довольно сильно гибридизированы волновыми функциями полосы проводимости. Это — сравнительно слабый эффект; им можно было бы объяснить уменьшение

числа d -электронов от 7 в свободном атоме до 6 в металле. Истинная полоса проводимости в железе, по-видимому, содержит около одного электрона на атом [25]. Магнитный формфактор для железа, по данным нейтронографических исследований [33], получился несколько меньше теоретических значений для конфигурации $3d^7 4s$ в свободном атоме железа [34], свидетельствуя о том, что волновые функции в металле должны быть несколько более размыты, но этот эффект очень слаб. Те же измерения дали для никеля слегка сжатое распределение d -электронов. Однако в данном случае это может объясняться пренебрежением корреляционными эффектами, потому что при расчетах для никеля не была учтена поляризация остова.

5. В сплавах магнитные моменты локализованы на определенных атомах. Чтобы проиллюстрировать лежащий в основе этого утверждения принцип, достаточно привести единственный, но совершенно убедительный пример. Коллинс с сотрудниками [35] исследовали методами нейтронной дифракции распределение магнитных моментов в ряде железоникелевых сплавов, меняя степень дальнего и ближнего порядков. Они достигли этого в результате изучения интенсивности диффузного рассеяния, сопоставления угловых распределений ядерного диффузного рассеяния, позволяющего определить степень порядка в расположении атомов, а также магнитного диффузного рассеяния, выявляющего порядок в распределении магнитных моментов. Совпадение двух распределений, если внести поправку на магнитный формфактор, служит веским доказательством того, что магнитные моменты связаны с атомами, а не с узлами решетки. В пределах точности измерений, составлявшей приблизительно 5%, магнитный момент атомов каждого вида оставался неизменной величиной независимо от характера размещения атомов. Однако то, что в действительности это не вполне точно, доказывается тем, что момент насыщения Ni_3Fe в полностью упорядоченном состоянии превышал соответствующее значение для неупорядоченного состояния приблизительно на 5%. В этом случае атомный магнитный момент, особенно для железа, несколько изменяется в зависимости от порядка размещения атомов. Другим крайним примером служит интерметаллид Ni_3Mn , который немагнитен в разупорядоченном состоянии и магнитен в упорядоченном [36].

Еще одним доказательством, но уже иного рода, локализации магнитных моментов служат результаты исследования ядерного магнитного резонанса в ферромагнитных сплавах. Например, измерение частоты ядерного резонанса Co-59 в разбавленных твердых растворах кобальта в железе дает величину магнитного поля у ядра кобальта, создаваемого окружением этого ядра. Это поле фактически является мерой разности $\rho_{\uparrow}(0) - \rho_{\downarrow}(0)$, где $\rho_{\uparrow}(0)$ — плотность направленных вверх спинов в точке, где располагается ядро кобальта. Для сильно

разбавленных сплавов [37]* наблюдался ряд четких и равно отстоящих линий, разделенных между собой по частоте интервалами, равными приблизительно 1,2% резонансной частоты. Эти линии легко объясняются различным окружением ядер кобальта. Самая низкая частота приписывается окружению Co-59 восемью атомами железа; следующая частота соответствует его окружению из семи атомов железа и одного атома кобальта и т. д. вплоть до окружения, образованного пятью соседними атомами железа и тремя соседними атомами кобальта. Одинаковые интервалы между линиями свидетельствуют о том, что всякий следующий соседний атом кобальта действует независимо от других. Таким образом, нетрудно представить себе, что всякий атом кобальта связан с определенным распределением момента, который он несет на себе и который сравнительно малочувствителен к окружению. Сдвиг по частоте (среднеквадратичный) на 1% содержания кобальта в растворе составляет приблизительно 0,24%. Это приблизительно в 2,4 раза превышает сдвиг, даваемый учетом только взаимодействия. Разницу в величине сдвига надлежит приписать приобретению дополнительного момента кобальтом в его сплавах с железом.

6. Природа взаимодействия, приводящая к возникновению ферромагнетизма в переходных металлах, все еще не выяснена до конца.

Эта проблема уходит своими корнями в самую глубину различных приближений и моделей, используемых для описания электронной структуры.

В литературе усиленно дебатированы следующие механизмы.

Механизм внутриатомного обмена

Это — превалирующий механизм, объясняющий параллельное расположение спинов в модели коллективизированных электронов по Стонеру — Слейтеру. Если попытаться охарактеризовать волновые функции коллективизированных электронов через атомные орбиты, то выяснится, что подобные атомные конфигурации существуют во множестве. Если в структуре полосы все спины располагаются параллельно, то соответствующие атомные конфигурации, содержащиеся в волновой функции кристаллической решетки, характеризуются в большинстве случаев параллельным расположением спинов у одного и того же атома. В никеле, например, если исходить из одинакового участия всех d -состояний в структуре полосы, возникают, как это показал Ван Флек [10], следующие конфигурации: 0,2% $3d^6$, 1,7% $3d^7$, 9,9% $3d^8$, 34,4% $3d^9$ и 53,8% $3d^{10}$. В конфигурациях $3d^6$ и $3d^8$ для одного и того же атома существует больше одной

* Такие же данные получены Портисом и Канамори, статья которых должна быть опубликована в Journal Phys. Soc. Japan.

дырки, причем все спины дырок могут располагаться либо параллельно, либо частично антипараллельно. Однако из атомных спектров нам известно, что конфигурация с максимальным числом параллельных спинов обладает, согласно правилу Хунда, наименьшей энергией. Таким образом, в модели коллективизированных электронов, предполагающей параллельное расположение всех спинов в структуре полосы, получаются атомные конфигурации с меньшей энергией, а эта меньшая энергия, возникающая благодаря обменному взаимодействию между электронами одного и того же атома, способствует стабилизации параллельного расположения спинов в энергетических полосах. Это уменьшение энергии вследствие обмена компенсируется увеличением кинетической энергии, связанным с тем, что зона заполняется до более высоких уровней, поскольку во всяком состоянии в зоне может находиться только один, а не два электрона с параллельными спинами. Равновесию между кинетической и обменной энергиями благоприятствует такое ферромагнитное состояние, в котором плотность состояний у поверхности Ферми достаточно высока, как это, вероятно, должно быть к концу переходного $3d$ -ряда.

К сожалению, в нарисованной выше простой картине преувеличен благоприятствующий эффект обменной энергии, потому что не учитываются корреляционные эффекты от взаимодействия между электронами с противоположными спинами. На самом деле, только что рассмотренная простая модель предполагает, что газ свободных электронов должен становиться ферромагнитным при довольно низкой плотности, фактически почти равной его плотности в цезии. Слейтер с сотрудниками [38] рассмотрели вопрос о том, способен ли в действительности обмен, если надлежащим образом учесть корреляцию, вообще благоприятствовать ферромагнитному состоянию. Они пришли к выводу о том, что ферромагнетизм все же возможен, если отталкиваться от энергетических полос, но эту модель придется видоизменить за счет корреляции, в предположении, что полоса соответствует вырожденному атомному уровню, а это позволяет электронам одного и того же атома обладать достаточно большой обменной энергией.

Интересно отметить, что модель Ван Флека в ее строгом виде не допускает для никеля внутриатомного обмена, поскольку она исключает конфигурацию $3d^8$. Но, как уже отмечалось, практически в этой модели приходится предусматривать какое-то наличие данной конфигурации, хотя неясно, достаточно ли этого для обеспечения требуемого обменного взаимодействия. Ясно, что данный вопрос представляет собой иную формулировку задачи, рассматривавшейся Слейтером с сотрудниками [38], поскольку исключение или уменьшение доли конфигурации $3d^8$ по сравнению с моделью коллективизированных электронов просто является одной из корреляционных поправок.

Для прочих ферромагнитных элементов, а именно в случае кобальта и железа, даже модель Ван Флека предполагает существование конфигураций $3d^8$ и $3d^7$, так что внутриатомная связь всегда может служить источником обменной энергии.

Межатомный обмен

Это классический обмен по Гейзенбергу, являющийся следствием наложения атомных, т. е. локализованных, волновых функций на ближайшие соседние атомы. Эта концепция представляется на первый взгляд имеющей ясный смысл, но, как оказывается, она приводит к всевозможным осложнениям, обусловленным главным образом неортогональностью атомных волновых функций в различных центрах. По-видимому, эти математические трудности можно преодолеть. В литературе ведутся споры о том, имеет ли интеграл атомного обменного взаимодействия правильный знак и нужную величину, чтобы объяснить ферромагнетизм. Недавно этот вопрос рассматривался Фрименом с сотрудниками, которые оценочно вычислили обменный интеграл Гейзенберга для пары атомов кобальта [39]. Они пришли к выводу о том, что этот интеграл имеет явно положительную величину, вопреки тому, что дают экспериментальные данные, если считать межатомную связь преобладающей формой. Более того, величина интегралов, хотя она и определена с недостаточной точностью, все же представляется слишком малой. Таким образом, можно почти не сомневаться в том, что теория ферромагнетизма в том виде, в каком ее первоначально сформулировали Гейзенберг и Дирак, не соответствует действительности.

Модель связи по Зинеру — Иосида, или $s-d$ -обмен

Связь этого рода происходит от модели, в которой d -электроны считаются локализованными, а электроны проводимости коллективизированными. Эта картина предполагает наличие связи между локализованными d -электронами с электронами полосы проводимости посредством внутриатомного обменного взаимодействия, аналогичного внутриатомному обменному взаимодействию в модели Слейтера — Стонера. В первом варианте этой концепции, предложенном Зинером [40], предполагалось, что поляризация электронов проводимости распространяется по всему кристаллу, оказывая упорядочивающее воздействие на d -оболочку. Как позже указал Иосида [41], наведенная поляризация локализована и медленно убывает, осциллируя при удалении от индуцировавшего ее атома. Он характеризует взаимодействие выражением $F(2kR)$, где

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}$$

Здесь R — расстояние между локализованными спинками, а k — волновое число у поверхности Ферми в полосе проводимости. Механизм Иосида предстоит еще разработать во всех деталях применительно к реальным электронам Блоха, но можно почти не сомневаться в том, что его общая природа правильно отражается упрощенной теорией свободных электронов.

В исходной теории Зинера [40] ферромагнитная связь достаточной величины требует значительного обменного усиления спиновой поляризации, особенно усиления магнитной восприимчивости от спинов электронов проводимости по Паули благодаря их обменному взаимодействию. В настоящее время представляется хорошо установленным, что это обменное усиление намного завьшается, если пренебречь корреляционными эффектами. Недавно Вольф [42] вновь проанализировал взаимодействие по Иосида с многоэлектронной точки зрения. По данным автора, это взаимодействие сохраняется в общем виде, но должно быть в 1,25—2 раза больше и должно проявляться в несколько более широком диапазоне. Несмотря на это, надо думать, что одним механизмом Иосида всю силу связи в ферромагнитных переходных металлах объяснить не удастся.

Хотя взаимодействие по Иосида может и не иметь принципиального отношения к ферромагнитным металлам и их сплавам, встречаются случаи, когда оно играет главную роль. Оно дает, бесспорно, хорошую модель обменной связи в случае редкоземельных металлов, для которых можно утверждать с гораздо большей уверенностью, что электроны f -оболочки локализованы. Более того, только этот механизм, по-видимому, способен объяснить ферромагнитное или антиферромагнитное взаимодействие в случае разбавленных растворов переходных металлов в благородных металлах, например марганца в меди [43]. Данные для этих сплавов свидетельствуют о наличии магнитной связи между атомами, отстоящими друг от друга на несколько периодов решетки, что возможно только благодаря косвенной связи через полосу проводимости, поскольку d -оболочка матрицы заполнена. В литературе велись споры о том, достаточно ли взаимодействия по механизму Иосида для объяснения всех свойств таких сплавов. Оверхаузер [44], например, высказал предположение о том, что замечательные результаты измерения величины удельной теплоемкости, полученные Циммерманом и Хоаром [45] (низкотемпературная удельная теплоемкость пропорциональна T независимо от содержания марганца в сплаве, но отклонение от линейного закона начинается с температур, пропорциональных концентрации марганца), нельзя объяснить связью по механизму Иосида, тогда как Маршалл [46] приводит справедливые доводы в пользу того, что взаимодействия по Иосида вполне достаточно для такого объяснения. В общем и целом представляется вероятным, что взаимодействие по механизму Иосида играет главную роль, но

его, вероятно, необходимо изменить по сравнению с отправной простой теорией путем учета обменных сил и внесения корреляционных поправок для электронов проводимости [42], а также учесть, что здесь мы имеем дело не со свободными, а с блоховскими электронами.

Механизм Иосида сопряжен и с другими трудностями. Поскольку электроны проводимости должны поляризоваться благодаря внутриатомному обменному $s-d$ -взаимодействию, являющемуся по своей природе положительной величиной, надо полагать, что поляризация электронов проводимости должна иметь тот же знак, что и намагниченность в ферромагнитных металлах. Но, как известно из нейтронографических исследований [13], в случае металлического железа поляризация электронов проводимости, вероятно, эквивалентна приблизительно величине $-0,2 \mu_B$ на атом (т. е. по знаку противоположна поляризации d -электронов), которая и представляет собой основную часть магнитного момента. Этот вывод, по-видимому, подтверждается и результатами определения сверхтонкого взаимодействия у ядра атомов Fe-57 в металлическом железе [47]. Как это показано несколько ниже, экспериментальные результаты согласуются с теорией, если предположить, что поляризация $4s$ -электронов проводимости убывает до нуля или приобретает небольшую отрицательную величину.

Чтобы объяснить подобную отрицательную поляризацию, Андерсон и Клогстон [12, 48] предположили еще один возможный механизм связи, рассматриваемый ниже в подразделе «Гибридная модель».

Существует еще один эффект, который тесно связан со взаимодействием по Иосида — Рудерману — Киттелю в том отношении, что он таким же образом зависит от обменного $s-d$ -эффекта. Речь идет о так называемом «диффузном рассеянии на спинах» [62]. Даже в чистых переходных металлах подобное рассеяние наблюдается в том случае, если их нагреть до температуры, сопоставимой с точкой Кюри, когда намагниченность заметно отличается от намагниченности насыщения, поскольку хаотично распределенные спины противоположного направления можно уподобить хаотично распределенным примесям с довольно большой рассеивающей способностью. Подобный механизм электрического сопротивления важнее всего, вероятно, в металлах с низкой температурой Кюри по сравнению с дебаевской температурой. Таким образом, он, вероятно, имеет особенно важное значение для ферромагнитных и антиферромагнитных редкоземельных металлов, а также для некоторых актинидов, например плутония. В переходных $3d$ -металлах существует конкурирующий механизм рассеяния, первоначально предложенный Моттом [63]. Это — рассеяние электронов проводимости с одним направлением спина в полосе проводимости на дырках d -полосы через посредство обычного электрон-фононного взаи-

модействия. При температурах около точки Кюри, когда существуют дырки обоих спиновых направлений, сопротивление должно иметь сравнительно большую величину, но когда металл находится в состоянии магнитного насыщения, т. е. когда в d -полосе нет вакансий для одного спинового направления, большая часть тока переносится теми электронами проводимости, которые не претерпевают рассеяния в d -полосе. Этот механизм важнее всего, бесспорно, в случае никеля, тогда как в отношении железа ситуация остается довольно неопределенной.

Гибридизированная модель

Существует два разных варианта этой модели, которые, видимо, надо различать и рассматривать как два самостоятельных механизма. Автором первого варианта является Андерсон [12], а эквивалентную формулировку дал Вольф [49]. Оба подхода легче всего описываются посредством модели, в которой отдельный атом с незаполненной d -оболочкой существует в окружении блоховских электронов, порождаемых широкой полосой проводимости. В нулевом порядке изолированный атом характеризуется локализованной волновой функцией, тогда как полоса проводимости описывается блоховскими функциями. Предполагается, что этой локализованной волновой функции и отвечает собственное значение, лежащее в интервале разрешенных значений энергии в полосе проводимости. Вследствие этого самосогласованный потенциал кристаллической решетки порождает взаимодействие между локализованным состоянием и состояниями проводимости, причем это взаимодействие расширяет локализованное состояние до полосы энергий шириной 2Δ . Таким образом, результирующая волновая функция одноэлектронного типа приобретает зонный характер, но с очень большой амплитудой в области изолированного атома. Подобное состояние принято называть «виртуальным», поскольку оно не является дискретным состоянием, соответствующим собственному значению в обычном смысле. Эта ситуация иллюстрируется схематически на диаграмме рис. 1. Если ширина виртуального уровня не очень велика и если он находится не слишком далеко от уровня Ферми, то на примесном атоме он расщепится на два уровня вследствие взаимодействия между электронами с противоположно направленными спинами. Иными словами, для электронов одного спинового направления волновая функция приобретет на примеси большую амплитуду. В результате электрон со спином противоположного направления претерпит отталкивание, а результирующий виртуальный уровень окажется над уровнем Ферми, как это показано на рис. 1. Таким образом, виртуальный уровень заполнится преимущественно одним спиновым направлением, благодаря чему в окрестности возникнет преимущественная поляризация состояний зоны проводимости. Однако подоб-

ная ситуация возникнет только в том случае, если виртуальный уровень имеет подходящие параметры. Если уровень очень широк, то величина пика амплитуды на примеси превысит ее обычную величину незначительно, а распространение виртуального состояния проявит тенденцию к наложению на уровень Ферми, в результате примесь не сможет поляризоваться, локализации магнитного момента не последует и локализованной поляризации полосы проводимости не возникнет. Далее, поляризации благоприятствует вырождение локализованного состояния из-за возможности внутриатомного обмена. Поляризации больше всего способствует такая ситуация, когда виртуальные уровни для спинов противоположного направления (вверх и вниз) располагаются симметрично над уровнем Ферми и под ним. При этих условиях поляризация возникает тогда, когда $\Delta/U \leq 1/\pi$, где Δ — ширина виртуального уровня, а U — собственная энергия двух электронов с противоположно направленными спинами в виртуальном состоянии. В принципе можно было бы провести расчет, рассматривая локализованное состояние с точки зрения многоэлектронной модели просто как число атомных состояний, расширившихся благодаря взаимодействию с электронами проводимости, но не в результате прямого взаимодействия из-за перекрытия. На практике же, вероятно, наблюдаются взаимодействия обоих видов.

Хотя в главную задачу работы Андерсона входило объяснение, почему возможно локализованное состояние с магнитным моментом, ясно, что связь такого локализованного состояния с состояниями проводимости может дать механизм магнитной связи между атомами, находящимися в разных местах. Детали подобной ситуации довольно сложны и пока еще разработаны неполностью.

В полосе проводимости при наличии намагниченного примесного состояния проявляются два эффекта с тенденцией к поляризации электронов проводимости. Такие же эффекты должны наблюдаться и в чистых переходных металлах. Если существует локализованный момент, то, как это видно из рис. 1, электроны в заполненной части полосы проводимости энергетически ближе к виртуальному состоянию с верхним направлением спина, чем

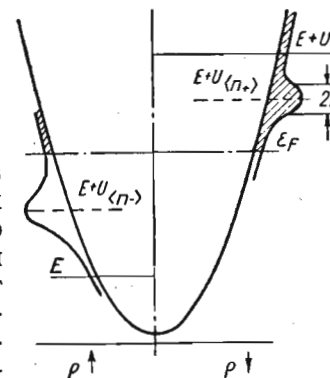


Рис. 1. Распределение плотности состояний в случае локализации магнитных состояний:

Выступы в точках $E+U\langle n-\rangle$ и $E+U\langle n+\rangle$ характеризуют виртуальные d -уровни общей шириной 2Δ соответственно для состояний со спинами, направленными вверх и вниз. Числа электронов n_+ и n_- заполняющих эти уровни, вычисляются по площади незаптрихованной части, расположенной под поверхностью Ферми. Здесь U — энергия отталкивания между парой электронов со спинами противоположного направления, но в одном и том же орбитальном состоянии на примеси [12]

к виртуальному состоянию с нижним направлением спина. Отсюда тенденция этих электронов к преимущественной гибридизации с первым состоянием. Поскольку гибридизируют только состояния с одинаковым спиновым направлением, это предполагает, что электроны проводимости должны около примеси поляризоваться преимущественно параллельно ее намагниченности. Подобная преимущественная поляризация компенсируется благодаря тому, что незанятые состояния проводимости ближе к виртуальному уровню со спиновым направлением вниз, «загрязнены» им больше и, следовательно, должны проявлять тенденцию к поляризации со спиновым направлением вниз. Смещение состояний не изменяет результирующую пространственную среднюю поляризацию; оно всего-навсего размазывает часть локальной d -поляризации по состояниям проводимости, придавая d -характеру магнитного момента черты s -характера. Второй поляризационный эффект возникает благодаря тому, что взаимодействие между состояниями проводимости и виртуальными состояниями изменяет (смещает) энергию состояний проводимости. Состояния проводимости со спиновым направлением вверх у поверхности Ферми, лежащие над виртуальным состоянием, с которым они способны взаимодействовать, смещаются благодаря такому взаимодействию вверх. Подобным же образом состояния проводимости со спиновым направлением вниз, лежащие под виртуальным уровнем с тем же спиновым направлением, смещаются вниз. Это приводит к смещению состояний проводимости со спиновым направлением вниз под уровень Ферми за счет состояний проводимости со спиновым направлением вверх, создавая, таким образом, локальную поляризацию полосы проводимости, антипараллельную локализованному моменту. Как показывают Андерсон и Клогстон, положительная поляризация полосы проводимости благодаря смещению или гибридизации почти точно компенсируется отрицательной поляризацией этой полосы вследствие энергетического сдвига, если рассматривается средняя по объему поляризация полосы проводимости в окрестности примеси. Экспериментально в элементарной ячейке железа как будто выявляется небольшая отрицательная поляризация s -типа. Отсутствие сведений о точном пространственном распределении поляризации, создаваемой двумя предложенными Андерсоном механизмами, не позволяет с определенностью судить о том, в какой мере результаты нейтронографических исследований согласуются, если они согласуются вообще, с «компенсационной теоремой» Андерсона и Клогстона [48].

Картину виртуального состояния нарисовали в иной трактовке и Фридель [50], и Вольф [49]. Они считают электрон в полосе проводимости испытывающим эффект Рамзауэра, т. е. подвергающимся резонансному рассеянию на примеси. При резонансной энергии, являющейся энергией виртуального состояния, величина сечения рассеяния более или менее резко достигает миниму-

ма. Остроту максимума можно непосредственно увязать с шириной виртуального уровня в картине Андерсона. Фридель [50] показал, как в случае растворения переходных металлов в алюминии возникает пиковая величина удельного электрического сопротивления в том случае, когда виртуальный уровень, порожденный примесью переходного металла, центрируется относительно уровня Ферми в металле-растворителе. Максимальное рассеяние, наблюдающееся в случае растворения хрома в алюминии, по порядку своей величины совпадает с теоретическим максимумом эффекта Рамзауэра для электронов данной энергии. Величина удельного электрического сопротивления характеризуется выражением

$$\Delta\rho_{\max} = \frac{4\pi c}{\rho k} (2l + 1),$$

в котором ρ — отношение числа электронов к числу атомов в растворителе, а c — концентрация примеси. Эта величина имеет порядок 10^{-3} ом·м на 1% примеси и много больше «нормального» электросопротивления, равного нескольким сотым долям этой величины на то же самое содержание примеси. В случае виртуального резонанса амплитуда волновой функции вокруг примеси аномально возрастает. В трактовке Вольфа это приводит к большому накоплению заряда вокруг примеси; если резонанс достаточно резко выражен, то наблюдается поляризация, как в картине Андерсона. По предположению Фриделя, в случае спиновой поляризации на примеси, как это бывает при растворении переходных металлов в меди, должны существовать два разных виртуальных уровня, по одному для каждого спинового направления электронов проводимости, разделенных энергетической щелью, ширина которой связана с внутриатомным обменным взаимодействием на примесном атоме переходного металла. Для ряда сплавов переходных металлов с медью существует два пика удельного электрического сопротивления в функции величины отношения числа электронов к числу атомов, являющихся следствием совпадения в меди двух виртуальных уровней для двух спиновых направлений с уровнем Ферми. Аналогична же и версия Вольфа, если не считать того, что поляризация предполагается пронизывающей из кулоновского взаимодействия волновых функций $3d$ -электронов противоположного знака на атомах переходного металла. В приближении Хартри — Фока это кулоновское взаимодействие исчезает, когда спин электрона проводимости параллелен поляризации на примеси, потому что кулоновская энергия и обменная энергия просто погашают друг друга. В таком случае постулированный Фриделем $s-d$ -обмен все еще сохраняется, но, вероятно, проявляется уже гораздо слабее. Как показывает Фридель, поляризация электронов проводимости, являющаяся следствием резонансного рассеяния,

к виртуальному состоянию с нижним направлением спина. Отсюда тенденция этих электронов к преимущественной гибридизации с первым состоянием. Поскольку гибридизируют только состояния с одинаковым спиновым направлением, это предполагает, что электроны проводимости должны около примеси поляризоваться преимущественно параллельно ее намагниченности. Подобная преимущественная поляризация компенсируется благодаря тому, что незанятые состояния проводимости ближе к виртуальному уровню со спиновым направлением вниз, «загрязнены» им больше и, следовательно, должны проявлять тенденцию к поляризации со спиновым направлением вниз. Смещение состояний не изменяет результирующую пространственную среднюю поляризацию; оно всего-навсего размазывает часть локальной d -поляризации по состояниям проводимости, придавая d -характеру магнитного момента черты s -характера. Второй поляризационный эффект возникает благодаря тому, что взаимодействие между состояниями проводимости и виртуальными состояниями изменяет (смещает) энергию состояний проводимости. Состояния проводимости со спиновым направлением вверх у поверхности Ферми, лежащие над виртуальным состоянием, с которыми они способны взаимодействовать, смещаются благодаря такому взаимодействию вверх. Подобным же образом состояния проводимости со спиновым направлением вниз, лежащие под виртуальным уровнем с тем же спиновым направлением, смещаются вниз. Это приводит к смещению состояний проводимости со спиновым направлением вниз под уровень Ферми за счет состояний проводимости со спиновым направлением вверх, создавая, таким образом, локальную поляризацию полосы проводимости, антипараллельную локализованному моменту. Как показывают Андерсон и Клогстон, положительная поляризация полосы проводимости благодаря смещению или гибридизации почти точно компенсируется отрицательной поляризацией этой полосы вследствие энергетического сдвига, если рассматривается средняя по объему поляризация полосы проводимости в окрестности примеси. Экспериментально в элементарной ячейке железа как будто выявляется небольшая отрицательная поляризация s -типа. Отсутствие сведений о точном пространственном распределении поляризации, создаваемой двумя предложенными Андерсоном механизмами, не позволяет с определенностью судить о том, в какой мере результаты нейтронографических исследований согласуются, если они согласуются вообще, с «компенсационной теоремой» Андерсона и Клогстона [48].

Картину виртуального состояния нарисовали в иной трактовке и Фридель [50], и Вольф [49]. Они считают электрон в полосе проводимости испытывающим эффект Рамзауэра, т. е. подвергающимся резонансному рассеянию на примеси. При резонансной энергии, являющейся энергией виртуального состояния, величина сечения рассеяния более или менее резко достигает миниму-

ма. Остроту максимума можно непосредственно увязать с шириной виртуального уровня в картине Андерсона. Фридель [50] показал, как в случае растворения переходных металлов в алюминии возникает пиковая величина удельного электрического сопротивления в том случае, когда виртуальный уровень, порожденный примесью переходного металла, центрируется относительно уровня Ферми в металле-растворителе. Максимальное рассеяние, наблюдающееся в случае растворения хрома в алюминии, по порядку своей величины совпадает с теоретическим максимумом эффекта Рамзауэра для электронов данной энергии. Величина удельного электрического сопротивления характеризуется выражением

$$\Delta\rho_{\max} = \frac{4\pi c}{\rho k} (2l + 1),$$

в котором ρ — отношение числа электронов к числу атомов в растворителе, а c — концентрация примеси. Эта величина имеет порядок 10^{-3} ом·м на 1% примеси и много больше «нормального» электросопротивления, равного нескольким сотым долям этой величины на то же самое содержание примеси. В случае виртуального резонанса амплитуда волновой функции вокруг примеси аномально возрастает. В трактовке Вольфа это приводит к большому накоплению заряда вокруг примеси; если резонанс достаточно резко выражен, то наблюдается поляризация, как в картине Андерсона. По предположению Фриделя, в случае спиновой поляризации на примеси, как это бывает при растворении переходных металлов в меди, должны существовать два разных виртуальных уровня, по одному для каждого спинового направления электронов проводимости, разделенных энергетической щелью, ширина которой связана с внутриатомным обменным взаимодействием на примесном атоме переходного металла. Для ряда сплавов переходных металлов с медью существует два пика удельного электрического сопротивления в функции величины отношения числа электронов к числу атомов, являющихся следствием совпадения в меди двух виртуальных уровней для двух спиновых направлений с уровнем Ферми. Аналогична же и версия Вольфа, если не считать того, что поляризация предполагается простирающейся из кулоновского взаимодействия волновых функций $3d$ -электронов противоположного знака на атомах переходного металла. В приближении Хартри — Фока это кулоновское взаимодействие исчезает, когда спин электрона проводимости параллелен поляризации на примеси, потому что кулоновская энергия и обменная энергия просто погашают друг друга. В таком случае постулированный Фриделем $s-d$ -обмен все еще сохраняется, но, вероятно, проявляется уже гораздо слабее. Как показывает Фридель, поляризация электронов проводимости, являющаяся следствием резонансного рассеяния,

медленно спадает, осциллируя, и может явиться важным источником магнитной связи. Эта связь, разумеется, аналогична связи по Иосида — Рудерману — Киттелю, если не считать того, что резонанс способен ее усилить.

Отправная работа Фриделя и Вольфа относилась к рассеянию электронов проводимости s — p -характера примесями переходных металлов, по сути дела $3d$ -металлов. Как отметили позднее Фридель с сотрудниками [51], если d -полоса переходного металла-растворителя не заполнена, то d -электроны в этой полосе могут рассеиваться переходным металлом другого типа. Если же d -полоса матрицы (металла-растворителя) почти полностью заполнена, то возникает колебательная поляризация d -электронов, точнее говоря, d -дырок вокруг примеси, способная распространиться на значительное расстояние в решетке, если вектор дырки у поверхности Ферми достаточно мал, как это может быть, скажем, в случае никеля или палладия. Подобные эффекты помогают объяснить удивительное ферромагнитное дальнее действие, наблюдающееся в очень разбавленных растворах железа или кобальта в палладии [51], что, вероятно, предполагает сочетание малой величины вектора k с влиянием виртуального уровня или резонанса. Фридель с сотрудниками [51] высказывают предположение о том, что подобное рассеяние дырок в d -полосе могло бы привести к ферромагнитной связи, способной играть гораздо более важную роль, чем связь через электроны проводимости. По-видимому, связь по Фриделю находится в таком же отношении к механизму ферромагнетизма, предложенному Слейтером — Стонером, как и связь по Иосида — Рудерману — Киттелю по отношению к теории ферромагнетизма Зинера. В каждом случае связь, представляющаяся бесконечно протяженной, на самом деле оказывается связью конечной протяженности. Однако Фридель не дает ясной картины взаимосвязи между внутриатомным обменом и кулоновскими эффектами, предсказываемыми Вольфом и Андерсоном. Все представления в данной области носят фактически качественный характер, а точная взаимосвязь между различными параметрами пока еще неясна.

Таким образом, видно, что если простая отправная трактовка ферромагнетизма Гейзенбергом ошибочна, то, столкнувшись со множеством возможных механизмов, надлежащая оценка которых еще далека от завершения, мы оказываемся пока в весьма затруднительном положении. Наиболее плодотворным достижением в данной области следует, вероятно, считать работы по ферромагнетизму разбавленных сплавов и выяснению происхождения локализованных магнитных состояний. Нет сомнений в том, что способность отделить проблему локальной спиновой поляризации на примеси от проблемы связи между разными точками окажется весьма важным познавательным орудием как в теоретическом, так и в экспериментальном отношении.

О некоторых достижениях в направлении выяснения структуры переходных металлов

Остановимся вкратце на ряде теоретических и экспериментальных достижений, которые можно считать особенно важными для дальнейшего прогресса по выяснению электронной структуры переходных металлов и их сплавов. О некоторых достижениях уже упоминалось в связи с рассмотрением вопроса о происхождении магнитной связи, это:

1) изучение локализованных магнитных состояний и дальнего действующего магнитного взаимодействия в разбавленных сплавах;

2) исследования поля сверхтонкой структуры у ядер ферромагнитных материалов посредством ядерного резонанса, эффекта Мёссбауэра и ядерной поляризации;

3) недавние успехи теории свободных электронов в металлах, особенно учет влияния многочастичных эффектов на свойства поверхности Ферми.

Локализованные состояния

Интерес к локализованным магнитным состояниям в металлах впервые возник в связи с разбавленными твердыми растворами переходных $3d$ -элементов в одновалентных благородных металлах [43]. Для этих сплавов характерно то, что переходный металл часто имеет в них приблизительно такой же локализованный магнитный момент, каким по теории должен обладать соответствующий свободный атом. Так, для марганца в меди он равен приблизительно $4\mu_B$, а не $5\mu_B$, как это должно было быть. Такое уменьшение магнитного момента вполне объяснимо гибридизацией локализованного марганцевого состояния с полосой проводимости, о чем речь здесь уже шла выше [12]. Измерения магнитной восприимчивости свидетельствуют о связи с ферромагнитной температурой Кюри, которая возрастает приблизительно на 10°K при всяком дополнительном повышении содержания марганца в меди на 1% и которая экстраполируется к нулю при содержании около 0,4% Мп. Но при температурах выше точки Кюри начинает проявляться антиферромагнетизм, обусловленный, по-видимому, смещением антиферромагнитных и ферромагнитных связей, что значительно усложняет магнитную картину. Подобная ситуация довольно типична для поведения переходных $3d$ -металлов при их растворении в благородных металлах.

Недавно исследовательская группа «Bell Laboratories» приступила к изучению разбавленных растворов другого класса, а именно растворов переходного $3d$ -металла в переходных $4d$ -металлах или сплавах. На рис. 2 иллюстрируются типичные результаты для твердых растворов железа с концентрацией 1% (ат.) в целом ряде $4d$ -металлов. На графике магнитный

момент (μ_B), приходящийся на атом железа, отложен в зависимости от величины отношения числа электронов к числу атомов, причем такими электронами считаются все электроны вне конфигурации ближайшего инертного газа [53]. На графике имеются две области существования локализованных моментов, разделенные интервалом, на котором такой локализации не наблюдается. Самой яркой особенностью является чрезвычайно острый пиковый момент высотой $13\mu_B$ на атом железа, возникающий, когда удельная электронная концентрация равна приблизительно 10, как у палладия. Это означает, что локализованный момент возникает не только на примесных ато-

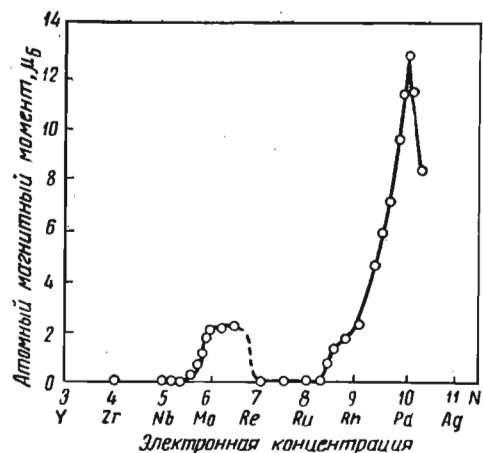


Рис. 2. Зависимость магнитного момента атома железа [на 1% (ат.) его содержания] в указанных сплавах [53]

мах железа, но частично и на ближайших соседних атомах палладия. Наоборот, в диапазоне изменения концентрации от 5,5 до

7 момент локализуется главным образом на железе. И хотя точной теории локализации моментов не существует, все же возникновение и исчезновение локализованных моментов нужно, несомненно, увязывать с наличием двух пиков плотности состояний в d -полосе переходных элементов, как это поддается теоретическими расчетами Вуда [25], иллюстрируемыми на рис. 3, а также изменением положения виртуального уровня в железе по отношению к уровню Ферми в растворителе. Замечательны и ферромагнитные свойства таких сплавов. Твердый раствор кобальта в палладию, например, ферромагнитен уже при содержании 0,1% Co с температурой Кюри около 6°K , причем она экстраполируется к нулю при содержании всего приблизительно 0,01% Co. Это заставляет предполагать дальнедействующее

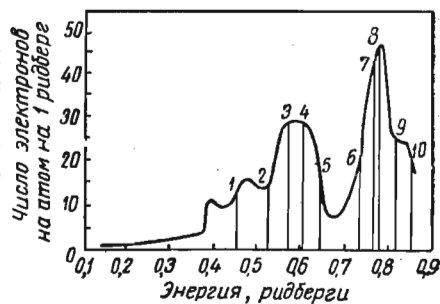


Рис. 3. Кривая плотности состояний для металлического железа [25].

Вертикальными отрезками указано положение уровня Ферми для различных чисел электронов в немагнитной конфигурации (цифры наверху кривой)

взаимодействие, ферромагнитное по знаку и распространяющееся не менее чем на 10 периодов решетки. Это довольно странно для взаимодействия, создаваемого колебательной поляризацией d -полосы решетки растворителя, если к этому явлению подходить с позиций, предлагаемых Фриделем с сотрудниками [51]. Как момент, так и сила ферромагнитной связи весьма чувствительны к содержанию легирующего и легируемого металлов, причем сила связи достигает максимальной величины в том случае, когда легирующей добавкой служит кобальт, а растворителем является палладий. И момент, и сила магнитной связи быстро убывают с приближением к промежуточным составам.

Наличие примесей с локализованными магнитными моментами порождает как аномальную электронную удельную теплоемкость, так и аномальную парамагнитную восприимчивость даже при температурах, значительно превышающих точку Кюри. Речь об этом идет в других статьях настоящего сборника, но здесь все же уместно отметить, что эти аномалии усложняют картину и пренебрегать ими при рассмотрении вопроса об электронной теплоемкости сплавов переходных элементов нельзя.

Сверхтонкое взаимодействие

В ферромагнитном металле намагниченность создает очень сильное магнитное поле у ядра. Обычно величина этого поля имеет порядок нескольких десятков тесл, так что для ядер с магнитным моментом напряженность такого поля можно измерить непосредственно, определив силу взаимодействия ядерного момента с полем. Величину этого поля можно определить следующими способами: 1) измерением ядерной поляризации непосредственно или через удельную теплоемкость; 2) посредством ядерного магнитного резонанса; 3) по эффекту Мёссбауэра [55]. Сверхтонкое взаимодействие между электронным и ядерным моментами было впервые обнаружено для Co-59 в кобальте с гексагональной решеткой Арпом с сотрудниками [56], но начало новой области, охватывающей точные измерения полей сверхтонкой структуры, было положено фактически Госсаром и Портисом [57], обнаружившими чрезвычайно сильный ядерный резонанс для Co-59 в металлическом кобальте. Ниже помещается сводка большей части измерений, сообщавшихся для ферромагнитных металлов. Частично эта сводка заимствована из статьи Уотсона и Фримена [47]*. Подобные экспериментальные данные

* Проведенные Уотсоном и Фрименом [47] по методу самосогласованного поля расчеты эффективных магнитных полей на ядрах переходных металлов показали, что при антипараллельной ориентации спинов напряженность эффективного поля $H_{\text{эфф}}$ зависит прежде всего от контактного взаимодействия по Ферми s -электронов, которые раскомпенсируются обменным взаимодействием с неспаренными d - или f -электронами. Поэтому весьма интересно знать величину $H_{\text{эфф}}$ в антиферромагнитных металлах, спины d - или f -электронов

оказались весьма плодотворным орудием при уточнении природы электронных волновых функций в ферромагнитных металлах. Выше мы уже приводили несколько таких примеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ядро	Растворитель	$H_e, 10^6 \text{ э}^1$	Метод ²	Температура опыта, °К
Fe-57	Fe	-3,42	М	0
		3,30	ЯМР	295
	Co	3,12	М	0
	Ni	2,80	М	0
	CoPd	3,30	М	88
Co-59	Co (гцк)	2,134	ЯМР	295
	Co (гкс)	2,28	ЯМР	0
	Co (гкс)	2,20	C_v	0
	Fe	3,20	C_v	0
	Ni	0,80	C_v	0
	Fe	2,797	ЯМР	295
Ni-61	Ni	1,70	ЯМР	295
Sn-119	Ni	-1,70	М	295
	Fe	-0,81	М	100
	Co	-0,205	М	100
	Ni	+0,185	М	100
	Mn ₂ Sn	-0,45	М	0
	Mn ₄ Sn	2,00	М	0
Au-198	Fe	7,50	ЯП	0
In-114	Fe	1,80	ЯП	0
Sb-122	Fe	2,00	ЯП	0
Cu-65	Fe	2,125	ЯМР	925
	Co	1,577	ЯМР	952

¹ $1 \text{ э} = 1/4\pi \cdot 10^9 \text{ ас/м}$.

² М — эффект Мёсбауэра; ЯМР — ядерный магнитный резонанс; C_v — низкотемпературная удельная теплоемкость (при постоянном объеме); ЯП — ядерная поляризация. Если знак при H_e не указан, то это означает, что при измерениях его не определяли.

в которых характеризуются упорядоченным распределением, но для которых типично отсутствие самопроизвольного магнитного момента. Недавно советские исследователи Стеценко и Авксентьев определили по результатам измерения ядерной теплоемкости в области сверхнизких температур $H_{\text{эфф}}$ на ядрах марганца и хрома, этих двух металлов группы железа. Оказалось, что оба металла обладают значительным сверхтонким взаимодействием (Стеценко П. Н., Авксентьев Ю. И. ЖЭТФ, 47, вып. 3 (9), 806, 1964). *Прим ред.*

В наипростейшей картине ферромагнитного металла у ядра, по-видимому, не должно быть магнитного поля, если металл обладает кубической структурой, так как поле, создаваемое распределением спинов d -электронов, исчезает в центре симметрии. По целому ряду причин такую картину надо считать сильно упрощенной. Во-первых, в остовах $1s$ -, $2s$ - и $3s$ -электроны обладают не вполне одинаковым пространственным распределением, потому что они по-разному взаимодействуют с $3d$ -электронами противоположных спиновых направлений. Поэтому у ядра возникает результирующая спиновая поляризация, порождающая фермиевское контактное взаимодействие [58] со знаком, противоположным знаку поляризации $3d$ -оболочки. Для металлического железа этот эффект эквивалентен величине от 27,5 до 30 тл [47]. Кроме того, нужно учитывать и влияние поляризации электронов проводимости. Как отмечает Андерсон [12], усредненная по объему результирующая поляризация подобного рода весьма мала и может иметь любой из двух знаков в зависимости от сравнительной ширины щели, разделяющей виртуальные уровни для двух спиновых направлений от уровня Ферми. Однако локальная поляризация у ядра не обязательно должна соответствовать средней поляризации. Существует еще и спин-орбитальное взаимодействие, влияние которого оценивается для железа величиной около 8 тл. Наблюдающаяся в железе величина поля сверхтонкой структуры, равная 32 тл, приблизительно соответствует тому, что должна дать поляризация одних внутренних оболочек. Это служит веским доводом в пользу того, что эффекты электронов проводимости и спин-орбитального взаимодействия малы по величине и проявляют тенденцию к взаимному гашению. Приблизительно такая же картина существует и в металлическом кобальте. Для никеля величина поля сверхтонкой структуры приблизительно в два раза превышает то, что должна давать поляризация внутренних оболочек, а это можно объяснить лишь наличием значительной отрицательной поляризации электронов проводимости. По-видимому, к настоящему времени можно считать, что данные для полей сверхтонкой структуры соответствуют нулевому или незначительному отрицательному уровню поляризации электронов проводимости у ядра. Этот факт количественно как будто согласуется с нейтронографическими данными [13]. Приведенные выше табличные данные для поля сверхтонкой структуры немагнитных атомов в магнитных переходных металлах заставляют предполагать наличие сильной поляризации s -электронов в остовах немагнитных примесей [59]. К сожалению, одновременно с этим должна существовать и поляризация электронов проводимости, причем все эти осложнения теоретическому анализу пока не поддаются. И все-таки ясно, что по мере усовершенствования теории сверхтонкого взаимодействия можно будет выяснить природу волновых функций.

то общее содержание волновой функции E_g в поляризованных состояниях выражается равенством

$$2 \frac{2 \left| \frac{b_B}{a_B} \right|^2}{2 \left| \frac{b_B}{a_B} \right|^2 + 3} + 0,4 \frac{2 \left| \frac{b_H}{a_H} \right|^2}{2 \left| \frac{b_H}{a_H} \right|^2 + 3} = 0,53 \cdot 2,4, \quad (6)$$

поскольку содержание E_g , по экспериментальным данным Шулла, равно 53%. Таким образом,

$$\frac{2 \left| \frac{b_B}{a_B} \right|^2}{2 \left| \frac{b_B}{a_B} \right|^2 + 3} = 1/2 - 1/2 \frac{\mu + 1/2}{\sqrt{(\mu + 1/2)^2 + 6}} \text{ и т. д.} \quad (7)$$

Отсюда, решив уравнение (6), находим, что

$$\begin{aligned} \mu &= -0,722; \\ |R| &= 0,293. \end{aligned} \quad (8)$$

Если бы полное число спинов было равно не 2,4, а просто 2, то в этом случае мы получили бы, что

$$\begin{aligned} \mu &= -0,648; \\ |R| &= 0,264. \end{aligned} \quad (9)$$

Отсюда видно, что расщепление под действием поля кристаллической решетки не превышает 1/3 «ширины полосы» («banding»). По отношению (7) верхнее состояние представляет собой смесь 61,1% E_g -функции и 38,9% T_{2g} -функции, что нужно сравнить с цифрой 40%, получающейся при отсутствии расщепления, и 100% в предположении, что полоса имеет нулевую ширину. Само собой разумеется, что нарисованная здесь картина полосы чрезмерно упрощена, потому что в действительности вырождение $3d$ -подсостояний устраняется, но эта картина дает совсем не плохое представление о среднем состоянии полосы.

ЛИТЕРАТУРА

- Херринг К. Теория ферромагнетизма металлов и сплавов. Изд. иностр. лит. (1963), стр. 27.
- Slater J. C. Phys. Rev., **49**, 537, 931 (1936); Rev. Mod. Phys., **25**, 199 (1953).
- Bloch F. Z. Physik, **57**, 545 (1929); Stoner E. C. Repts. Progr. in Phys., **11**, 43 (1948); J. phys. radium, **12**, 372 (1951); Wohlfarth E. P., Rev. Mod. Phys., **25**, 211 (1953).
- Heisenberg W. Z. Physik, **49**, 619 (1928); Van Vleck J. H. Phys. Rev., **49**, 232 (1936); Dirac P. A. M. Proc. Roy. Soc., **123A**, 714 (1929).
- Wigner E. P. Trans. Faraday Soc., **34**, 678 (1938); Carr W. J. Phys. Rev., **122**, 1437 (1961).
- Pines D. Solid State Physics, **1**, Academic Press, N. Y., 1955, p. 367; Brooks H. Nuovo cimento, Suppl. **X7**, 165 (1958), esp. II ch.

- Luttinger J. M. Phys. Rev., **119**, 1153 (1960).
- Overhauser A. W. Phys. Rev. Letters, **3**, 414 (1959).
- Overhauser A. W. J. Phys. Chem. Solids, **13**, 71 (1960); Overhauser A. W. Phys. Rev. Letters, **4**, 462 (1960); Gross E. P. Phys. Rev. Letters, **4**, 599 (1960); Kohn W., Nettel S. J. Phys. Rev. Letters, **5**, 8 (1960); Brout R. Phys. Rev. Letters, **5**, 193 (1960).
- Van Vleck J. H. Rev. Mod. Phys., **25**, 220 (1953).
- Meyer A. J. P., Asch G. J. Appl. Phys., **32**, 330S (1961).
- Андерсон П. Теория ферромагнетизма металлов и сплавов. Изд. иностр. лит. (1963), стр. 386.
- Shull C. G., Yamada Y. Proc. Intern. Conf. Magnetism and Crystallography, Kyoto, 1961, paper 306; см. также ст. Шулла в настоящем сборнике.
- Ломер В., Маршалл В. Теория ферромагнетизма металлов и сплавов Изд. иностр. лит. (1963), стр. 51; Мотт Н., Стивенс К. «Проблемы современной физики», вып. 1, 1959.
- Cheng C. H., Wei C. T., Beck P. A. Phys. Rev., **120**, 426 (1960).
- Pugh E. M., Rostoker N. Rev. Mod. Phys., **25**, 151 (1953).
- Rado G. T., Weertman J. R. Phys. Rev., **94**, 1386 (1954); J. Phys. Chem. Solids, **11**, 315 (1959); Seavey M. H., Jr., Tannenwald P. E. Phys. Rev. Letters, **1**, 168 (1958); J. Appl. Phys., **30**, 227S (1959).
- Foner S., Thompson E. D. J. Appl. Phys., **30**, 229 (1959); Jaccorino V. Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, **4**, 401 (1959).
- Slater J. C. Phys. Rev., **52**, 198 (1937).
- Herring C., Kittel C. Phys. Rev., **81**, 868 (1951).
- Herring C. Phys. Rev., **85**, 1009 (1952).
- Kubo R., Izuyama T., Kim D., Nagaoka Y. Proc. Intern. Conf. Magnetism and Crystallography, Kyoto, 1961, paper 113.
- Krutter H. M. Phys. Rev., **48**, 664 (1935).
- Fletcher G. C., Wohlfarth E. P. Phil. Mag., **42**, 106 (1951); Fletcher G. C. Proc. Phys. Soc. (London), **65A**, 192 (1952).
- Wood J. H. Phys. Rev., **117**, 714 (1960); Quart. Progr. Rept. № 39, Solid State and Molecular Theory Group, MIT, Jan. 15, 1961, p. 79.
- Weiss R. J., Freeman A. J. J. Phys. Chem. Solids, **10**, 147 (1959).
- Brooks H. Phys. Rev., **58**, 909 (1940).
- Marshall W. Phys. Rev., **110**, 1280 (1958).
- Gossard A. C., Portis A. M. Phys. Rev. Letters, **3**, 164 (1959); J. Appl. Phys., **31**, 205S (1960); Arp V., Edmunds D., Petersen R. Phys. Rev. Letters, **3**, 212 (1959).
- См. [14] и Griffiths J. S. J. Inorg. and Nuclear Chem., **3**, 15 (1956); Orgel L. E. Nature, **179**, 1348 (1957).
- См. [14] и Weiss R. J., DeMarco J. J. Rev. Mod. Phys., **30**, 59 (1958); Phys. Rev. Letters, **2**, 149 (1959).
- Batterman B. W. Phys. Rev. Letters, **2**, 47 (1959); Komura Y., Tomiie V., Nathans R. Phys. Rev. Letters, **3**, 268 (1959).
- Nathans R., Shull C. G., Shirane G., Anderson A. J. Phys. Chem. Solids, **10**, 138 (1959).
- Wood J. H., Pratt G. W. Phys. Rev., **107**, 995 (1957).
- Collins M. F., Jones R. V., Lowde R. D. Proc. Intern. Conf. Magnetism and Crystallography, Kyoto, 1961, paper 310.
- Goldman J. E. Rev. Mod. Phys., **25**, 108 (1953).
- LaForce R. C., Ravitz S. F., Day G. F. Proc. Intern. Conf. Magnetism and Crystallography, Kyoto, 1961, paper 10; см. также LaForce R. C., Ravitz S. F., Day G. F. Phys. Rev. Letters, **6**, 226 (1961).
- Slater J. C., Slatz H., Koster G. F. Phys. Rev., **91**, 1323 (1953).
- Freeman A. J., Nesbet R. K., Watson R. E. Quart. Progr. Rept. № 43, Solid State and Molecular Theory Group, MIT, Jan. 15, 1962, p. 80.
- Zener C. Phys. Rev., **81**, 440 (1951); **83**, 299 (1951); Zener C., Heikes R. R. Rev. Mod. Phys., **25**, 191 (1953).

41. Yosida K. Phys. Rev., **106**, 893 (1957); см. также Ruderman M. R., Kittel C. Phys. Rev., **96**, 99 (1954).
42. Wolff P. A. Phys. Rev., **120**, 814 (1960).
43. Owen J., Browne M., Knight W. D., Kittel C. Phys. Rev., **102**, 1501 (1956); Owen J., Browne M., Arp V., Kip A. F. J. Phys. Chem. Solids, **2**, 85 (1957); Schmitt R. W., Jacobs I. S. Phys. Rev., **113**, 459 (1959); Sato H., Arrott A., Kikuchi R. J. Phys. Chem. Solids, **10**, 19 (1959); Yosida K. Phys. Rev., **107**, 396 (1957).
44. Overhauser A. W. J. Phys. Chem. Solids, **13**, 71 (1960).
45. Zimmerman J. E., Hoare F. E. J. Phys. Chem. Solids, **17**, 52 (1960); см. также Crane L. T., Zimmerman J. E. Phys. Rev., **123**, 113 (1961).
46. Marshall W. Phys. Rev., **118**, 1519 (1960).
47. Уотсон Р., Фримен А. Теория ферромагнетизма металлов и сплавов. Изд. иностр. лит., (1963), стр. 477.
48. Anderson P. W., Clogston A. M. Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, 124 (1961).
49. Wolff P. A. Phys. Rev., **124**, 1030 (1961).
50. Friedel J. Nuovo cimento, Suppl. **X7**, 287 (1958).
51. Friedel J., Leman G., Olszewski S. J. Appl. Phys., **32**, 325 (1961).
52. Bozorth R. M., Wolff P. A., Davis D. D., Compton V. B., Wernick J. H. Phys. Rev., **122**, 1157 (1961).
53. Сб. «Теория ферромагнетизма металлов и сплавов. Изд. иностр. лит., (1963), стр. 444.
54. Bozorth R. M., Davis D. D., Wernick J. H. Proc. Intern. Conf. Magnetism and Crystallography, Kyoto, 1961, paper 25.
55. Mössbauer R. L. Z. Physik, **151**, 124 (1958); Wertheim G. K. Phys. Rev. Letters, **4**, 403 (1960); J. Appl. Phys., **32**, 110S (1961).
56. Arp V., Kurti N., Petersen R. Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, **2**, 388 (1957); Arp V., Edmunds D., Petersen R. Phys. Rev. Letters, **3**, 212 (1959).
57. Gossard A. C., Portis A. M. Phys. Rev. Letters, **3**, 164 (1959); J. Appl. Phys., **31**, 205S (1960); Robert C., Winter J. M. Comp. Rend., **250**, 3831 (1960); Gossard A. C., Portis A. M., Sandle W. J. J. Phys. Chem. Solids, **17**, 341 (1961).
58. Fermi E. Z. Physik, **60**, 320 (1930).
59. Freeman A. J., Watson R. E. Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, **6**, 234 (1961).
60. Гинзбург В. Л., Силин В. П. ЖЭТФ, **29**, 64 (1955).
61. Ferrell R. A. Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, **3**, 203 (1958); Quinn J. J., Ferrell R. A. Phys. Rev., **112**, 812 (1958); Quinn J. J. In The Fermi Surface, ed. by Harrison W. A. and Webb M. B., Wiley, N. Y. (1960), p. 58.
62. Kasuya T. Progr. Theoret. Phys. Kyoto, **16**, 58 (1956); DeGennes P., Friedel J. J. Phys. Chem. Solids, **4**, 71 (1958).
63. Mott N. F. Proc. Phys. Soc. (London), **47**, 571 (1935); Proc. Roy. Soc., **153A**, 699 (1936); **156**, 368 (1936).

Структура электронных зон и удельная теплоемкость металлов

Ф. ХОАР

(F. E. HOARE)
The University, Leeds, England

Введение

Вопрос объяснения величины удельной теплоемкости твердых тел, особенно, по-видимому, удельной теплоемкости металлов, не переставал интересовать ученых с тех пор, как впервые был сформулирован закон Дюлонга и Пти, гласящий, что предельная величина удельной теплоемкости равна приблизительно $6 \text{ кал/град} \cdot \text{г-атом}$. Очень легко показать, что эта величина просто выводится из закона равномерного распределения энергии по степеням свободы, но он не объясняет температурной зависимости теплоемкости, наблюдаемой экспериментально. Рождение квантовой теории в начале нашего века и ее приложение к удельной теплоемкости сначала Эйнштейном в очень простом виде, а затем Дебаем более реалистически позволили наметить общие направления, в которых нужно искать решение. Теория Дебая дает универсальную кривую всего с одним подгоночным параметром, которая характеризует наблюдаемую удельную теплоемкость твердых тел, поскольку она обусловлена колебаниями решетки, со сравнительно высокой точностью в широком интервале изменения температуры.

Наряду с разработкой теории удельной теплоемкости усиленно решалась и задача электропроводности металлов, пока Друде не удалось, воспользовавшись понятием о «газе свободных электронов», вывести выражение для закона Видемана — Франца, определяющего величину отношения теплопроводности к электропроводности. Лоренц упорно разрабатывал теорию по чисто классическому направлению. Однако почти сразу же выяснилось, что теория электропроводности в этом виде сталкивается с очень большой трудностью. Чтобы получить правильный порядок величины электропроводности и коэффициента Холла, предполагается, что в металле на каждой его атом приходится приблизительно по одному электрону. При чисто классическом подходе надо было исходить из того, что эти электроны должны участвовать при распределении энергии, а это дава-

ло вклад в удельную теплоемкость, равный приблизительно половине вклада атомов решетки, поскольку электроны обладают только кинетической энергией. Иными словами, удельная теплоемкость металла должна составлять ~ 37 дж/(град·моль), т. е. на 50% превышать величину, обычно наблюдаемую при комнатной температуре. Поскольку теория Дебая давала правильный порядок предельной величины теплоемкости, как бы ни удовлетворительна была теория Друде—Лоренца в определенных аспектах, стало ясно, что противоречие в отношении удельной теплоемкости нельзя разрешить без коренного пересмотра основополагающих представлений.

И только приблизительно через четверть века удалось выявить источник противоречия, что открыло пути для реального прогресса в области создания электронной теории металлов. Это случилось в 1928 г., когда Зоммерфельд распространил на газ свободных электронов статистику Ферми—Дирака вместо классической статистики Больцмана. Используемая им модель металла была грубой, но он показал, что электронам надлежит приписывать гораздо меньшее количество энергии по сравнению с тем, что дает классическая теория при умеренных температурах. В частности, он показал, что обусловленная электронами низкотемпературная удельная теплоемкость характеризуется выражением

$$C_3 = \frac{4\pi^3 mk^2}{3h^2} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/2} T = \gamma T, \quad (1)$$

в котором C_3 — удельная теплоемкость, а n — число электронов в единичном объеме. Если выбрать в качестве примера серебро, предположив, что на каждый его атом приходится один свободный электрон, то его удельная теплоемкость получится равной $6,9 \cdot 10^{-5} T$ дж/(град·см³) или $0,71 \cdot 10^{-3} T$ дж/(град·моль). Даже при температуре около 300° К это дает всего 0,2 дж/(град·моль), что много меньше предельной высокотемпературной величины вклада от колебаний решетки по теории Дебая, равной 24,9 дж/(град·моль). Важность этого результата трудно преувеличить, поскольку таким образом было опровергнуто главное возражение против теории свободных электронов в ее первоначальном виде.

Первой проверкой подобной теоретической трактовки Зоммерфельда послужили опыты Кеесона и Кока [1] по измерению удельной теплоемкости серебра при температурах ниже 5° К. Первоначально из экспериментальных данных по измерению удельной теплоемкости вычитали дебаевские функции, называя разность дополнительной атомной теплотой. Ее изменение в зависимости от температуры иллюстрируется на рис. 1, а. Этот способ разделения измеренной удельной теплоемкости на теплоемкость электронного происхождения и теплоемкость от решетки почти полностью вышел из употребления, уступив место в

надлежащих случаях графическому изображению¹ зависимости C_v/T от T^2 .

Если вклад решетки в удельную теплоемкость пропорционален T^3 , что всегда справедливо при низких температурах независимо от пригодности модели Дебая, то такой график должен давать прямую. По пересечению кривой с осью ординат можно определить величину коэффициента электронной теплоемкости γ , а наклон характеризует дебаевскую температуру θ_D . Представление о том, сколь надежнее проверка этим способом по сравнению с первоначально употреблявшимся методом, дает рис. 1, б, где нанесены те же исходные экспериментальные данные, что и

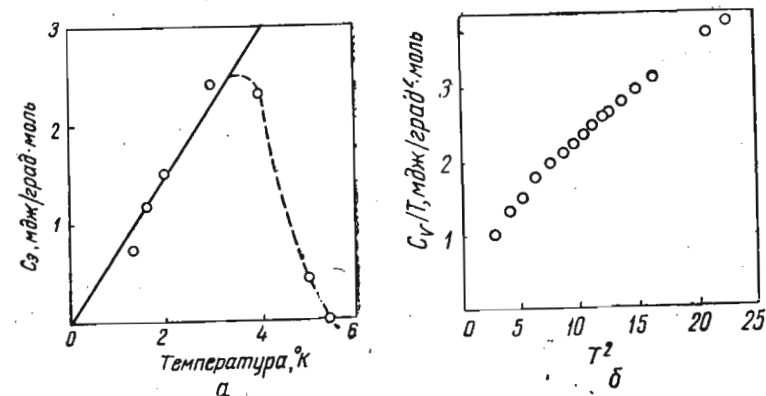


Рис. 1. Дополнительный вклад C_3 в удельную теплоемкость серебра [1]: а — по результатам исходных измерений; б — после обработки обычными методами

на рис. 1, а. Ясно, что точки нестрого укладываются на прямую, но если внести поправки на шкалу температур, которая сейчас определена лучше, чем это было ко времени проведения рассматриваемых опытов, то закономерность станет еще яснее. Более того, пересечение дает такое значение γ , которое хорошо согласуется с приводившейся ранее для серебра величиной, вычисленной в предположении, что на каждый атом серебра приходится по одному электрону.

Энергетические полосы в металлах

В модели газа свободных электронов Зоммерфельда сначала решается уравнение Шредингера, чтобы определить энергетические уровни электронов, заключенных в ящик. Поскольку взаимодействия между частицами нет, задача решается просто. После небольших выкладок легко показать, что число всех состоя-

¹ Этим способом выражения экспериментальных результатов впервые воспользовались, по-видимому, Кеесом и Куррелмейер [2] в 1939 г.

ний в единичном объеме с энергией меньше некоторой величины ϵ дается выражением

$$^{4/3}\pi (2m\epsilon/h^2)^{3/2}.$$

Следовательно, если число состояний с энергией от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$ обозначить через $\nu(\epsilon)d\epsilon$, то

$$\nu(\epsilon) = 2\pi (2m/h^2)^{3/2} \epsilon^{1/2}. \quad (2)$$

Если построить график зависимости $\nu(\epsilon)$ от ϵ , то получим известное параболическое распределение, дающее формулы для свободных электронов. Обозначив максимальную энергию любого электрона через ϵ_0 и помня, что каждое энергетическое состояние может быть заполнено дважды согласно двум направлениям спинов электронов, из уравнений (1) и (2) получим для единичного объема, что

$$C_9 = ^{2/3}\pi^2 k^2 \nu(\epsilon_0) T = \gamma T. \quad (3)$$

Иными словами, коэффициент γ есть мера высоты полосы у максимально заполненного уровня, называемого «границей Ферми». Этот результат был получен нами для свободных электронов и, следовательно, для определенной формы полосы. Общее решение для полосы любой формы [т. е. для любой зависимости $\nu(\epsilon)$ от ϵ] дал Стонер [3], показавший, что в низкотемпературном приближении

$$C_9 = ^{2/3}\pi^2 k^2 \nu_0 T \left\{ 1 + 6(kT)^2 \left[\frac{c_4 \nu_0'}{c_2 \nu_0} - c_2 \left(\frac{\nu_0'}{\nu_0} \right)^2 \right] + \dots \right\}, \quad (4)$$

где ν_0 означает $\nu(\epsilon_0)$, а

$$\nu_0' = \left[\frac{d}{d\epsilon} \nu(\epsilon) \right]_{\epsilon=\epsilon_0} \text{ и т. д.}$$

$$c_2 = \frac{\pi^2}{12}; \quad c_4 = \frac{7\pi^4}{720}.$$

Этот результат имеет большое значение, так как он показывает, что для полосы любой формы величина γ прямо пропорциональна высоте полосы у уровня Ферми. Величина члена T^2 должна быть мала из-за наличия множителя k^2 , если только ν_0' или ν_0'' не имеет очень большой величины. Таким образом, значение γ должно давать надежную оценку $\nu(\epsilon_0)$, но кривизна полосы может отразиться на получаемой величине θ_D .

Здесь уместно отметить, что аналогично тому, как было выведено уравнение (4), можно получить выражение для парамагнитной восприимчивости в следующем виде:

$$\chi = 2\mu^2 \nu_0 \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left[\frac{\nu_0''}{\nu_0} - \left(\frac{\nu_0'}{\nu_0} \right)^2 \right] + \dots \right\}. \quad (5)$$

Взяв только первые члены уравнений (4) и (5), получим, что

$$\frac{\chi}{\gamma} = \frac{3\mu^2}{\pi^2 k^2}. \quad (6)$$

Это означает, что отношение парамагнитной восприимчивости при низкой температуре к коэффициенту электронной теплоты должно быть постоянной величиной. На самом деле, как это хорошо известно, измеренные значения восприимчивости часто значительно превышают величины, получаемые по уравнению (6) для экспериментальных значений γ . Расхождение объясняется обменным взаимодействием, влияние которого сводится к уменьшению величины, обратной восприимчивости, которая вычислена без учета обменного взаимодействия, на постоянную величину во всем диапазоне изменения температуры. Эту закономерность удобно представить в следующем виде:

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{1}{\chi_c} - \frac{Ak}{N\mu^2 q} \theta', \quad (7)$$

где χ_m — измеренная восприимчивость; χ_c — восприимчивость, вычисленная без учета обменного взаимодействия; A — атомный вес; N — число Авогадро; q — число электронов в полосе, приходящихся на каждый атом, а θ' — параметр, характеризующий обменное взаимодействие.

Остается теперь отметить еще одно обстоятельство. Как это выяснится ниже, во многих металлах электронная полоса заполнена почти полностью. В подобных случаях удобнее говорить о «положительных дырках» в полосе. Формально трактовка остается такой же, как и для электронов в полосе, если дырка выполняет ту же роль, что и электрон, но энергию измеряют вниз от верхнего края полосы.

Распространение на реальные металлы

В реальных металлах в отличие от сильно идеализированной модели, рассматривавшейся Зоммерфельдом, энергетические полосы возникают вследствие расширения атомных уровней свободных атомов. В этом смысле можно себе представить, правда, довольно условно, что энергетические полосы образуются из электронов, первоначально находившихся в s -, p -, d -состояниях. В атоме палладия, например, есть десять $4d$ -электронов. По предположению Мотта [4], в металле эти энергетические уровни расширяются настолько, что перекрываются с уровнями от электронов $5s$ -оболочки. Надо полагать, что расширение $4d$ -уровней должно быть меньше, чем $5s$ -уровней; возникает картина, на которой широкая d -полоса с малой плотностью состояний перекрывается с узкой s -полосой, обладающей большой плотностью состояний. Подобное расположение полос как будто подтверждается большой величиной парамагнитной восприимчивос-

ти палладия и результатами проведенных впоследствии измерений коэффициента электронной теплоемкости, оказавшегося большим. Доводы в пользу подобной картины структуры полос дали результаты измерения восприимчивости у сплавов палладия с серебром. Подобные же соображения относятся и к никелю.

Догадка о существовании некоторой аналогичной регулярности в структуре полос каждого переходного ряда подтверждается рис. 2, иллюстрирующим характер изменения измеренных значений γ как функции атомного номера. Для всех трех рядов наблюдается одинаковая картина изменения, если не считать приблизительно средней части графика, где для марганца коэффициент γ резко возрастает до очень высокого уровня. Результаты измерения для технеция в литературе обнаружить не удалось. То, что α -марганец представляет исключение из правила, не вызывает удивления, поскольку для него характерны многие аномальные свойства, одним из которых является его сложная кубическая решетка. Надо полагать, что следствием сложности его строения долж-

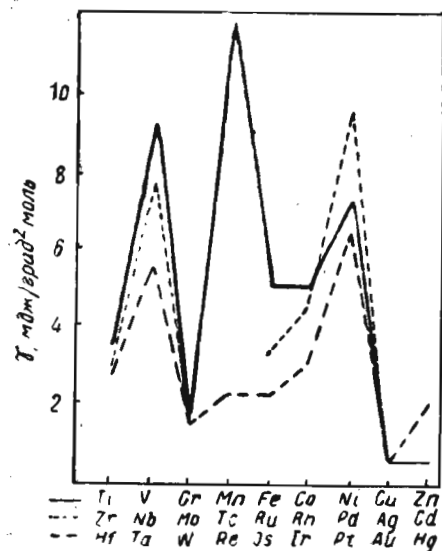


Рис. 2. Электронная удельная теплоемкость переходных элементов

на быть совершенно иная структура полос по сравнению с их структурой у соседних с ним элементов, т. е. хрома и железа с их объемноцентрированными кубическими решетками.

Палладий и его сплавы

Изложенные выше представления общего характера дают основания полагать, что было бы плодотворно исследовать параллельно магнитную восприимчивость и низкотемпературную удельную теплоемкость ряда сплавов соседних элементов во втором и третьем переходных рядах [5]. Отправной точкой для подобного вывода послужило то, что большой объем исследований по ферромагнитным элементам первого переходного ряда не увенчался составлением цельной познавательной схемы с надеждами на то, что результаты для второго и третьего рядов окажутся проще и, быть может, помогут истолкованию поведения ферромагнитных элементов.

Именно с этой целью и были поставлены опыты по легированию палладия родием и серебром. В системе палладий—серебро существует полная растворимость в твердом состоянии. И хотя в системе палладий—родий, как теперь стало известно, есть интервал несмешиваемости, по причинам, изложенным в других статьях, можно было думать, что все использовавшиеся образцы были однофазными. Значения для этих палладиевых сплавов представлены на рис. 3.

Если предположить, что роль легирования палладия серебром сводится к заполнению дырок в составной $4d-5s$ -полосе

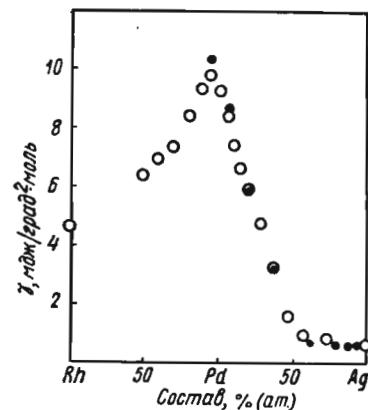


Рис. 3. Электронная удельная теплоемкость для сплавов систем палладий—серебро и палладий—родий: ○ — по данным авторов [5]; ● — по неопубликованным данным Монтгомери

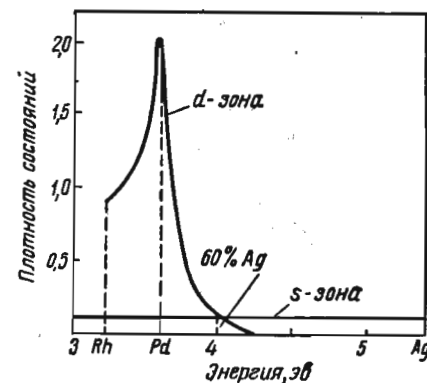


Рис. 4. Плотность состояний, приходящаяся на атом, в сплавах системы родий—палладий—серебро для спинов одного направления

без существенного изменения формы полосы (это основная предпосылка, окончательное суждение о справедливости которой должно выноситься с учетом того, насколько хорошо на этой основе удастся объяснить экспериментальные факты) и что легирование родием создает новые дырки, то создается возможность составить представление о форме полосы. Взяв измеренные значения γ и воспользовавшись уравнением (6), можно путем простого графического интегрирования определить плотность состояний $\nu(\epsilon)$ как функции величины ϵ для одного спинового направления в том виде, в каком это показано на рис. 4. Предполагается, что $5s$ -полоса имеет параболическую форму с высотой, соответствующей измеренному значению γ для чистого серебра. Само собой разумеется, что по своей площади она должна отвечать требованию, чтобы на каждый атом приходилось по половине электрона одного спинового направления. Эти три условия полностью конкретизируют полосу, хотя и обяза-

тельно правильно. Вычтя значения $\nu(\epsilon)$ для 5s-полосы из соответствующих значений для составной полосы, находим разность, которая предположительно должна относиться, как это показано, к 4d-полосе. Отсюда сразу же выясняется, что при условии правильности отправных предпосылок легирование палладия серебром приводит к такому переходу электронов в 5s-полосу, не учитывать который нельзя, и что в этой полосе у сплавов палладия с родием аналогично образуется довольно много дырок. Произведенное таким способом оценочное определение величины интеграла $\int \nu(\epsilon)d(\epsilon)$ для 4d-полосы палладия показывает, что в этой полосе есть примерно только по половине дырки на атом, а не 0,6 дырки, как это получается при примитивных выкладках с учетом исчезновения парамагнетизма в сплаве, содержащем 60% (ат.) Ag. Особенно полагаться на надежность этого расчета числа дырок нельзя, ибо в полученной нами полосе дырки существуют даже в сплавах с содержанием серебра, несколько превышающим, как это видно из графика, 60% (ат.). Край полученной нами 4d-полосы, вероятно, не соответствует действительности, а ее наклон и положение определенно должны изменяться в зависимости от выбранного метода сглаживания экспериментальных данных. Чтобы решить вопрос о существовании хвоста у 4d-полосы, было бы интересно получить очень точные данные для ряда близко располагающихся друг с другом сплавов в окрестности точки, отвечающей 60%-ному (ат.) содержанию серебра. Интересен довольно острый пик полосы, приблизительно отвечающий содержанию 5% (ат.) Rh. Чтобы убедиться в том, насколько далеко распространяется уменьшение высоты полосы, было бы полезно провести измерения для некоторых сплавов родия с рутением.

Едва ли нужно определять форму полосы, если это не помогает истолкованию других экспериментальных данных. Полученная нами форма полосы объясняет особенности магнитной восприимчивости ряда сплавов системы родий—палладий—серебро.

Результаты магнитных измерений приложимы самым непосредственным образом к определению формы полос, поскольку единственным дополнительным параметром при этом является подлежащее учету обменное взаимодействие. Простым способом учета обменного взаимодействия пользовался Стонер при выводе уравнения (7). Наряду с этим необходимо преобразовать закон Кюри, теоретически выводимый без учета обменного взаимодействия, в закон Кюри—Вейсса. Это, разумеется, создает отправную логическую основу, правда, с некоторыми ограничениями.

Результаты измерения магнитной восприимчивости сплавов палладия с серебром иллюстрируются на рис. 5. Из графика видно, что восприимчивость обращается в нуль при содержании серебра $\sim 60\%$ (ат.). О характере изменения величины восприим-

чивости для сплавов палладия с серебром и родием в зависимости от температуры можно судить по рис. 6. Надо отметить, что для сплавов с высоким содержанием палладия характерна боль-

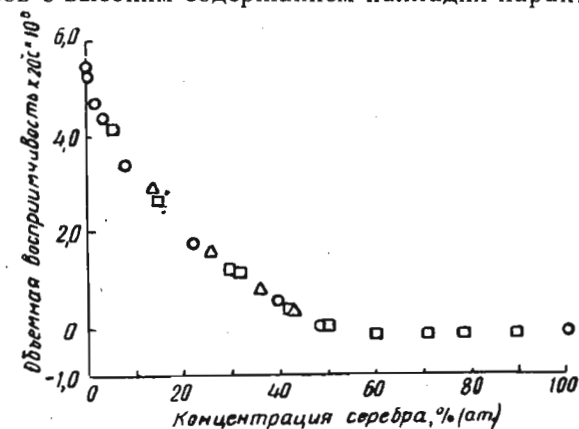


Рис. 5. Изменение магнитной восприимчивости сплавов систем палладий—серебро в зависимости от состава при 20° С, по данным:

□ — Свенсона, *Ann. Phys.*, 14, 699 (1932); Δ — Вухера, содержащимся в его диссертации (Страсбург, 1950); \circ — Хоара с сотрудниками [5]

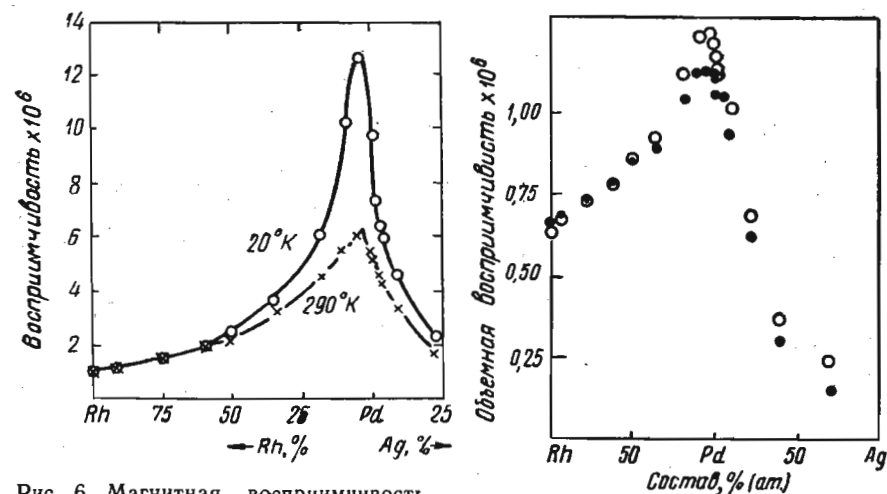


Рис. 6. Магнитная восприимчивость сплавов палладия с родием и серебром при различных температурах, по данным Бадуорта с сотрудниками [6]

Рис. 7. Восприимчивость сплавов палладия с родием и серебром без учета обменного взаимодействия: \bullet — при 290° К; \circ — при 20° К

шая величина температурного коэффициента. При отсутствии обменного взаимодействия справедливо уравнение (5). В этом случае большую величину температурных коэффициентов пришлось

бы объяснять довольно быстрым изменением формы полосы вопреки тому, что дают измерения удельной теплоемкости. Однако наличие обменного члена меняет положение. Экспериментальные значения γ позволяют определить из уравнения (6) теоретическое значение парамагнитной восприимчивости χ_c при 0°K . Воспользовавшись значениями χ_c и измеренными значениями восприимчивости χ_m вблизи 0°K , из уравнения (7) можно вычислить обменный член. Поскольку этот член в данном приближении считается не зависящим от температуры, значения восприимчивости, измеренные при других температурах, позволяют определить значения χ_c [т. е. магнитную восприимчивость без учета взаимодействия, которое можно было бы узнать из уравнения (5), если была бы известна форма полосы]. Выполнив все это, можно построить график, подобный представленному на рис. 7. Этот график свидетельствует о весьма незначительном изменении восприимчивости в зависимости от температуры во всем интервале от 20 до 290°K . Кривые, характеризующие температурную зависимость «скорректированной» восприимчивости различных сплавов, имеют незначительную кривизну и поэтому здесь не воспроизводятся. Однако важно то, что изменение восприимчивости в зависимости от температуры очень мало, но может быть объяснено очень слабым изменением формы полосы, которое результаты измерения удельной теплоемкости выявить не позволяют.

Платина и ее сплавы

Подобную серию опытов провели и на сплавах платины с золотом или иридием [6]. Значения γ для ряда сплавов платины с иридием не были определены главным образом из-за металлургических затруднений при изготовлении образцов, хотя отдельные сплавы и удалось выплавить.

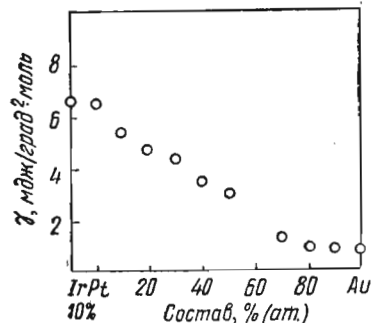


Рис. 8. Электронная удельная теплоемкость сплавов систем платина — золото и платина — иридий [6]

Значения γ сплавов платины с золотом представлены на рис. 8. Полученные результаты аналогичны данным для сплавов палладия с серебром, свидетельствующим о последовательном уменьшении величины γ по мере повышения содержания легирующего элемента, хотя выравнивание приходится на более высокое содержание, чем в случае растворения серебра в палладии. Что же касается легирования платины иридием, то измерения проведены пока для одного сплава, содержащего $\sim 10\%$ (ат.) Ir. Они дали значение, весьма мало превышающее величину для чистой платины. Нельзя придавать боль-

шое значение тому обстоятельству, что величина γ получилась больше, чем для нелегированной платины, поскольку этот результат имеет предварительный характер, свидетельствующий о целесообразности проведения измерений для сплавов промежуточных составов. Представленные на рис. 9 результаты измерения магнитной восприимчивости, по-видимому, свидетельствуют о том, что легирование платины иридием сопровождается некоторым повышением ее восприимчивости, хотя этот эффект в данном случае выражен явно слабее, чем на сплавах палладия с родием. Разница между сплавами палладия и платины заключается в том, что для платины рост восприимчивости при

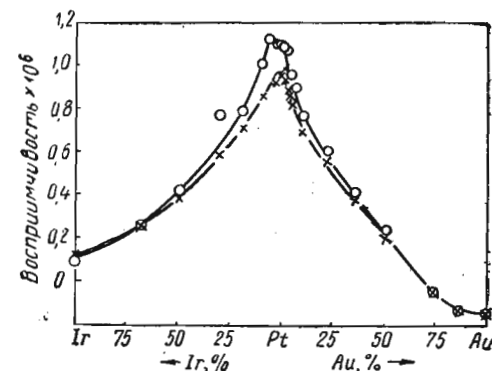


Рис. 9. Магнитная восприимчивость сплавов платины с иридием и золотом [6]:
○ — при 20°K ; × — при 290°K

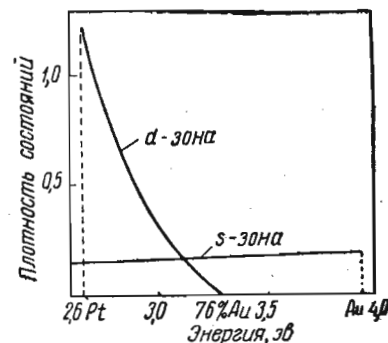


Рис. 10. Кривая плотности состояний в случае сплавов системы платина — золото для спинов одного направления

продвижении от 290 до 20°K оказался гораздо меньше, чем для палладия или сплавов, по составу близких к легируемому металлу. Видимо, надо отметить и то, что на всем исследованном температурном интервале как родий, так и иридий обладают положительным температурным коэффициентом.

Точно так же, как и для сплавов палладия с серебром, по результатам измерения для сплавов платины с золотом можно узнать форму полосы (рис. 10). Затем можно вычислить число дырок в $5d$ -полосе платины. Кривую плотности состояний строят, представляя кривую изменения величины γ в виде двух прямых, чтобы получить возможность провести аналитическое интегрирование при переходе к кривой плотности состояний. Никакой серьезной погрешности при таком способе возникнуть не должно, а число дырок в $5d$ -полосе платины получается равным приблизительно $0,5$ на каждый атом. То обстоятельство, что для палладия и для платины число дырок в d -полосе получилось почти одинаковым, может с первого взгляда показаться удивительным, но если вспомнить, что высота s -полосы в платине пропор-

ционально больше, то окажется, что эта полоса на первых порах поглощает и большую долю дополнительных электронов. Край полосы, приходящийся на содержание 76% (ат.) Au, есть прямое следствие того способа описания кривой изменения величины γ , который был выбран в данном случае. Этот состав хорошо согласуется с данными, приводимыми в работе [6] для состава сплава с нулевой восприимчивостью. Результатами измерения восприимчивости сплавов данной серии можно воспользоваться для оценки величины сил обменного взаимодействия точно таким же образом, как это было сделано нами раньше для палладиевых сплавов. Поскольку ничего нового это не дало бы, то результаты здесь не приводятся.

Первый переходный ряд

Сплавы системы медь — никель

Из систем сплавов первого переходного ряда больше всего на рассматривавшиеся нами системы палладий—серебро и платина — золото должны походить сплавы никеля с медью. Именно для этой системы и были впервые измерены значения γ (Кеесомом и Куррелмейером [7]), хотя соответствующие измерения для чистых металлов были проведены раньше. Главное отличие этой системы от других состоит, разумеется, в том, что никель является ферромагнитным элементом, тогда как палладий и платина парамагнитны. Если взять простую модель полосы, объясняющую ферромагнетизм сплавов, то представление о том, что медь выполняет роль донора электронов, заполняя дырки частично заполненной $3d$ -полосы никеля, вполне удовлетворительно объясняет исчезновение ферромагнетизма в сплавах, когда содержание меди в них достигает $\sim 40\%$. Не останавливаясь здесь на ферромагнетизме медноникелевых сплавов, обратим внимание на богатый медью край этой двойной системы, чтобы посмотреть, насколько полезна здесь будет теоретическая трактовка сообразно той же самой общей схеме.

Первоначальные эксперименты Кеесона и Куррелмейера [7] по измерению низкотемпературной удельной теплоемкости выявили отклонения от типичных в таких случаях закономерностей для чистых металлов. На рис. 11 показаны результаты подобных измерений для сплава, содержавшего 58% (ат.) Cu. Аномальное изменение удельной теплоемкости при $\sim 2,5^\circ\text{K}$ и ниже выражено совершенно явно, проявляясь в меньшей степени также и для сплава, содержавшего 80% Cu. Для двух других сплавов, содержавших 40 и 20% Cu, такое аномальное изменение, если оно вообще было заметно, проявлялось слабо. Частично подобную нерегулярность наверно можно объяснить погрешностью термометрии, хотя отнести ее полностью за счет несовершенства экспериментальной методики нельзя. Вопрос о подобном аномаль-

ном поведении рассматривался Кеесомом и Куррелмейером, которые пришли к выводу о том, что эта аномалия существует в действительности. Последующие опыты Гатри с сотрудниками [8] на медноникелевых сплавах показали такую же аномальность для сплавов с ~ 60 и 65% Cu, хотя в сплавах с $\geq 75\%$ Cu подобный эффект уже не проявлялся. Результаты этих двух серий опытов согласуются между собой не очень хорошо, но вполне достаточно, чтобы можно было предположить наличие в этих сплавах диапазона составов, в котором существует дополнительный вклад в удельную теплоемкость.

Гатри с сотрудниками [8] высказывают предположение о том, что это должен быть магнитный вклад. Считая, что при 4°K его величина мала, они вычислили «эффективные» значения γ . По этим значениям обычными методами можно построить кривую плотности состояний. Никакими особенностями такая кривая не отличается, если не считать того, что при любой разумной трактовке необходимо предположить наличие дырок в составной $3d$ -полосе почти на всем диапазоне составов сплавов чуть ли не до состава, отвечающего чистой меди.

Магнитную восприимчивость медноникелевых сплавов в богатом медью углу этой системы очень тщательно измерили Пью и Райян [9] в температурном интервале приблизительно от 2 до 295°K . Они уделяли много внимания чистоте исходных материалов, использовавшихся для приготовления однородных образцов. Как правило, магнитная восприимчивость мало изменялась на всем большом интервале температур; но на всех образцах наблюдалось ее повышение при низких температурах. Это повышение Пью и Райян приписали влиянию примесей, для чего у них были достаточные основания. Единственным исключением был сплав, содержавший 38,8% (ат.) Ni. Обработка этих результатов путем вычисления плотности состояний как функции концентрации плохо согласовывалась с кривой, аналогичной вычисленной по данным для удельной теплоемкости. Попытка увязать результаты двух серий измерений с помощью уравнения (7) показала весьма незакономерное изменение параметра θ' , характеризующего взаимодействие.

Неясно, каким путем при этом определялось число дырок q , тогда как метод учета диамагнетизма «свободных» электронов

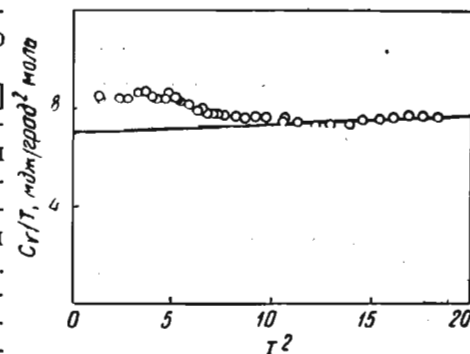


Рис. 11. Аномальное изменение удельной теплоемкости сплава никеля (42%) с медью (58%) [7]

представляется спорным. Сопоставление после внесения поправки на диамагнетизм одних внутренних электронов показывает, что измеренная восприимчивость оказалась приблизительно на 4% ниже, чем результат вычисления по значениям γ в случае меди, а для сплава с содержанием 2,26% Ni эта разность была незначительной, если учесть относительно большую необходимую поправку на диамагнетизм внутренних электронов. Воспользовавшись кривыми плотности состояний, чтобы вычислить значения q , получим следующие данные:

Содержание никеля, % (ат.)	0	2,26	4,63	9,89	17,22	26,95	38,8
Параметр θ' , °K	—	—	116	540	2182	1959	925

Эти значения резко отличаются от данных Пью и Райяна [9], по наблюдениям которых значения параметра θ' резко возрастают до максимальной величины ($\sim 12000^\circ\text{K}$ при содержании 10% Ni). Не претендуя на то, что приведенные выше цифры несколько «точнее» данных Пью и Райяна, мы хотим отметить лишь то, насколько сильно значение θ' зависит от исходных предположений, лежащих в основе обработки экспериментальных данных. Не исключено, что определенное значение здесь имеет тот факт, что полученные нами значения θ' для сплавов с содержанием 17,22 и 26,95% Ni мало различаются друг от друга и что ошибочным, вероятно, надо считать результат для сплава с содержанием 38,8% Ni. Именно для этого сплава получилось необъяснимое повышение восприимчивости при низких температурах, причем этот сплав по своему составу попадает в интервал концентраций, в котором удельная теплоемкость изменяется аномально.

Железо и родственные сплавы

Обстоятельно исследовали двойные сплавы железа (с ванадием, хромом и кобальтом) Чен с сотрудниками [10]. Одновременно были изучены и сплавы хрома с ванадием и марганцем. Впоследствии Чен с сотрудниками [11] исследовали уже сплавы титана с ванадием. Все эти сплавы, за исключением сплавов железа с кобальтом в богатом кобальтом угле системы, кристаллизуются в решетке объемноцентрированного куба. Нам удобно рассмотреть здесь сплавы титана с ванадием и ванадия с хромом вместе со сплавами железа с хромом и кобальтом. В большинстве случаев измеренную удельную теплоемкость обычных металлов можно хорошо представить в виде линейного и кубического по температуре членов, что позволяет однозначно определять γ . Для всех сплавов железа с кобальтом кривая изменения C_v/T в зависимости от T^2 при самых низких температурах отклоняется кверху, что хорошо выражается членом удельной теплоемкости, изменяющимся обратно пропорционально

квадрату температуры. Этот член обусловлен сверхтонким взаимодействием и не мешает точному определению γ .

На рис. 12 показан характер изменения γ в зависимости от электронной концентрации для сплавов титана с ванадием, железа с кобальтом и хромом, а также для сплавов ванадия с хромом.

Указанные значения измерены не с одинаковой точностью, так как сплавы железа с хромом при содержании до 5% Fe и 19% Fe характеризовались аномальным поведением их удельной теплоемкости. Однако эту кривую можно считать наилучшим образом характеризующей в настоящее время изменение γ для этих сплавов с решеткой объемноцентрированного куба. По изложенному нами ранее способу из этой кривой можно получить кривую плотности состояний, изображенную на рис. 13. Пунктирная горизонталь на этом графике соответствует сплоскости постоянной высоты, равной высоте для меди.

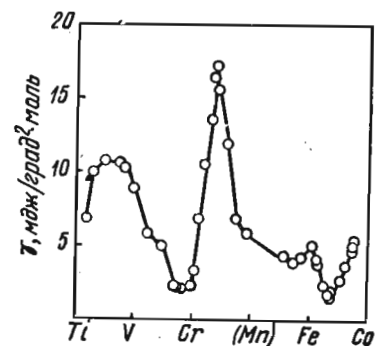


Рис. 12. Электронная удельная теплоемкость сплавов систем титан — ванадий, ванадий — хром, хром — железо и железо — кобальт [10, 11]

Эта кривая отличается от кривой, приводимой Ченом с сотрудниками [10], поскольку она выражает полную плотность состояний. В своей оригинальной статье эти авторы исходили из пред-

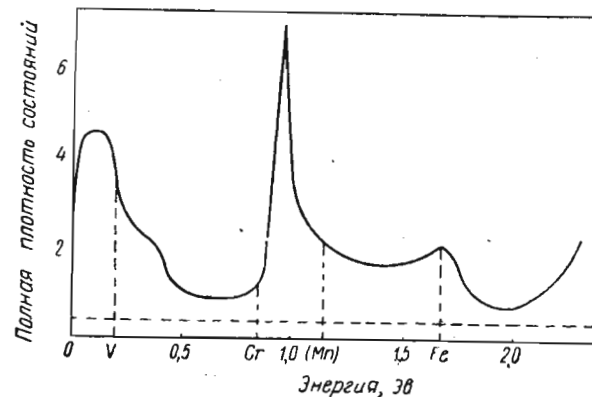


Рис. 13. Кривая полной плотности состояний для первого переходного ряда

положения, что относительная намагниченность ферромагнитных сплавов равна единице. Хотя это, видимо, и верно для никеля, нет никаких данных полагать, что это предположение справедливо.

во для рассматриваемых здесь сплавов. На самом деле, кривая полной плотности состояний, вероятно, здесь должна полнее раскрывать картину, хотя она и не позволяет судить о ферромагнетизме.

Однако кривая плотности состояний, вычисленная по данным для удельной теплоемкости, сохраняет общие признаки, присущие всем таким кривым, давая чрезвычайно острый пик для сплава железа с хромом, содержащего ~19% Fe. Хотя значение γ для этого конкретного сплава и было определено с несколько меньшей точностью, чем для соседних сплавов из-за искривления кверху кривой изменения C_v/T от T^2 при низких температурах, сомневаться в том, что оно имеет большую величину не приходится. Как показал впоследствии Шрёдер [12], удельная теплоемкость сплава такого состава изменяется аномально в широком интервале температур, причем эту аномалию хорошо выражает произведение γT , где γ — значение, вычисленное по результатам низкотемпературных измерений.

Аномалии результатов измерения удельной теплоемкости

Мы уже отмечали аномальное поведение некоторых сплавов системы медь—никель в богатом медью угле системы, а также аномальность сплава железа с хромом, содержащим 19% Fe. То же самое относится и к сплавам этой системы при очень низком содержании железа. При построении кривой плотности состояний, изображенной на рис. 13, были взяты значения γ для системы железо—хром, хотя последовательнее было бы воспользоваться для этого интервала данными для сплавов хрома с марганцем. Если не считать сплава с содержанием 10% (ат.) Mn, то для этой системы характерно аномальное поведение на всем интервале составов [11]. Это относится также и к сплавам системы ванадий—железо при содержании ванадия от 70 до 80% (ат.). Едва ли удивительно аномальное поведение марганцевых сплавов, но наши новые успехи в выяснении структуры полос в сплавах в большей или меньшей степени зависят от объяснения таких аномалий, которые наблюдаются и в σ -фазе сплавов системы железо—хром [13].

Рассматриваемые нами сейчас аномалии по своему характеру отличны от аномалии, наблюдающейся в сплавах системы железо—кобальт, отклонение от линейности кривых зависимости C_v/T — от T^2 для которых хорошо объясняется взаимодействием сверхтонкой структуры.

Как установил Шрёдер [14], в случае сплавов систем никель — медь и железо—ванадий результаты очень хорошо описываются, если в выражение для удельной теплоемкости включить постоянный член. Уже давно стало ясно, что происхождение некоторых,

если и не всех аномалий, которые мы сейчас рассматриваем, надо рассматривать в некотором магнитном взаимодействии, поскольку такие аномалии возникают в диапазоне состава, соответствующем возникновению ферромагнетизма. Сейчас представляется весьма вероятным, что источником аномальности может явиться магнитная анизотропия. Ливингстон и Бин [15] подошли к этой проблеме статистически и определили вклад в удельную теплоемкость как функцию энергии анизотропии. На этой основе можно вывести вклад в удельную теплоемкость, не зависящий от температуры, хотя и существует возможность появления при определенных условиях члена, пропорционального температуре.

Шрёдер [14] подошел к данной проблеме совершенно по-новому. Если для агрегата атомов железа вектор намагниченности слегка отклоняется от направления [100], то на такой агрегат действует крутящий момент, фактически эквивалентный магнитному полю. Возникающие благодаря этому энергетические уровни могут быть использованы для вычисления величины магнитной энергии. По мере увеличения числа атомов в подобном агрегате удельная теплоемкость приближается к значению функции Эйнштейна, характеризующей удельную теплоемкость, причем для агрегата бесконечных размеров эти две величины совпадают полностью.

Из-за малой величины температуры Эйнштейна, равной в случае железа 0,07° K, удельная теплоемкость приобретает постоянное значение в том температурном интервале, в котором производили большую часть измерений.

Заключение

Предпринята попытка выявить взаимосвязь между простой моделью жесткой полосы и результатами измерений удельной теплоемкости при низких температурах. По результатам таких измерений была определена форма полосы для некоторых металлов и сплавов с использованием в некоторых случаях результатов других исследований. Для второго и третьего переходных рядов такой подход давал довольно удовлетворительное объяснение. Результаты подобной трактовки применительно к первому переходному ряду оказались, по-видимому, в этом отношении менее полезными, так что для должной оценки применимости такой трактовки к перому переходному ряду, вероятно, потребуются дополнительные сведения о магнитном поведении некоторых сплавов, особенно при низких температурах. При подготовке настоящей статьи мы не предпринимали попыток охватить все существующие экспериментальные данные, а выбрали только часть их в надежде на то, что нам удастся достаточно убедительно охарактеризовать особенности создавшегося к настоящему времени положения в данной области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Keesom W. H., Kok J. A. Physica, 1, 770 (1933).
2. Keesom W. H., Kurrelmeyer B. Physica, 6, 633 (1939).
3. Stoner E. C. Proc. Roy. Soc., 154A, 656 (1936).
4. Mott N. Proc. Phys. Soc., 47, 571 (1935).
5. Hoare F. E., Matthews J. C. Proc. Roy. Soc., 212A, 137 (1952);
Hoare F. E., Matthews J. C., Walling J. C. Proc. Roy. Soc., 216A,
502 (1953); Hoare F. E., Yates B. Proc. Roy. Soc., 240A, 42 (1957).
6. Budworth D. W., Hoare F. E., Preston J. Proc. Roy. Soc., 257A,
250 (1960).
7. Keesom W. H., Kurrelmeyer B. Physica, 7, 1003 (1940).
8. Guthrie G. L., Friedberg S. A., Goldman J. E. Phys. Rev., 113,
45 (1959).
9. Pugh E. W., Ryan F. M. Phys. Rev., 111, 1083 (1958).
10. Cheng C. H., Wei C. T., Beck P. A. Phys. Rev., 120, 426 (1960).
11. Cheng C. H., Gupta K. P., Van Reuth E. C., Beck P. A. Phys. Rev.,
126, 2030 (1962).
12. Schröder K. Phys. Rev., 125, 1209 (1962).
13. Hoare F. E., Matthews J. C. Proc. Phys. Soc., 71, 220 (1958).
14. Schröder K. J. Appl. Phys., 32, 880 (1961).
15. Livingstone J. D., Bean C. P. J. Appl. Phys., 32, 1964 (1961).

Внутренние магнитные свойства переходных элементов и их сплавов

ДЖ. КРЭНГЛ

(J. CRANGLE)

The University, Sheffield, England

Введение

При отсутствии какого-либо наложенного магнитного поля поликристаллический образец ферромагнетика представляет собой агрегат произвольно ориентированных магнитных доменов. Намагниченность $\sigma_{H, T}^*$ внутри самих доменов, будь то при отсутствии приложенного магнитного поля (называемая в этом случае самопроизвольной намагниченностью $\sigma_{0, T}$) или при его наличии, является коренной характеристикой материала. Ее величина определяется совокупным влиянием всех имеющихся электронов, благодаря чему измерение подобной внутренней намагниченности дает полезные сведения об электронной структуре.

Самопроизвольная намагниченность обычных ферромагнетиков спадает с повышением температуры от абсолютного нуля на первых порах медленно, а затем с приближением к точке Кюри все быстрее. О характере подобного изменения дает представление кривая на рис. 1. Форма кривых, характеризующих зависимость самопроизвольной намагниченности от температуры, если их нанести в соответствующим образом нормализованных координатах, остается для всех ферромагнетиков приблизительно одинаковой, но величина самопроизвольной намагниченности при абсолютном нуле $\sigma_{0,0}$ (называемая здесь намагниченностью насыщения), а также температура Кюри изменяются для различных ферромагнетиков в широких интервалах. Сопоставлять намагниченность насыще-

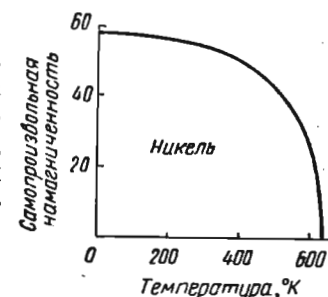


Рис. 1. Самопроизвольная намагниченность никеля как функция температуры [1]

* Здесь это — намагниченность, отнесенная к единичной массе.

ния различных материалов нагляднее всего через среднюю кратность p , характеризующую число магнитных моментов электрона μ_B , которые приходится на атом в результате усреднения либо по всей совокупности атомов, либо же по той или иной определенной их категории. Таким образом, $p = \sigma_{0,0} M / N \mu_B$, где M — эффективная атомная масса всех атомов, а N — число Авогадро.

В случае изолированного атома магнитного элемента число магнетонов p выражается равенством $p = gJ$, где g — коэффициент спектроскопического (магнитного) расщепления¹, а J — квантовое число результирующего полного момента всех электронов атома. Коэффициент g вводится в это выражение потому, что J представляет собой сумму квантовых чисел, определяющих спиновый S и орбитальный L моменты всех электронов в атоме. И если орбитальный момент равен целому числу S сопряженных с ним магнитных магнетонов, то полуцелое число S приходится умножать на 2, чтобы получить величину сопряженного с ним магнитного момента. В эту величину вносится поправка путем умножения на коэффициент g , равный $\{1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]/2J(J+1)\}$. Можно показать, что коэффициент g связан с намагниченностями, создаваемыми орбитальным и спиновым моментами M_o и M_c соотношением $g = 2[1 + (M_o/M_c)]$. Таким образом, измерение величины p в твердом ферромагнетике позволяет узнать среднюю величину произведения gJ или отсюда величину J , если коэффициент g можно определить независимо.

Фактически результаты измерения величины коэффициента g в опытах по резонансу или связанной с ним величины g' (где $1/g + 1/g' = 1$) из наблюдений магнитомеханического эффекта показывают, что в металлическом состоянии почти все известные ферромагнитные элементы и их сплавы, исключая редкоземельные металлы, имеют коэффициент g , очень мало отличающийся от 2. Это свидетельствует о том, что для таких ферромагнетиков эффективный орбитальный момент либо равен нулю, либо же имеет очень малую величину. Сильному взаимодействию орбитальных магнитных моментов с магнитными полями мешает электрическое поле кристаллической решетки, так что J практически равно S , поскольку это касается магнитных свойств.

Главная задача настоящей статьи заключается в том, чтобы, обобщив существующие результаты измерения магнитных моментов насыщения чистых ферромагнитных переходных металлов и их сплавов, проанализировать, как эти результаты увязываются с электронной структурой.

¹ Множитель Ланде, определяющий относительную величину зеемановского расщепления уровней энергии атома, (см., например, Л. Ландау и Е. Лифшиц «Квантовая механика». Физматгиз, 1963). *Прим. ред.*

Из существующих экспериментальных данных о намагниченности насыщения самыми исчерпывающими и надежными считаются результаты, полученные Вейссом и Форрером [1] для чистого никеля. Его намагниченность насыщения эквивалентна $p = 0,606$ магнетона. Недавно Мейер и Аш [2] пришли к заключению, что наиболее надежной величиной коэффициента g для никеля надо считать $2,185 \pm 0,01$, так что спиновый момент на атом равен 0,55. Это выражает среднюю разность между числами электронов на атом с положительным и отрицательным спинами, а дробная ее величина обычно считается доказательством того, что волновые функции, описывающие магнитные электроны (в индивидуальных атомах это должны быть $3d$ -электроны), существенно перекрываются на соседних атомах в металле и что, следовательно, в этом случае верна картина энергетических полос. Обычно полагают, что магнитными электронами являются $3d$ -электроны и что $3d$ -полоса содержит по полной норме (5 на атом) электронов с положительными спинами, тогда как все вакансии создают отрицательный магнитный момент. Поскольку в случае никеля полное число ($3d + 4s$)-электронов равно 10, в металле должно существовать 0,55 $4s$ -электрона на атом. Эта цифра немного ниже числа электронов проводимости, даваемого наблюдениями за эффектом Холла [3], что заставляет предполагать небольшое участие $3d$ -электронов вместе с $4s$ -электронами в переносе тока в никеле.

Чистый кобальт

Для чистого кобальта фазовое превращение наблюдается при $\sim 400^\circ\text{C}$, причем при температурах выше точки превращения равновесной кристаллической структурой является решетка гранецентрированного куба, а при температурах ниже — плотноупакованная гексагональная решетка. Обе фазы ферромагнитны с высокими значениями температуры Кюри; так, для фазы с решеткой куба она превышает 1100°C . Гексагональная фаза в магнитном отношении сильно анизотропна. Величину намагниченности насыщения $\sigma_{0,0}$ вычислили Майрс и Саксмит [4] по результатам измерений на монокристаллах, ориентированных вдоль направления легкого намагничивания. По их данным, число p равно $1,715\mu_B$. Крэнгл [5] получил для кубической фазы экстраполяцией результатов измерения, проведенного при температурах выше температуры фазового превращения, величину 1,75. Коэффициент g для кобальта (вероятно, с гексагональной решеткой) равен 2,17₀ [2]. Воспользовавшись этим значением g для обеих фаз, можно вычислить разность n чисел электронов с положительными и отрицательными спинами на атом, получающуюся равной соответственно 1,61 и 1,58 для ку-

бической и гексагональной фаз. Полное число $(3d + 4s)$ -электронов в кобальте равно 9. Непосредственных данных, характеризующих тонкую картину распределения электронов, не существует, но если судить по изменению магнитных свойств при легировании кобальта, то, по-видимому, $3d$ -полоса имеет полную норму из пяти электронов приблизительно с 1,6 вакансии на атом с отрицательной стороны (если $4s$ -электроны не поляризованы).

Чистое железо

Число магнетонов для железа с решеткой объемноцентрированного куба равно $2,22 \mu_B$ [6], а коэффициент g (см. [2]) имеет величину 2,094. Таким образом, разность чисел электронов с положительным и отрицательным направлениями спинов на атом определяется равенством $2,22 \cdot 2/g = 2,12$.

И в этом случае нет данных, позволяющих судить о распределении наружных электронов. Однако общее число $(3d + 4s)$ -электронов в железе равно 8, а если все вакансии в $3d$ -оболочке имеют одинаковый знак, то среднее число $4s$ -электронов проводимости на атом получится равным 0,12, что, по-видимому, нужно признать очень малой величиной. Кроме того, свойства легированного железа заставляют предполагать наличие в $3d$ -полосе вакансий обоих знаков.

При температурах ниже $\sim 900^\circ\text{C}$ нелегированное железо с решеткой гранецентрированного куба неустойчиво, но если его стабилизировать разными легирующими добавками, оно остается неферромагнитным даже при очень низких температурах. Как показали Кондорский и Седов [7], аустенитная сталь (с решеткой гранецентрированного куба), содержащая 18,6% Cr и 9% Ni, обладала парамагнитной восприимчивостью, типичной для антиферромагнитного материала при температурах ниже 40°K . Поэтому они пришли к выводу о том, что если при достаточно низких температурах и существует железо с решеткой гранецентрированного куба, то оно должно быть антиферромагнетиком.

Двойные сплавы, образуемые другими элементами первого переходного ряда или медью

Сплавы систем никель — медь
и кобальт — медь с решеткой
гранецентрированного куба

Медь полностью растворяется в никеле во всем интервале составов без изменения его кристаллического строения. Впервые изменением магнитного момента насыщения при легировании никеля заинтересовался Алдер (диссертация, Цюрих,

1916), а недавно к этому вопросу возвратились Ахерн с сотрудниками [8]. На рис. 2 показаны значения числа магнетонов по данным этих авторов. Число магнетонов изменяется в зависимости от состава линейно и получается при экстраполяции равным нулю ($p = 0$) при 53%-ном содержании меди, когда среднее число $(3d + 4s)$ -электронов равно 10,53. По данным Мейера [9] и Стэндли с Рейхом [10], величина коэффициента g для сплавов никеля с медью не зависит от состава и равна его значению для нелегированного никеля. Таким образом, среднее число неском-

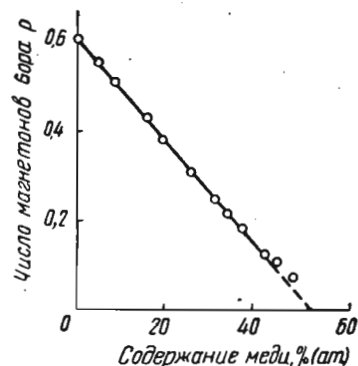


Рис. 2. Числа магнетонов для сплавов системы никель — медь [8]

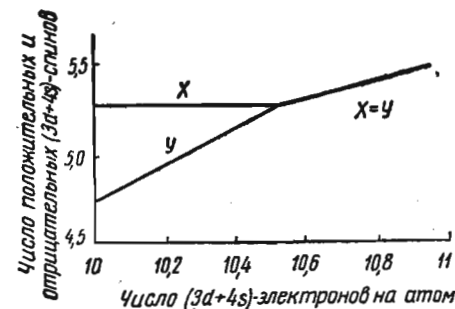


Рис. 3. Числа $(3d + 4s)$ -спинов обоих направлений (x — положительных, y — отрицательных) в зависимости от полного числа $(3d + 4s)$ -электронов для сплавов системы никель — медь

пенсированных спинов на атом сплава изменяется в зависимости от состава линейно.

При теоретической трактовке результатов этих наблюдений наиболее подходящей представляется такая модель, которая предусматривает, что наружные электроны, поставляемые атомами никеля и меди (это соседние элементы в периодической системе элементов), вместе участвуют в образовании общих энергетических $3d$ - и $4s$ -полос. Предполагается, что эти общие полосы характеризуют кривые энергетической плотности состояний, которые одинаковы для обоих этих элементов или их сплавов. Полосы $3d$ и $4s$ энергетически перекрываются. Принципиальное отличие при легировании никеля медью обусловлено изменением числа занятых состояний в полосе, равно как и изменением энергии Ферми.

Если обозначить через x и y числа $(3d + 4s)$ -электронов с положительным и отрицательным спинами, то общее число таких электронов в атоме сплава с долей меди c выражается равенством $x + y = 11c + 10(1 - c)$, поскольку вклад атомов меди равен $11(3d + 4s)$ -электронов, а атомы никеля дают по 10 таких электронов. Экспериментально определенное изменение величины магнитного момента в зависимости от состава да-

ет $x - y = (0,55 - 1,04c)$ для изменения c в интервале от 0 до 0,53 и $x - y = 0$ для значений c , лежащих в интервале от 0,53 до 1.

Таким образом, для значений c в интервале от 0 до 0,53 получается, что $x = 5,275 - 0,02c$ и $y = 4,725 + 1,02c$. Отсюда $x = y = 5 + c$. График, характеризующий эти закономерности, иллюстрируется на рис. 3. Непосредственные магнитные данные иных сведений не содержат, поэтому нельзя провести различие между $3d$ - и $4s$ -электронами.

Обычно исходят из разумного предположения о том, что число электронов с положительным спином x в нижнем интервале изменения величины концентрации c остается практически постоянным, поскольку его образуют $3d$ -электроны с положительными спинами, число которых равно 5, и поскольку это число характеризует заполненную подполосу и, следовательно, не может изменяться вместе с половиной неполяризованных электронов $4d$ -полосы, обладающих положительными спинами. Таким образом, y возрастает вместе с увеличением c , пока значение y не станет равным 5,275, поскольку только в этом случае впервые возникают вакансии для $3d$ -электронов с отрицательными спинами. Когда число $3d$ -электронов перестает возрастать, с изменением c начинает изменяться число $4s$ -электронов. Слабая зависимость величины x от c для богатых никелем сплавов заставляет предположить незначительное уменьшение числа $4s$ -электронов с повышением содержания меди в богатых никелем сплавах, но экспериментально подобное уменьшение обнаружить очень трудно.

То обстоятельство, что богатые медью сплавы системы никель — медь сильно парамагнитны, вопреки очевидному заполнению вакансий в сплаве на $3d$ -уровнях, еще не получило полного объяснения. Оно может быть связано со статистическими флуктуациями концентрации сплава, создающими микроскопические участки в сплавах, которые все еще остаются слабо ферромагнитными.

В случае сплавов системы кобальт — медь растворимость меди в кобальте составляет всего около 9% (ат.). Еще одно осложнение создается неопределенностью состава фазы. По-видимому, в этом отношении полезнее всего сравнивать магнитное поведение сплавов одинакового кристаллографического строения, поскольку, как известно, величина магнитного момента изменяется в некоторых случаях в зависимости от решетки. Однако при температурах выше $\sim 400^\circ\text{C}$ для сплавов системы кобальт — медь с решеткой гранецентрированного куба единственной устойчивой структурой является именно эта фаза, благодаря чему для оценки намагниченности насыщения при абсолютном нуле и, следовательно, числа магнетонов нужна экстраполяция в интервале большой протяженности.

Крэнгл проделал такую экстраполяцию для кубических спла-

вов и установил, что скорость изменения числа магнетонов в зависимости от концентрации dp/dc равна 2,25. Внеся в это значение поправку на изменение общего числа $(3d + 4s)$ -электронов на атом, получим число спинов на электрон, равное 1,04, что согласуется с эквивалентным числом для сплавов системы никель — медь.

Двойные сплавы переходных элементов с решеткой гранецентрированного куба

Широкие интервалы существования твердых растворов во многих сплавах элементов первого переходного ряда и в ряде случаев их внутренние магнитные свойства были определены Вейссом и Форрером [1], а также Садроном [11]. Представленный на рис. 4 график был получен в результате преобразования

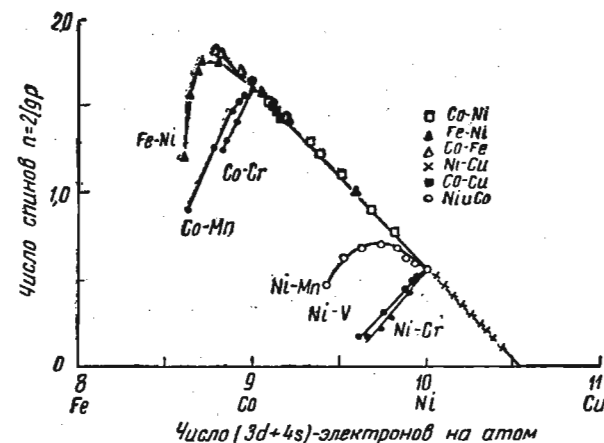


Рис. 4. Число нескомпенсированных спинов на атом в зависимости от полного числа $(3d + 4s)$ -электронов для сплавов нескольких систем с гранецентрированной кубической решеткой

данных о величине числа магнетонов p с использованием известных теперь значений g в данные о числе электронных спинов на атом по отношению $n = 2/gp$ (с учетом известного экспериментально изменения g в зависимости от концентрации, наблюдающегося в подобных случаях) и нанесения величины n в зависимости от полного числа $(3d + 4s)$ -электронов на атом. На этой диаграмме представлены и значения для сплавов систем никель — медь и кобальт — медь¹.

¹ Данные для сплавов никеля с железом заимствованы из еще неопубликованной статьи Крэнгла и Холлэма.

Замечательная особенность рис. 4 заключается в том, что данные для сплавов систем никель — медь, никель — железо, никель — кобальт, кобальт — медь и кобальт — железо в широких интервалах изменения состава укладываются точно на прямую, соединяющую точки для никеля и железа.

Отклонения от общего графика наблюдаются только тогда, когда атомный номер примеси меньше, чем у железа, или когда примесью является само железо, при большом его содержании.

Поскольку наклон прямой на рис. 4 близок к единице, заманчиво предположить, что магнитные свойства можно было бы объяснить тем, что оба элемента образуют общую $3d$ -полосу, а в зависимости от изменения средней электронной плотности при переходе от одного состава к другому изменяется лишь уровень Ферми. То, что дело должно обстоять именно так в верхней части $3d$ -полосы и для элементов с атомным номером не меньше, чем у железа, согласуется с представлением, являющимся следствием

того, что перекрытие распределений заряда $3d$ -электронов должно быть тем больше, чем больше размеры ионного остова.

В тех случаях, когда встречаются отклонения от общего графика, ионы меньших размеров, по-видимому, действуют независимо друг от друга. Поскольку их роль как будто не ограничивается простым разбавлением намагниченности матрицы сплава, они должны обладать собственными магнитными моментами, частично упорядоченными по ориентации благодаря взаимодействию с этой матрицей. Результаты нейтронографических исследований

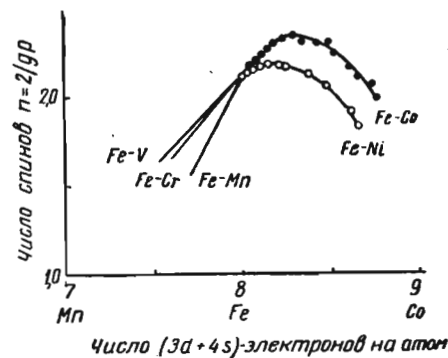


Рис. 5. Число нескомпенсированных спинов на атом в зависимости от полного числа $(3d + 4s)$ -электронов для сплавов нескольких систем с объемноцентрированной кубической решеткой

Шуллы и Уилкинсона [12] подтвердили существование в отдельных случаях локализованных характерных магнитных моментов на атомах примеси.

В некоторых из этих случаев, когда наблюдалось наиболее быстрое отклонение от общего графика, было либо подтверждено, либо предполагалось существование антиферромагнитного состояния при высоком содержании примеси. Так, антиферромагнетизм возникает в системе никель — марганец [13]; его существование в фазе с решеткой гранцентрированного куба системы никель — железо подозревают и Кондорский с Седовым [7]. Не исключено, что крутизна наклона линии как-то связана с возникновением антиферромагнитного состояния.

При аналогичной трактовке для сплавов с объемноцентрированной кубической решеткой получается график, подобный изображенному на рис. 5. Для построения этого графика были использованы экспериментальные данные Вейсса и Форрера (Fe—Co) [6], Садрона (Fe—Mn) [11], Фаллота (Fe—Cr), Олдред и Невитта (Fe—V) *. В этой решетке перекрытия для различных систем сплавов не возникают даже при легировании железа соседними с ним элементами. Таким образом, можно считать бесспорным, что в двойном сплаве атомы обоих элементов сообща образуют $3d$ -полосу, а их магнитные моменты, по-видимому, всегда действуют независимо.

Сплавы никеля и кобальта с непереходными элементами (за исключением меди)

Ряд элементов средних групп периодической системы образует с переходными элементами, особенно с никелем, сплавы замещения. При этом обычно предполагается, что эти элементы часто служат донорами электронов при образовании электронной структуры сплавов, а сами ионизируются. Изменение магнитного момента сплава в зависимости от состава позволяет судить о масштабах электронного перехода в незаполненные электронные состояния, связанные с $3d$ -полосой металла-растворителя и порождающие ферромагнетизм. Садрон [11] и Мариан [14] измерили магнитные моменты двойных сплавов никеля с алюминием, кремнием, цинком, оловом и сурьмой, а основу модели коллективизированных электронов, позволяющую объяснить экспериментальные наблюдения, разработали Стонер [15] и Мотт [16]. Во многих случаях удалось выявить приближенную зависимость между числом слабосвязанных («валентных») электронов, находящихся за пределами внутренних замкнутых оболочек в атомах примесного элемента, и начальной скоростью убывания величины магнитного момента в зависимости от состава. При этом предполагалось, что валентные электроны полностью переходят на электронные уровни, связанные с атомами никеля. Крэнгл с Мартином [17] повторно исследовали некоторые из таких сплавов с более высокой точностью измерений и на более чистых исходных материалах, расширив число легирующих элементов за счет германия, образующего с никелем твердые растворы.

На рис. 6 построен график зависимости числа магнетонов ρ от состава для различных двойных сплавов никеля с «немагнитными» элементами.

Эти данные можно проанализировать таким же способом, что и для сплавов системы никель — медь. Но в данном случае

* Имеются неопубликованные данные Крэнгла и Холлэма (Fe—Ni), приводившиеся на 91-й ежегодной конференции АИМЕ (Нью-Йорк, 1962).

3d- и 4s-полосы, вероятно, связаны только с атомами легируемого металла, так что вероятность того, что в их образовании участвуют и примесные атомы, мала. Таким образом, обозначим через x' и y' соответствующие числа (3d + 4s)-электронов с положительными и отрицательными спинами, связанными с атомами металла-растворителя в сплаве, относительное содержание примеси в котором равно c . Предполагается, что всякий примесный атом поставляет в среднем q электронов, переходящих в (3d + 4s)-полосы растворителя. Если растворителем является никель, то при $c = 0$ получаем, что $(x' + y') = 10$. В иных же случаях $(x' + y') = \{10(1 - c) + cq\}/(1 - c)$. По результатам измерения величины магнитных моментов сплавов $(x' - y') = \{(0,55 - \frac{dn}{dc} c)/(1 - c)\}$.

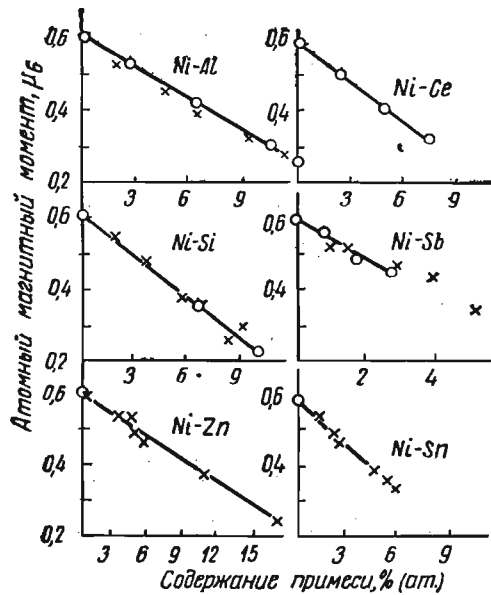


Рис. 6. Число магнетонов в зависимости от состава двойных твердых растворов алюминия, германия, кремния, сурьмы, цинка и олова в никеле [18]

не зависит от состава, что подтверждается наблюдениями для сплавов никеля с медью, которые нами уже были рассмотрены.

Таким образом, для рассматриваемых сейчас сплавов никеля мы можем записать, что

$$x' = \frac{5,275 - c/2 [10 - q + (2/q)(dp/dc)]}{(1 - c)}$$

и

$$y' = \frac{4,725 - c/2 [10 - q - (2/q)(dp/dc)]}{(1 - c)}$$

Если предположить в качестве первого приближения, что примесь отдает все свои внешние электроны, то, поскольку q равняется валентности, соответствующие числа (3d + 4s)-электронов на атом никеля с положительными и отрицательными спинами изменяются в зависимости от состава c так, как это

показано на рис. 7. Число 3d-электронов любого спинового направления никогда не может превысить пяти, причем обычно считается, что пяти всегда равно число 3d-электронов с положительным направлением спинов. Но поскольку до сих пор, по-видимому, не существует убедительных данных о существенной поляризации 4s-электронов в таких сплавах, постольку мы можем полагать, что полное число 4s-электронов (со спинами обо-

их направлений) на атом никеле составляет в чистом никеле около 0,55 и что оно иногда изменяется в зависимости от состава по формуле $2(x' - 5)$. Само собой разумеется, что изображенный на рис. 7 характер изменения зависит от значений, выбираемых нами предположительно для величины q . Если бы удалось получить экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что число 4s-электронов «проводимости» на атом никеля не зависит от состава, то обязательно следовал бы вывод о том, что в двойных сплавах никеля с алюминием, кремнием и германием в среднем удерживается приблизительно по половине электрона на атом в связанных состояниях; эти половинки не участвуют в образовании энергетических уровней, принадлежащих атомам никеля. Эти рассуждения относятся только

к сплавам с высоким содержанием магнитного элемента. Во всяком случае предельная растворимость обычно достигается при довольно малых значениях c .

Надежных измерений намагниченности насыщения для сплавов кобальта с непереходными элементами выполнено сравнительно мало. В частности, работа Фаркаша [18] по ряду систем на основе кобальта порождает сомнения в отношении ее надежности из-за грубого характера его методики внесения поправок в данные, полученные при комнатной температуре, чтобы сделать их применимыми при температуре абсолютного нуля. К тому же и фазовый состав его сплавов представляется неопределенным. Парсонс с сотрудниками [19] измерили намагниченность насыщения фазы с решеткой гранцентрированного куба в твердых растворах алюминия и кремния в кобальте (рис. 8).

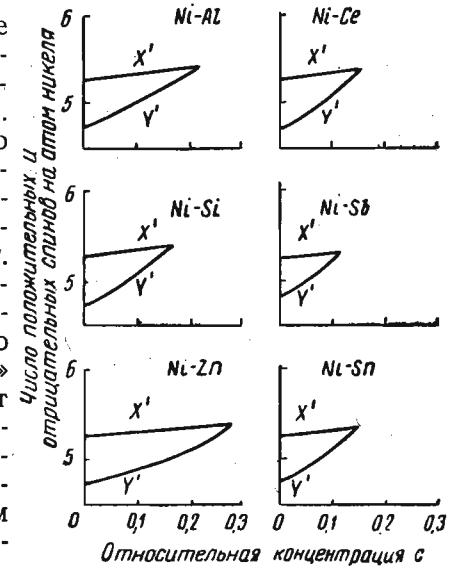


Рис. 7. Число (3d + 4s)-спинов обоих направлений (x' — положительное, y' — отрицательное) на атом никеля в зависимости от концентрации компонентов в сплавах, фигурировавших на рис. 6 [18]

Подвергнув их данные такой же обработке, как это нами уже делалось для сплавов на основе никеля, и предположив опять, что g не зависит от состава в таких сплавах, мы получили для чисел $(3d + 4s)$ -электронов обоих спиновых направлений на атом кобальта значения, представленные на рис. 9. В обоих случаях предполагалось, что число q равно полной валентности легирующей добавки. В случае сплавов системы кобальт — алюминий

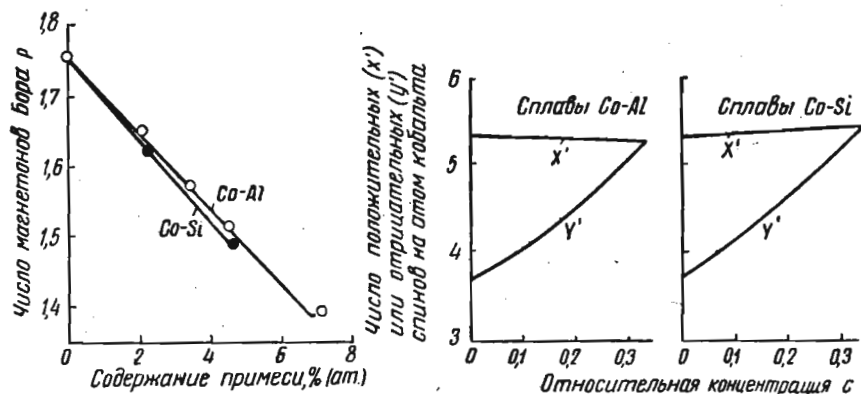


Рис. 8. Числа магнетонов для сплавов систем кобальт — кремний и кобальт — алюминий с гранцентрированной кубической решеткой [19]

Рис. 9. Числа $(3d + 4s)$ -спинов обоих направлений на атом кобальта для сплавов систем кобальт — алюминий и кобальт — кремний

число положительных $(3d + 4s)$ -спинов (и, следовательно, число $4s$ -электронов) не может не зависеть от состава, потому что это потребовало бы от атомов алюминия отдачи большего количества электронов, чем число всех его валентных электронов.

Сплавы железа с непереходными элементами

Существует сравнительно мало непереходных элементов, которые образуют в фазе с решеткой объемноцентрированного куба на основе железа твердые растворы в широком интервале состава. Те непереходные элементы, которые растворяются, действуют в магнитном отношении просто как разбавители, оставляя величину магнитного момента на атом железа неизменной. К числу таких элементов относятся алюминий, кремний и олово. Нет никаких данных, которые позволили бы установить, поставляют ли примесь электроны, число которых равно числу вакансий в $3d$ -полосе железа, вероятно, существующих для электронов обоих спиновых направлений, или же примесь вообще не дает никаких электронов для $3d$ -полосы в железе.

Двойные сплавы железа, кобальта и никеля с элементами групп палладия и платины

Двойные сплавы ферромагнитного элемента первого переходного ряда с элементами групп палладия и платины, лежащими в периодической системе ниже элементов первого переходного ряда, весьма интересны, потому что у элементов этих групп внутренние электронные уровни тоже не заполнены, создавая,

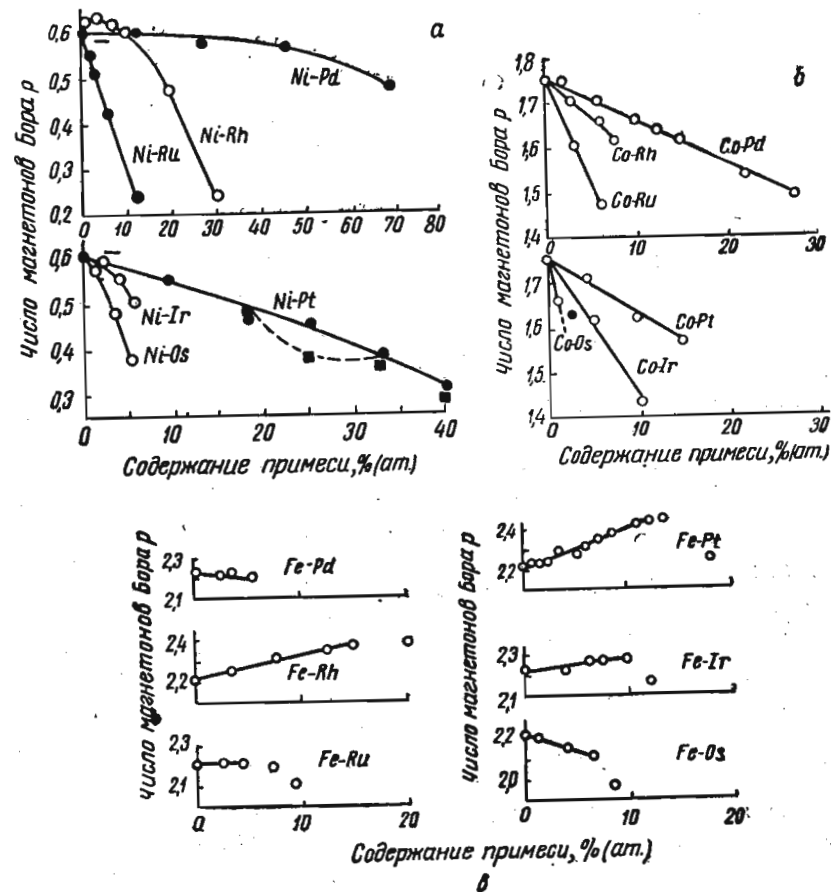


Рис. 10. Числа магнетонов для двойных сплавов с элементами групп палладия и платины [20]: а — никеля; б — кобальта (г. ц. к.); в — железа (о. ц. к.) [19]

таким образом, возможность их магнитного взаимодействия с атомами ферромагнитных элементов.

Сплавы железа с палладием, родием, рутением, платиной, иридием и осмием изучал Фаллот [20], сплавы никеля с рутени-

Подвергнув их данные такой же обработке, как это нами уже делалось для сплавов на основе никеля, и предположив опять, что g не зависит от состава в таких сплавах, мы получили для чисел $(3d + 4s)$ -электронов обоих спиновых направлений на атом кобальта значения, представленные на рис. 9. В обоих случаях предполагалось, что число q равно полной валентности легирующей добавки. В случае сплавов системы кобальт — алюминий

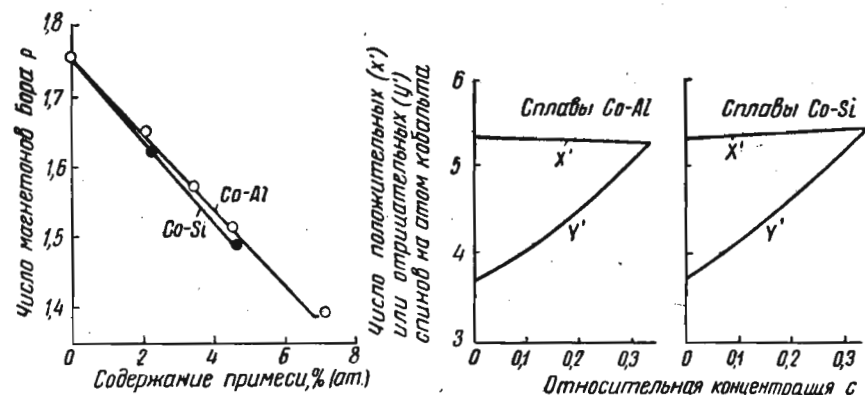


Рис. 8. Числа магнетонов для сплавов систем кобальт — кремний и кобальт — алюминий с гранцентрированной кубической решеткой [19]

Рис. 9. Числа $(3d + 4s)$ -спинов обоих направлений на атом кобальта для сплавов систем кобальт — алюминий и кобальт — кремний

число положительных $(3d + 4s)$ -спинов (и, следовательно, число $4s$ -электронов) не может не зависеть от состава, потому что это потребовало бы от атомов алюминия отдачи большего количества электронов, чем число всех его валентных электронов.

Сплавы железа с непереходными элементами

Существует сравнительно мало непереходных элементов, которые образуют в фазе с решеткой объемноцентрированного куба на основе железа твердые растворы в широком интервале состава. Те непереходные элементы, которые растворяются, действуют в магнитном отношении просто как разбавители, оставляя величину магнитного момента на атом железа неизменной. К числу таких элементов относятся алюминий, кремний и олово. Нет никаких данных, которые позволили бы установить, поставляют ли примесь электроны, число которых равно числу вакансий в $3d$ -полосе железа, вероятно, существующих для электронов обоих спиновых направлений, или же примесь вообще не дает никаких электронов для $3d$ -полосы в железе.

Двойные сплавы железа, кобальта и никеля с элементами групп палладия и платины

Двойные сплавы ферромагнитного элемента первого переходного ряда с элементами групп палладия и платины, лежащими в периодической системе ниже элементов первого переходного ряда, весьма интересны, потому что у элементов этих групп внутренние электронные уровни тоже не заполнены, создавая,

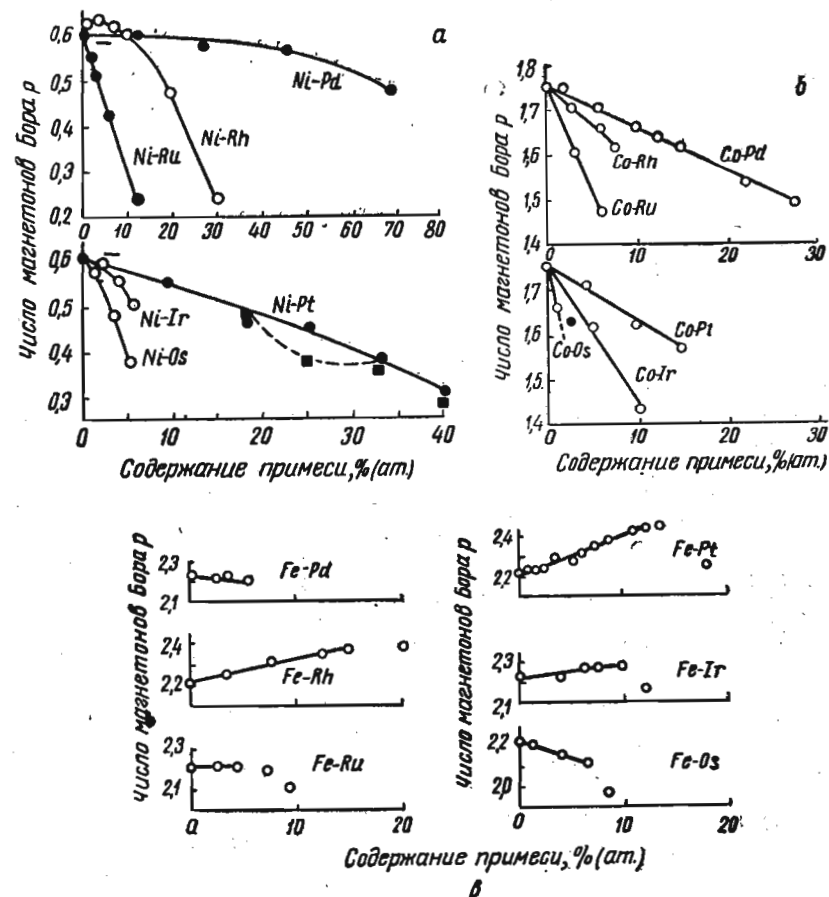


Рис. 10. Числа магнетонов для двойных сплавов с элементами групп палладия и платины [20]: а — никеля; б — кобальта (г. ц. к.); в — железа (о. ц. к.) [19]

таким образом, возможность их магнитного взаимодействия с атомами ферромагнитных элементов.

Сплавы железа с палладием, родием, рутением, платиной, иридием и осмием изучал Фаллот [20], сплавы никеля с рутени-

ем и палладием — Садрон [11], сплавы никеля с платиной — Мариан [14], сплавы никеля с родием, иридием и осмием — Крэнгл с Парсонсом [21], а сплавы кобальта с палладием, родием, рутением, платиной, иридием и осмием (в фазе с решеткой гранцентрированного куба) — тоже Крэнгл с Парсонсом [21].

Числа магнетонов для указанных систем в зависимости от состава представлены на рис. 10.

Как видно из приводимых ниже табличных данных, только в трех из 18 перечисленных выше систем магнитный момент зависит от содержания легирующей добавки таким образом, как это бывает при простом разбавлении ферромагнитного элемента без всякого магнитного взаимодействия между легируемым и легирующими элементами. Весьма интересная особенность этих данных заключается в том, что в ряде случаев производная dp/dc является положительной величиной. Это означает, что добавка немагнитной примеси к ферромагнитному растворителю сопровождается усилением намагниченности. Пока это явление не получило объяснения. Для его анализа напрашивается простой подход, заключающийся в рассмотрении наведенного на атомы примеси магнитного момента, создаваемого магнитным взаимодействием с окружающими атомами магнитного растворителя. Это должно приводить либо к более медленному убыванию магнитного момента сплава в зависимости от концентрации, чем при простом разбавлении, либо к его увеличению, если наведенный момент ориентирован параллельно магнитному моменту растворителя, либо к более быстрому, чем при простом разбавлении, убыванию магнитного момента сплава, если существует антиферромагнитная ориентировка моментов. Эта простая картина сама по себе неадекватна, потому что в ряде случаев требующаяся величина наведенного момента получается невероятно большой, тогда как в случае легирования кобальта осмием эта величина противоречит правилу запрета Паули, требуя значения, превышающего 5. Однако в большинстве случаев величина требующихся моментов имеет разумный порядок.

Хотя данные всех этих измерений заставляют предполагать возможность того, что многие из драгоценных металлов способны нести на себе магнитные моменты при их легировании ферромагнитными металлами, убедительных данных, доказывающих способность какого-нибудь из них находиться в виде чистых металлов в ферромагнитном или антиферромагнитном состоянии, не существует.

Приводим данные о скорости изменения числа магнетонов в зависимости от концентрации примеси для двойных ферромагнитных сплавов железа, никеля и кобальта с платиновыми металлами.

ВЕЛИЧИНА НАЧАЛЬНОГО ГРАДИЕНТА dp/dc

	Pd	Rh	Ru	Pt	Ir	Os	Разбавление
Ni	0	+2,0	-3,0	-0,6	-0,6	-2,0	-0,61
Co	-1,0	-1,75	-4,9	-1,3	-3,0	-9,5	-1,75
Fe	-0,5	+1,0	0	+1,9	+0,8	-1,7	-2,2

Разбавленные ферромагнитные сплавы

В последнее время ферромагнетизм был обнаружен в разбавленных твердых растворах железа в палладии с решеткой гранцентрированного куба при концентрациях вплоть до 1,25% Fe (ат.) [22]. Бозорт с сотрудниками [23] обнаружили ферромагнетизм в разбавленных растворах кобальта в палладии вплоть до 0,1% Co (ат.), а совсем недавно Крэнгл со Скоттом (еще неопубликованные данные) расширили наблюдения по ферромагнетизму в сплавах системы палладий—железо до концентрации 0,15%. Ферромагнитны и разбавленные

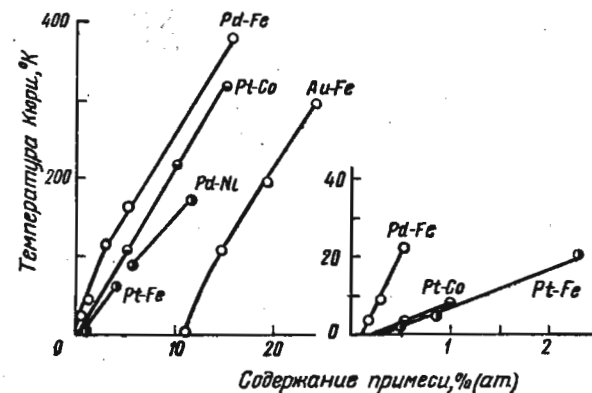


Рис. 11. Температуры Кюри для некоторых разбавленных ферромагнитных сплавов [по данным Крэнгла (Crangle J.) и Скотта (Scott W. R.), статья которых по этому вопросу находится в печати]

сплавы систем платина — железо, платина — кобальт и палладий — никель. На рис. 11 построен график зависимости точек Кюри для этих сплавов от состава. Интересная особенность двух таких систем заключается в том, что при наибольшем разбавлении магнитные атомы примеси находятся друг от друга на расстоянии, в 8—10 раз превышающем межатомное расстояние, а магнитная связь между ними все еще сохраняется. Если про-

известна оценка момента насыщения на магнитный атом примеси, то в случае наиболее разбавленных сплавов он возрастает максимально, по крайней мере, до $10 \mu_B$ на атом примеси. Столь большое число результирующих спинов, вероятно, не может локализоваться на самих атомах примеси и должно частично локализоваться на области атомов растворителя, непосредственно окружающих всякий атом примеси. Магнитное взаимодействие между растворителем и примесью поляризует в иных случаях неполяризованный растворитель, так что взаимодействие между соседними атомами растворителя (хотя и ослабевающее по мере удаления от центрального атома растворителя) приводит к дальнедействующей связи между атомами примеси. Дальнедействующей связи не наблюдается в случае сплавов систем золото — железо, иридий — железо, платина — никель, родий — железо.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weiss P., Forrer R. Ann. phys., 5, 153 (1926).
2. Meyer A. J. P., Asch G. J. Appl. Phys., 32, 330 (1961).
3. Pugh E. M., Rostoker N. Rev. Mod. Phys., 25, 151 (1953).
4. Myers H. P., Sucksmith W. Proc. Roy. Soc., 207A, 427 (1951).
5. Grangle J. Phil. Mag., 46, 499 (1955).
6. Weiss P., Forrer A. Ann. phys., 12, 279 (1929).
7. Кондорский Е. И., Седов В. Л. см. J. Appl. Phys., 31, 331 (1960).
8. Ahern S. A., Martin M. J. C., Sucksmith W. Proc. Roy. Soc., 248A, 145 (1958).
9. Meyer A. J. P. Compt. rend., 235, 1382 (1952).
10. Standley K. J., Reich K. H. Proc. Phys. Soc., 68, 713 (1955).
11. Sadron C. Ann. phys., 17, 371 (1932).
12. Shull C. G., Wilkinson M. K. Phys. Rev., 97, 304 (1955).
13. Kasper J. S., Kouvel J. S. J. Phys. Chem. Solids, 11, 231 (1959).
14. Marian V. Ann. phys., 7, 459 (1937).
15. Stoner E. C. Phil. Mag., 15, 1018 (1933).
16. Mott N. F. Proc. Phys. Soc., 47, 571 (1935).
17. Grangle J., Martin M. J. C. Phil. Mag., 4, 1006 (1959).
18. Farcas T. Ann. phys., 8, 146 (1937).
19. Parsons D., Sucksmith W., Thompson J. E. Phil. Mag., 3, 1174 (1958).
20. Fallot M. Ann. phys., 10, 291 (1938).
21. Grangle J., Parsons D. Proc. Roy. Soc., 255A, 509 (1960).
22. Crangle J. Phil. Mag., 5, 335 (1960).
23. Bozorth R. M., Wolff P. A., Davis D. D., Compton V. B., Wernick J. H. Phys. Rev., 122, 1157 (1961).

Магнитная электронная конфигурация в железе¹

К. ШУЛЛ

(C. G. SHULL)

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass

Введение

Приблизительно два года назад мы с докт. Ф. П. Риччи приступили к осуществлению программы исследований, предназначенных для определения амплитуд магнитного рассеяния медленных нейтронов атомами железа. Вслед за ними начал свои обстоятельные исследования и докт. И. Ямада. Для этих исследований была выбрана методика поляризованных нейтронов, позволяющая точно определять амплитуды вплоть до рассеяния на большие углы. Данные о величине амплитуды магнитного рассеяния позволяют определять пространственное распределение магнитных электронов, увязав его со вкладками спиновых и орбитальных моментов групп $3d$ - и прочих электронов в намагниченность. Кроме того, амплитуду можно разложить в ряд Фурье, что непосредственно дает распределение намагниченности во всем объеме элементарной ячейки.

Прежние измерения амплитуд магнитного рассеяния, связанные с пятью отражениями от решетки железа, были проведены Натансом с сотрудниками [1]. И хотя их данные были скудны, они позволили Вейсу и Фримену [2] сделать вывод о том, что для конфигурации $3d$ -электронов существует незначительное отклонение от сферической симметрии больше в сторону конфигурации E_g , чем в сторону T_{2g} . В поле, существующем вокруг атома железа в кубической решетке, заряд d -электронов распределяется в виде наборов двух конфигураций: E_g с концентрацией вдоль ребер куба $[100]$ и T_{2g} с концентрацией вдоль диагоналей куба $[111]$.

Экспериментальные результаты

Изучались все отражения от кристаллов чистого железа вплоть до отражения (622) , соответствующие максимальной величине $\sin \theta / \lambda$, равной $1,157 \text{ \AA}^{-1}$. Для всех отражений определяли

¹ Теории рассеяния медленных нейтронов посвящен обзор Ю. А. Изюмова. УФН, 80, 41, 1963. Прим. ред.

абсолютную величину амплитуды магнитного рассеяния по методике поляризованного пучка и ее преобразовывали в магнитный формфактор путем нормализации по отношению к амплитуде рассеяния на нулевой угол, вычисленной по намагниченности железа. На рис. 1 нанесены значения формфактора для 26 отражений, изучавшиеся с учетом величины экспериментальных значений (1) и точности отдельных определений. Для сопоставления на рис. 1 указан и формфактор сферического атома, вычисленный Уотсоном и Фрименом [3] для плотности магнитного спина, даваемой теорией для двух конфигураций $3d^8$ (кривая 2) и $3d^6 4s^2$ (кривая 3). Расчеты проводили по методу Хартри-Фока для свободного атома с точным учетом обменной поляризации.

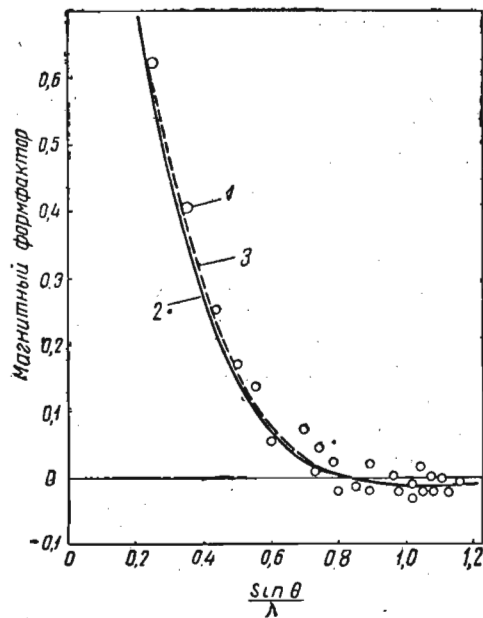


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных точек с вычисленными кривыми для магнитного формфактора железа. Вычисленные кривые отвечают сферически симметричной спиновой плотности $3d$ -электронов свободных атомов

которых величина угла рассеяния для каждой пары сохранялась постоянной. Подобные спаренные отражения представляют интерес, потому что заметно отличающиеся формфакторы свидетельствуют непосредственно о чувствительности этой характеристики к направлению, т. е. о том, что плотность магнитных электронов не обладает сферической симметрией по отношению к ядру.

На рис. 1 это видно из того, что экспериментальные точки не ложатся на кривую, вычисленную для атома со сферической симметрией. Они отклоняются от обеих кривых на величину, в 10 раз превышающую экспериментальную погрешность в зависимости от направления кристалла, выбранного в качестве типичного для данного отражения.

Как видно из рис. 1, в диапазон экспериментальных данных попадает целый ряд отражений с отрицательным формфактором, знак которых определяли непосредственно по интенсивности поляризованных пучков. В число экспериментальных точек включены и пять пар отражений, при наличии

которых величина угла рассеяния для каждой пары сохранялась постоянной. Подобные спаренные отражения представляют интерес, потому что заметно отличающиеся формфакторы свидетельствуют непосредственно о чувствительности этой характеристики к направлению, т. е. о том, что плотность магнитных электронов не обладает сферической симметрией по отношению к ядру.

Анализ данных по магнитному формфактору

При тщательном сопоставлении экспериментальных и расчетных значений формфактора необходимо учесть рассеяние, обусловленное орбитальным моментом $3d$ -оболочки, наряду с возможными вкладами и от других электронных оболочек. Намагниченность, создаваемая $3d$ -электронами, должна содержать как вклад от спинов с замороженным моментом, так и вклад от спинов с незамороженным моментом. Их отношение можно вычислить из экспериментально определенной величины магнитомеханического отношения, равного 1,93. Уотсон с Фрименом [3] вычислили поляризацию внутренних оболочек (ионного остова), которой тоже нужно воспользоваться при таком сопоставлении. Общий формфактор надлежит, таким образом, записать в следующем виде:

$$f = 0,943 f_{\text{зам. спин}} + 0,057 f_{\text{незам}} + f_{\text{ост}},$$

где

$$f_{\text{незам}} = \frac{3}{5} f_{3d\text{-орб}} + \frac{2}{5} f_{\text{незам. } 3d\text{-спин}},$$

и

$$f_{\text{зам. спин}} = \xi \langle j_0 \rangle + \xi \left(\frac{5}{2} \gamma - 1 \right) A_{hkl} \langle j_4 \rangle + (1 - \xi) f_{4s\text{-спин}}.$$

В этой формулировке необходимо было ввести поправку на вклад в величину формфактора, даваемый $4s$ -электронами проводимости в виде параметра ξ . При таком определении этого параметра намагниченность от $4s$ -электронов M_{4s} выражается через полную намагниченность M_t посредством соотношения

$$M_{4s}/M_t = 0,943 (1 - \xi).$$

Выше был введен и второй параметр γ , определяющий симметричность населенности $3d$ -электронов с замороженным моментом. Здесь γ характеризует ту долю $3d$ -электронов, которая обладает симметрией E_g . Члены $\langle j_0 \rangle$ и $\langle j_4 \rangle$ представляют собой интегралы функции Бесселя для радиальных волновых функций, а A_{hkl} — ориентационный фактор, введенный Вейссом и Фрименом [2]. Член $\langle j_0 \rangle$ характеризует атомный формфактор в случае сферической симметрии, а ориентационное возмущение учитывается членом, содержащим $\langle j_4 \rangle$.

Определить величину параметра асимметрии γ удалось путем обстоятельного анализа разности формфакторов по сравнению с формфактором для случаев сферически симметричного распределения спиновой плотности, как это иллюстрируется на рис. 1. Вообще говоря, для оценочного определения величины γ можно воспользоваться любым отражением, если надлежащим образом учесть погрешность, изменяющуюся в широких пределах. Средневзвешенное значение для всех отражений составляет

$$\gamma = 0,53 \pm 0,01.$$

Таким образом, 53% намагниченности, создаваемой 3d-электронами с замороженным моментом, приходится на долю электронов с симметрией E_g , а остальные 47% падают на долю электронов с симметрией T_{2g} . В случае сферической симметрии распределения спиновой плотности соответствующие цифры равны 40 и 60%. Надо отметить, что величина γ почти не зависит от вида волновой функции, выбранной для описания распределения спинов.

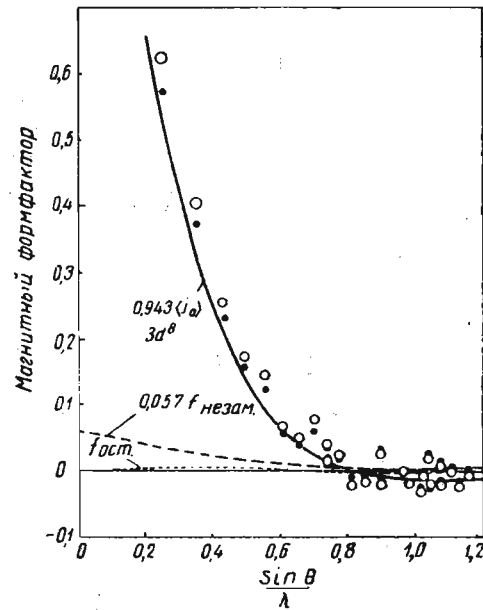


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных точек с теоретическими кривыми для магнитного формфактора железа, вычисленными с учетом орбитального момента, поляризации остова и асимметрии спинового рассеяния. При вычислениях был выбран параметр $\gamma = 0,53$:

○ — экспериментальные точки; ● — вычисленный полный вклад 3d-электронов ($\xi = 1,00$)

как в области отрицательного формфактора справедлива обратная картина. Это расхождение предположительно обусловлено влиянием 4s-электронов, если Уотсон с Фрименом правильно вычислили вклад 3d-электронов. Распределение спиновой плотности для 4s-электронов определяли Вуд с Праттом [4] и Уотсон с Фрименом [3]. Значения формфактора, вычисленные для этих двух случаев распределения, показали, что величина f_{4s} в исследованном диапазоне не должна превышать 0,01, тогда как расхождение данных на рис. 2 получается гораздо больше. Однако это расхождение можно устранить, если предположить, что ξ должна быть больше единицы; это означает, что 4s-электроны

создают отрицательную намагниченность. Именно такой случай и иллюстрируется на рис. 3, где предполагается, что $\xi = 1,10$ и что вклад 4s-электронов составляет $-0,21 \mu_B$, т. е. что полная намагниченность 3d-оболочки равна $+2,39 \mu_B$. Надо подчеркнуть,

Из экспериментальных данных по формфактору можно узнать величину и второго параметра ξ . На рис. 2 экспериментальные данные сопоставляются с теоретическими кривыми, вычисленными с учетом полного вклада 3d-электронов и остова в случае $\xi = 1,00$, т. е. в предположении нулевой намагниченности оболочки 4s-электронов. Как видно из графика, в области положительных значений формфактора экспериментальные точки регулярно превышают теоретические значения, тогда

создают отрицательную намагниченность. Именно такой случай и иллюстрируется на рис. 3, где предполагается, что $\xi = 1,10$ и что вклад 4s-электронов составляет $-0,21 \mu_B$, т. е. что полная намагниченность 3d-оболочки равна $+2,39 \mu_B$. Надо подчеркнуть,

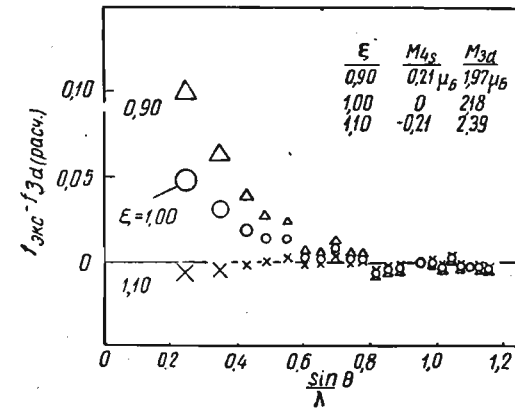


Рис. 3. Дополнительный формфактор как функция параметра 4s-намагниченности ξ

что подобное распределение намагниченности получается в предположении справедливости волновых функций изолированного атома по Уотсону — Фримену.

Температурная зависимость асимметрии 3d-оболочки

Выявленный для ориентационной конфигурации 3d-электронов с замороженным моментом состав из 53% E_g и 47% T_{2g} дает основания полагать, что доли этих двух функций могут изменяться в зависимости от температуры. Чтобы проверить это предположение, мы проанализировали изменение величины амплитуды магнитного рассеяния для двух отражений (400) и (433), особенно чувствительных к изменению величины параметра γ , в температурном интервале от 78 до 830° К. Выбор именно этих двух отражений диктовался не только их особой чувствительностью к ориентационной конфигурации, но и тем, что для них амплитуды изменяются в зависимости от конфигурации в противоположных направлениях. На рис. 4 иллюстрируются данные, характеризующие температурную зависимость амплитуды магнитного рассеяния в случае отражения (400) для чистой и смешанной конфигураций. Из рис. 5 видно, что температурная зависимость для обоих отражений весьма незначительна. В частности, надо отметить, что тенденции к тому, чтобы

атомная конфигурация приобретала большую сферическую симметрию, не наблюдается ни при низких температурах, ни при температурах, близких к точке Кюри.

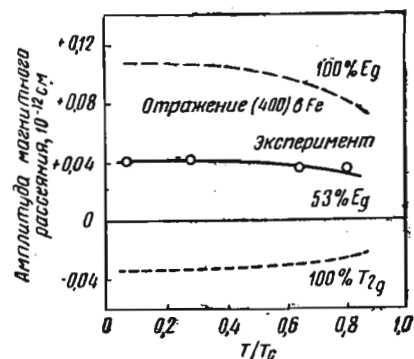
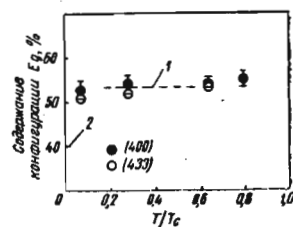


Рис. 4. Температурная зависимость амплитуды магнитного рассеяния для плоскости (400) по сравнению с расчетными данными в случае чистой и смешанной конфигураций

Рис. 5. Температурная зависимость параметра асимметрии конфигурации γ , определенного на основе данных для интенсивности отражений от плоскостей (400) и (433):
1 — среднее для всех отражений при 20° С;
2 — сферическая симметрия



Фурье-анализ экспериментальных данных

Экспериментальные данные можно проанализировать, разложив их в ряд Фурье, характеризующий плотность магнитных спинов, т. е. интенсивность намагниченности, по всему объему элементарной ячейки без вычисления волновых функций. Поскольку предметом исследования были все отражения в пределах изменения величины $\sin \theta/\lambda$ до максимального значения $1,157 \text{ \AA}^{-1}$, возможно трехмерное преобразование экспериментальных данных. Следуя обычной кристаллографической трактовке, получаем

$$\rho(xyz) = (1/V) \sum \sum \sum F_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz),$$

где $\rho(xyz)$ — плотность магнитных спинов или интенсивность намагниченности (выражаемая абсолютным числом магнетонов Бора в объеме Å^3 или гауссами); V — объем элементарной ячейки, а F_{hkl} — магнитный структурный фактор элементарной ячейки кристаллической решетки, равный в нашем случае точно удвоенной амплитуде магнитного рассеяния для всякого отражения. Суммирование ряда Фурье было выполнено в вычислительном центре Массачусетского технологического института

на машине ИБМ-709, а трехмерное распределение плотности магнитных спинов в объеме элементарной ячейки определялось через интервалы $1/60$ длины ребра куба этой ячейки.

На рис. 6, а воспроизводится часть трехмерного отображения для базисной плоскости (100) элементарной ячейки, а на рис. 6, б — его часть для диагональной плоскости (110), в которой располагаются два атома элементарной ячейки. Из рис. 6, а видно, что контурные линии одинаковой спиновой плотности вокруг ядра не имеют вида окружности (как это должно было бы быть в случае атома со сферической симметрией) и сжаты в направлении $[110]$ больше, чем в направлении $[100]$ на рис. 6, б.

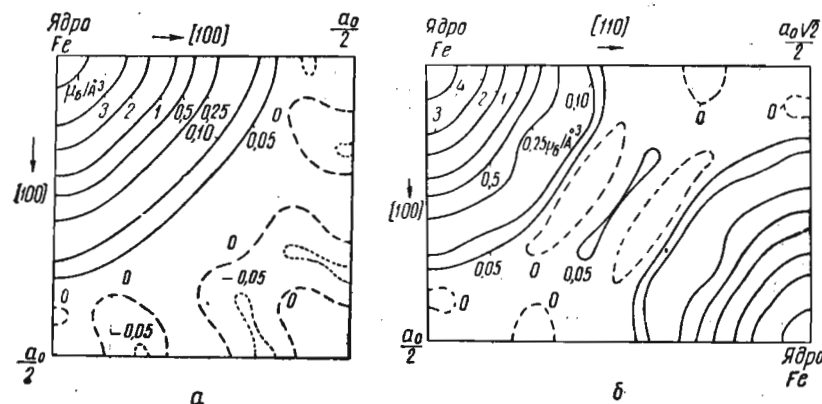


Рис. 6. Распределение плотности магнитных спинов:
а — по грани (100) куба элементарной ячейки железа. Цифры характеризуют спиновую плотность в абсолютных величинах (в магнетонах Бора на объем Å^3);
б — в диагональной плоскости (110) элементарной ячейки железа

На этом разрезе показаны два ближайших соседних атома железа. Важно отметить очень малую плотность посередине между этими атомами. Это заставляет предполагать еще большее сжатие в направлении пространственной диагонали $[111]$, т. е. в направлении к ближайшему соседнему атому. Дополнительно это положение иллюстрируется на рис. 7, где распределение намагниченности по трем главным направлениям дается в функции расстояния от ядра. Следует сопоставить концентрацию вдоль ребер куба с концентрацией вдоль диагонального направления $[111]$.

Ориентационные эффекты выявляются даже еще отчетливее при эквивалентном отображении, иллюстрируемом на рис. 8, а и б, где указана избыточная плотность магнитных спинов по сравнению с тем, что должно быть при сферической симметрии. Эти диаграммы были составлены в результате нанесения разности между экспериментальными значениями F_{hkl} и соответствующими теоретическими значениями, вычисленными для сферической симметрии. На этих графиках избыточная плотность

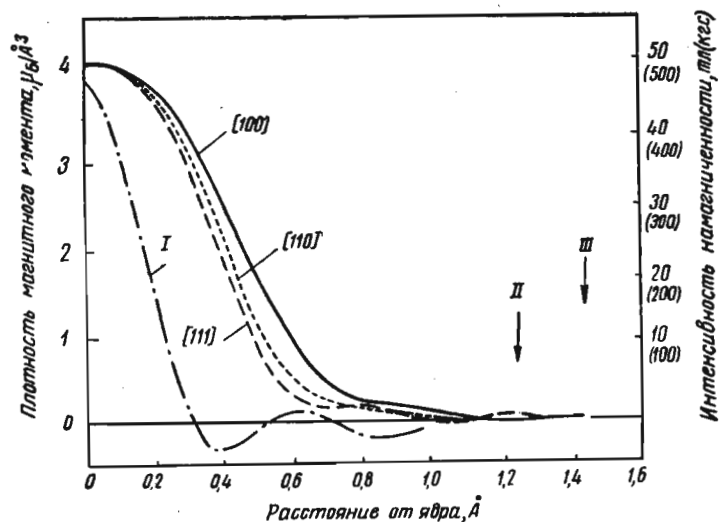


Рис. 7. Изменение магнитной спиновой плотности в зависимости от расстояния от ядра железа в главных кристаллографических направлениях:

I — функция разложения; II — среднее расстояние до ближайших соседних атомов; III — среднее расстояние до вторых ближайших соседних атомов

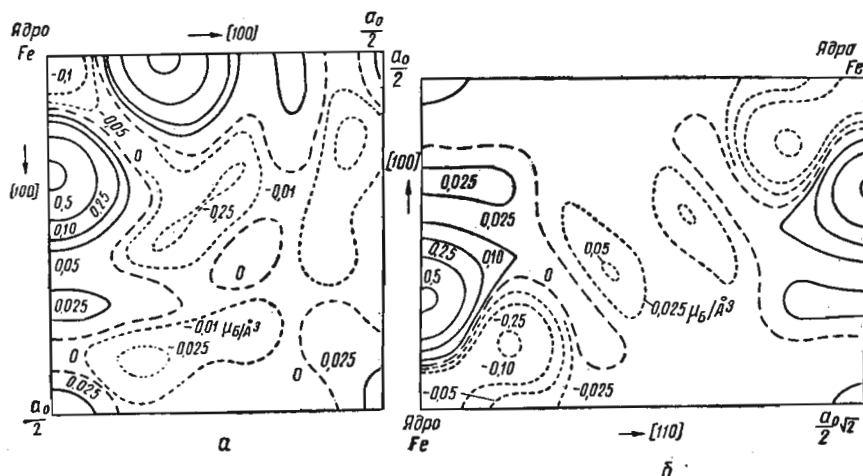


Рис. 8. Избыточная плотность по сравнению с плотностью в случае сферической симметрии:

a — на грани куба по данным преобразования Фурье для разности $F_{\text{эк}} - F_{\text{сфер.выч}}$ (избыточная плотность выявляется вдоль ребер куба, тогда как в диагональном направлении существует недостаточная плотность); б — в диагональной плоскости (110) (видна недостаточная плотность вдоль линии, соединяющей два ближайших соседних атома и избыточная плотность вдоль ребра куба)

имеет вид «холмистой» местности вдоль осей [100], тогда как недостающая плотность показана по направлениям диагоналей граней и куба.

Надо отметить, что эти контурные карты характеризуют распределение плотности, получающееся при преобразовании в виде конечного ряда, поскольку существующие экспериментальные данные ограничивались определенным максимумом величины $\sin \theta/\lambda$. Предельная функция разложения была определена посредством машинного вычисления и теоретического анализа в том виде, в каком она воспроизводится на рис. 7. Эта функция дает дифракционное уширение для любого сегмента плотности с учетом ограниченности данных. Оптическим эквивалентом этого явления надо считать эффект, порождаемый конечными размерами смотрового окна. Недостаточность разрешающей способности проявляется заметнее всего на малом расстоянии от ядра, где существует значительный градиент спиновой плотности. Если преобразование распространить на экспериментальные данные за пределы максимальной величины $\sin \theta/\lambda$, равной $1,157 \text{ \AA}^{-1}$, то больше всего это должно сказаться в интервале расстояния $0,2-0,3 \text{ \AA}$ от ядра. На этом участке плотность уменьшается, а картина распределения приобретает все большее сходство с волновой функцией для $3d$ -электронов, предсказываемой теорией. Особый интерес на этих участках имеет очень малая плотность посередине между ближайшими соседними атомами.

Атомы железа в Fe_3Al

Последние исследования по магнитной электронной конфигурации атомов железа в Fe_3Al , проведенные Пикартом и Натансом [5], позволяют провести интересное сопоставление с приведенными выше результатами для чистого железа. В упорядоченном состоянии этот сплав образован атомами железа двух разновидностей, а именно Fe-I и Fe-II. Атомы Fe-I окружены со всех сторон атомами Fe-II в той же самой пространственной конфигурации, как и в чистом железе, тогда как атомы Fe-II окружены наполовину атомами Fe-I и наполовину атомами Al. Пикарт и Натанс исследовали упорядоченный сплав по той же самой методике поляризованного нейтронного пучка, что и в нашем исследовании. Они определили точные значения магнитных структурных амплитуд для многих отражений при рассеянии на большие углы. По их наблюдениям, атомы Fe-I обладают магнитным моментом $2,18 \mu_B$ (почти таким же, как в чистом железе), тогда как атомы Fe-II имеют момент меньшей величины, равный $1,50 \mu_B$. Более того, в результате сопоставления ориентационного изменения структурных амплитуд с данными для сферической симметрии авторам работы [5] удалось показать,

что атомам Fe-I присуща смешанная конфигурация, состоящая из 60% E_g и 40% T_{2g} , тогда как атомы Fe-II представляют собой смесь из 48% E_g и 52% T_{2g} . Разная магнитная симметрия для двух разновидностей атомов железа наглядно иллюстрируется на рис. 9 в виде проекции отображения Фурье на плоскость (110), дающей избыточную плотность рассеяния по сравнению с плотностью, вычисленной для атомов со сферической симметрией.

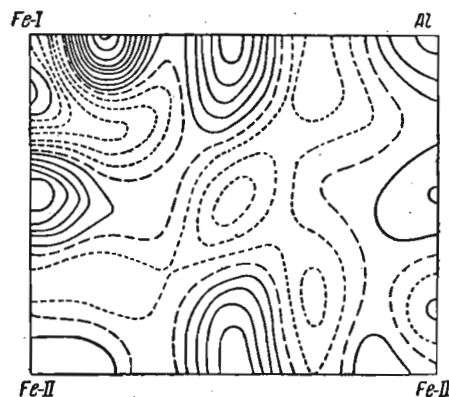


Рис. 9. Проекция избыточной плотности рассеяния по сравнению с плотностью в случае сферической симметрии в плоскости (110) Fe_3Al

Эта разница оказывается наибольшей около атомов железа обеих разновидностей, причем обстоятельный анализ экспериментальных данных позволяет сделать такие же выводы относительно конфигураций, которые были нами уже изложены в настоящей статье.

Таким образом, атом железа Fe-I, окруженный другими атомами железа, по-видимому, имеет почти такую же конфигурацию, как и в чистом железе, хотя окружающие его атомы железа Fe-II обладают видоизмененной конфигурацией. Вместе с тем замещение окружающих атомов железа атомами алюминия приводит к значительному изменению атомной конфигурации центрального атома железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nathans R., Shull C. G., Shirane G., Andresen A. J. Phys. Chem. Solids, 10, 138 (1959).
2. Weiss R. J., Freeman A. J. J. Phys. Chem. Solids, 10, 147 (1959).
3. Уотсон Р. Е., Фримен А. Дж. Теория ферромагнетизма металлов и сплавов. Изд. иностр. лит. (1963), стр. 477.
4. Wood J. H., Pratt G. W. Phys. Rev., 107, 995 (1957).
5. Pickart S. J., Nathans R. Phys. Rev., 123, 1163 (1961).

Проблема переходных металлов У. ЮМ-РОЗЕРИ

(W. HUME—ROTHERY)

O. B. E., F. R. S., The University, Sheffield, England

Введение

Переходные металлы важны и в промышленном отношении, и с точки зрения научных основ металлургии. В последнем отношении переходные металлы создают действительную трудность. Здесь излагается точка зрения, предполагающая, что в настоящее время не существует теории, которая давала бы количественные результаты и что математики не могут оказать металлургам большой помощи в количественном отношении, несмотря на большие масштабы проводящейся в данном направлении работы. Сначала в статье будут рассмотрены некоторые элементарные положения, которые были в большей части изложены в других работах, но их необходимо еще раз подчеркнуть.

Некоторые общие принципы

В переходных металлах электронная группа 8 (s^2p^6) расширяется в группу 18 ($s^2p^6d^{10}$). Как известно, в свободных атомах с переходом, скажем, от калия к меди изменение электронных уровней осуществляется в порядке от $4p, 3d, 4s$ к $4p, 4s, 3d$, так что уровень $3d$ смещается вниз по направлению к уровню $4s$. Такая же картина наблюдается и в последующих периодах. Вместе с тем при перемещении вдоль периода уровень $4p$ непрерывно приближается к уровню $4s$.

Так как электронные состояния в металлах определяются электронными состояниями свободных атомов, подобную же общую тенденцию надо ожидать и в твердых металлах. Таким образом, должно возникнуть такое положение, когда уровни ns и $(n-1)d$ будут обладать почти одинаковой энергией, благодаря чему создаются наиболее благоприятные условия для sd -гибридизации. К концу переходных рядов d -уровни начинают опускаться, ухудшая возможности гибридации. Тенденция же к sp -гибридации при перемещении вдоль всякого горизонтального ряда должна усиливаться.

Прочность связи и физические свойства

Надо полагать, что гибридизация типов sd и spd должна создавать прочную связь, достигающую максимальной величины где-то посередине периода. Возникает первый вопрос: где же именно?

«Прочность связи» довольно расплывчатое понятие. Такие свойства, как теплота сублимации, предполагающая удаление атомов на большое расстояние, необходимо различать от свойств иного порядка, связанных с незначительным смещением атомов в пределах диапазона упругости. Равным же образом, если за критерий прочности связи выбрать температуру плавления, то при этом нельзя забывать, что подобный выбор предполагает относительную устойчивость обеих фаз — жидкой и твердой.

Но как ни измерять прочность связи, общепризнано, что во втором и третьем больших периодах она усиливается с ростом номера группы до подгруппы VIA, остается значительной для подгрупп VIIA и VIIIA, убывая затем при переходе от рутения к родию и палладию или от осмия к иридию и платине.

Наоборот, в первом большом периоде прочность связи усиливается с переходом от подгруппы IA только до подгруппы VA, а затем изменяется случайным образом. У марганца эта связь аномально слаба, а при переходе от железа к кобальту и затем к никелю она изменяется сравнительно мало.

Об этой разнице между первым большим периодом и последующими большими периодами забывать нельзя, а многие теории ее игнорируют. Особенно это относится к школе Полинга, наделяющей все элементы от подгруппы VIA до подгруппы VIIIA во всех трех больших периодах постоянной валентностью 5,78 (в последних вариантах валентностью 6).

Начальные переходные металлы

Принято считать, что в подгруппах IA—VA (первый большой период) и IA—VIA (второй и третий большие периоды) все электроны принимают участие в металлической связи, находясь в гибридизованных spd -состояниях. В тех рамках, в которых справедливы одноэлектронные теории, этот вывод был подтвержден весьма обстоятельными расчетами Альтмана для циркония (его статья находится в печати)¹.

Для этих начальных элементов, если исключить из их числа щелочные металлы, различные приближенные расчеты на основе теорий коллективизированных электронов с использованием блоховских функций носят слишком приближенный характер, чтобы

иметь какой-то реальный физический смысл или быть в каком-то отношении полезными металлургу. Но и эти теории более совершенны по сравнению с трактовкой Полинга, позволяя что-то вычислять на основе первых начал даже из подобных весьма грубых моделей. Метод Полинга предполагает использование функций Гайтлера — Лондона — Гейзенберга, которые нельзя вычислить даже приближенно, так что он в действительности едва ли говорит что-либо выходящее за рамки того, что в металлической связи участвует 1, 2, 3... электрона на атом. Анализ величины межатомного расстояния и т. п. — интересное занятие, но подобная умозрительная трактовка еще не представляет собой настоящей теории.

Здесь уместно подчеркнуть один момент, каковым является изменение числа электронов в единичном объеме при движении вдоль периода. Так, в случае рубидия один внешний электрон приходится на объем 92 \AA^3 , а для молибдена такой объем равен всего $2,6 \text{ \AA}^3$. Концентрация внешних электронов в молибдене в 35 раз превышает эту концентрацию в рубидии. При столь высоких значениях плотности электроны должны взаимодействовать друг с другом, так что справедливость одноэлектронных теорий становится все более спорной¹. Эти теории предполагают, что всякий электрон движется в поле, образуемом из следующих составляющих: 1) поля ядра; 2) поля электронов внутреннего остова, или иона; 3) сглаженного и обладающего сферической симметрией поля, создаваемого всеми внешними электронами, кроме рассматриваемого нами электрона. Однако взаимное влияние внешних электронов пренебрегается. С первого взгляда может показаться, что одноэлектронный подход является совершенно неоправданным, в связи с чем этот способ неоднократно подвергался критике. Но, как показали последние работы, для элементов малой валентности он дает гораздо более надежное приближение, чем это можно было думать. Из расчетов на основе одноэлектронной модели самыми обстоятельными были расчеты Альтмана, который воспользовался применительно к структурам с плотноупакованной гексагональной решеткой методом ячеек, преодолев трудности по удовлетворению граничных условий. Ему удалось рассмотреть шесть точек симметрии в зоне Бриллюэна и волновые числа в шести направлениях. Этот метод позволяет получать результаты на счетно-решающем устройстве автоматически и пригоден для всякого металла, если известны его периоды решетки и если можно вычислить его потенциальное поле. Он дает достаточно сведений для вычисления кривой $N(E)$ и определения поверхности Ферми. Этим методом с большим успехом воспользовались для вычислений по электронной структуре цир-

¹ Это утверждение не вполне правильно. Увеличение плотности в вырожденной системе взаимодействующих ферми-частиц приводит к эффективному уменьшению роли взаимодействия. Прим. ред.

¹ См. также Altmann S. L., Bradley C. J. Phys. Letters, 1 (8), 336, 1962. Прим. ред.

кония, причем результаты вычислений дали весьма анизотропные функции.

Однако для таких металлов, как молибден, одноэлектронный метод встречает сильные возражения. Кое-кто вообще полностью отвергает даваемые одноэлектронной моделью в таких случаях результаты, а кое-кто доказывает, что подобно тому, как теории свободных электронов дают результаты, которые содержатся в зонных теориях, так и одноэлектронные теории частично помогают раскрытию всей картины. Но все это носит весьма умозрительный характер¹.

При переходе от одного начального переходного металла к другому вдоль каждого периода их атомные диаметры и электроннохимические характеристики быстро изменяются, так что определить их валентность или какую-то взаимосвязь с групповым числом в химии их сплавов обычно не удастся. Однако часто встречаются такие фазы, как фазы Лавеса и фазы со структурой типа Cu_3Au , в которых атомы одного вида являются обособленными.

Крайние переходные металлы

Рассмотрим, как обстоит дело к концу переходных рядов. Известна первая точка зрения Полинга, гласящая, что некоторые d -электроны становятся атомными. Нам нужно обсудить сравнительные достоинства первоначальной схемы Полинга, предполагающей наличие 2,44 атомных d -орбит, 2,56 d -орбит связи, доступных гибридизации, и 5,78 электронов связи. В своем последнем варианте, выдвинутом им в поисках объяснения ферромагнетизма, предполагается наличие шести электронов. Первоначальная схема, как утверждает автор, якобы подтверждается многими обстоятельными исследованиями на сплавах с воображаемым наличием в них 2,44 атомных d -орбит.

Как уже отмечалось, факты не укладываются ни в ту, ни в другую схему, если предположить постоянную валентность всех элементов, находящихся в интервале от группы VI до подгруппы VIIIС. Но это еще необязательно означает ошибочность представления об атомных d -орбитах. Существуют видоизмененные схемы, например у Юм-Розери, Ирвинга и Уильямса [1], в которых идея об атомных d -орбитах сохраняется, а число электронов связи выводится на основе химических свойств эле-

¹ Следует отметить, что в последние годы благодаря использованию методов квантовой теории поля были достигнуты большие успехи в изучении систем взаимодействующих частиц. Так, было установлено, что в металлах оказываются справедливыми в известных пределах представления об электронах как о не взаимодействующих квазичастицах (см., например, В. Л. Бонч-Бруевич и С. В. Тябликов. Метод функций Грина в статистической механике. Физматгиз, 1961; А. А. Абрикосов и др. Методы квантовой теории поля в статистической механике. Физматгиз, 1962; Д. А. Киржниц. Полевые методы теории многих частиц. Госатомиздат, 1963). *Прим. ред.*

ментов. Это число, оказывается, изменяется сообразно превалирующей валентности элементов, поскольку валентность представляется таким мерилем числа приходящихся на всякий атом электронов, которое претерпевает изменение, достаточное, чтобы сказаться при образовании химической комбинации, причем это число электронов должно быть связано с числом других электронов, возмущение которых должно быть достаточным для того, чтобы они приняли участие в образовании металлической связи. В табл. I сопоставляются температуры плавления некоторых элементов.

Таблица 1
ПРОТИВОРЕЧИВОСТЬ ТЕНДЕНЦИЙ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ

Элемент	Температура плавления °С	Элемент	Температура плавления °С	Элемент	Температура плавления °С
K	63,5	Mo	2610	Os	2700
Rb	39	W	3410	Ni	1453
Cs	30	Fe	1536	Pd	1552
Cr	1875	Ru	2500	Pt	1769

Снижению температуры плавления при переходе от калия к рубидию и затем к цезию противостоит заметное ее повышение при переходе от хрома к вольфраму, от железа к осмию и от никеля к платине. Такой же вывод напрашивается при сравнении сжимаемости и прочих физических свойств, предполагающий подобное же усиление связи при переходе от хрома к вольфраму и т. д., что находится в полном согласии с ростом превалирующей валентности в химии этих элементов.

Возможна и иная трактовка, заключающаяся в том, чтобы объединить эти два отправных представления, сохранив атомные d -орбиты вместе с электронами связи, характеризуемыми блоховскими функциями и приводящими к образованию поверхности Ферми.

Возможно также, что атомные d -электроны отличаются от d -электронов связи не столь значительно, чтобы исключить возможность постепенного перехода одних в другие. Как показывают проведенные недавно Вудом [2] одноэлектронные расчеты для α -железа, это вполне вероятно. Его неполные расчеты ограничились лишь определенными направлениями в ячейке Вигнера — Зейтца, но они показали, что в направлениях [111] d -электроны с большой энергией локализованы вокруг атомов металла гораздо сильнее, чем в свободных атомах, тогда как для d -электронов малой энергии характерны размытые волновые функции, допускающие взаимное перекрытие и образование связи.

Было бы весьма целесообразно провести подобные расчеты с большей обстоятельностью.

Для крайних переходных элементов характерен определенный порядок чередования кристаллических структур во втором и третьем больших периодах, иллюстрируемый данными табл. 2.

Таблица 2
ПОРЯДОК ЧЕРЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

IV о. ц. к. п. у. г.	V о. ц. к.	VI о. ц. к.	VII п. у. г.	VIIIA п. у. г.	VIIIB г. ц. к.	VIIIC г. ц. к.
Zr Hf	Nb Ta	Mo W	Tc Re	Ru Os	Rh Ir	Pd Pt

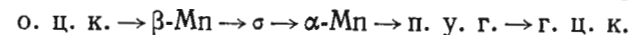
Отправная идея Зинера о том, что структуры с решеткой объемноцентрированного куба стабилизируются антиферромагнитными подрешетками, было опровергнуто нейтронографическими данными, так что в настоящее время количественного объяснения последовательности чередования структур не существует. Известны предположения Альтмана, Коулсона и Юм-Розери [3] в этом направлении. Они рассматривают подходящие для разных структур гибридные связи в полном соответствии с изложенными выше основами и показывают, что для указанной в табл. 2 последовательности элементов доля *d*-функции в гибриде убывает в порядке о. ц. к. → п. у. г. → г. ц. к.

Это привело к идее о направленности связи в переходных металлах. В молибдене приходится по одному электрону на 2,6 Å³ объема по сравнению с 1,41 Å³ — характерной величиной для весьма плотноупакованной ковалентной структуры алмаза. Следовательно, в таких металлах, как молибден, вольфрам, технеций, рений, рутений и осмий, концентрация электронов связи имеет приблизительно такую же величину, как и для алмаза. Можно было бы привести соображение, что при столь высокой электронной плотности направленная связь необходима, чтобы устранить пересечение электронных траекторий.

В сплавах крайних переходных металлов проявляется тенденция к соблюдению принципов, касающихся электронной концентрации, или группового числа. Быть может, здесь было бы правильнее говорить о взаимосвязях между групповыми числами, поскольку это расширило бы трактовку за рамки единственной схемы валентности. Например, мы имеем типичную последовательность структур: молибден (о. ц. к.), технеций (п. у. г.), рутений (п. у. г.), родий (г. ц. к.), палладий (г. ц. к.).

В сплавах систем (Mo + Pd) и (Mo + Rh) видны промежуточные фазы с плотноупакованной гексагональной решеткой, причем состав этих фаз в первом приближении изменяется в таком направлении, в каком он должен изменяться, если пред-

положить, что структура устойчива при сохранении постоянства среднего группового числа. В сплавах же последующих переходных элементов существует целый ряд следующих фаз:



Если построить диаграммы состояния так, чтобы среднее групповое число возрастало в направлении, указанном стрел-

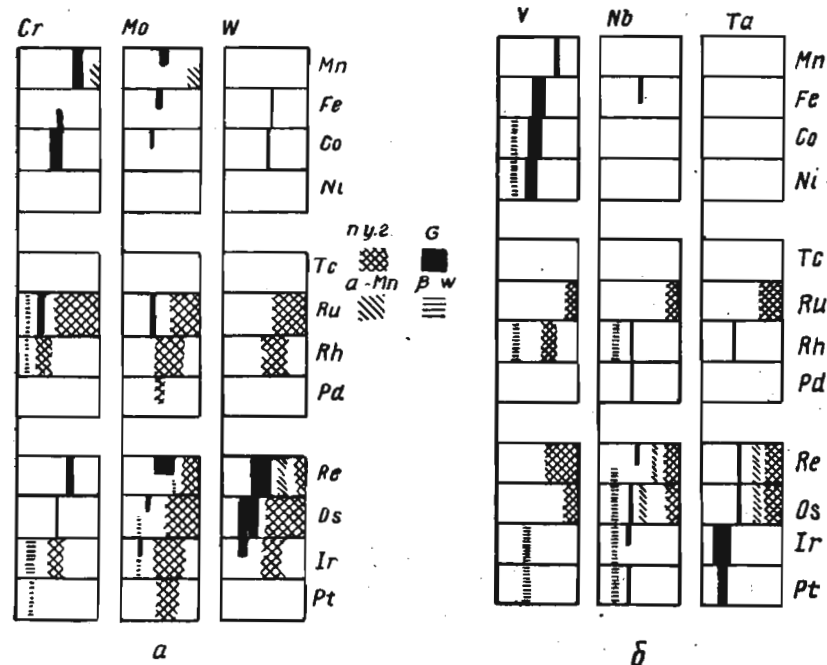


Рис. 1. Приблизительный состав промежуточных фаз в двойных системах, образуемых элементами:
а — группы VI с элементами групп VII и VIII; б — группы V с элементами групп VII и VIII

ками, тогда фазы образуются строго в той очередности, в которой они были даны выше. Отдельные фазы могут отсутствовать, но порядок всегда сохраняется. (Или почти всегда, если автор пропустил статьи последнего периода, в которых сообщалось об иной очередности образования этих фаз.) Для элементов группы VI это иллюстрируется рис. 1, а. Для составов, соответствующих σ -фазам и фазам с плотноупакованной гексагональной структурой, очевидна общая тенденция к смещению характеристического среднего группового числа в ожидаемом направлении. Надо отметить, что в системе хром — никель σ -фаза была обнаружена в тонких пленках при содержании около 30% Ni, так что и эта система укладывается в рамки

рассматриваемой здесь общей схемы. Диаграмма на рис. 1, б относится к элементам группы V, причем здесь выявляются некоторые исключения из общего правила.

Нами было установлено еще одно правило, гласящее, что в таких сплавах, как молибден + палладий, растворимость молибдена в палладии намного превышает растворимость палладия в молибдене. Это общее правило, распространяющееся на сплавы металлов группы VI с металлами подгруппы VIIIС. Это выпадает из рамок схемы Полинга, наделяющего все эти элементы постоянной валентностью. Вместо с тем такие схемы, какие предлагаются Альтманом, Коулсоном и Юм-Розери, позволяют истолковывать подобные тенденции. Если в палладии некоторые d -орбиты становятся атомными, то они уже не участвуют в образовании связи, из-за чего возможность образования гибрида с высоким содержанием d -функций, требующимся для связи в структуре элемента группы VI, исключается. Однако подобного ограничения в действительности при растворении атома молибдена в палладии не наблюдается. Как показали Андерсон и Юм-Розери (неопубликованная работа), это правило применительно к твердым растворам в палладии и платине носит общий характер и, вероятно, распространяется и на предшествующие им соседние родий и иридий.

Таким образом, обозначаются признаки химии сплавов, в основе которой лежат представления о групповом числе или электронной концентрации. В этой связи особое место занимает работа Бека [4].

Крайние элементы первого большого периода

В первом большом периоде характерно отсутствие плотноупакованной г. к. с. структуры в группе VII и подгруппе VIIA. Существует гексагональная плотноупакованная модификация кобальта, но с отношением осевых единиц, почти равным этому отношению при сферической упаковке, так что эта структура кобальта, по-видимому, отличается от решеток рутения и осмия, для которых характерна малая величина отношения осевых единиц и очень прочная связь.

Как предполагают Альтман, Коулсон и Юм-Розери, это объясняется тем, что необходимые для связи в гексагональной плотноупакованной решетке гибриды (по совершенно иным соображениям они утверждают, что это должны быть гибриды sd^2 , pd^5 и sp^4) образуются с участием 5- и $4d$ -орбит, а такое участие может стать невозможным из-за того, что эти орбиты стали частично атомными. Наоборот, для о. ц. к. решетки они постулируют лишь 3- и $4d$ -орбиты (sd^3 , d^4 и, быть может, d^3 в случае вторых ближайших соседних атомов). Этим и объясняется, почему о. ц. к. структура доходит в первом большом периоде до марганца и железа.

Но все эти рассуждения носят лишь умозрительный характер и для своего подтверждения нуждаются в количественной проверке. Не захотим ли мы слишком многого, если потребуем от математиков оценить относительную устойчивость структур разного типа? К сожалению, ответ на данный вопрос должен, вероятно, гласить: «Да».

В первом большом периоде принципы группового числа выявляются со всей очевидностью.

Марганец часто ведет себя аномально. Это может быть связано с устойчивостью заполненной наполовину группы ($3d^5$). С марганцем предстоит еще много работы, а пока на нем не стоит задерживаться из-за его аномальности.

Для остальных элементов первого большого периода при обратном переходе от никеля к кобальту, а затем к железу г. ц. к. структура становится все менее устойчивой.

Оказывается, в твердых растворах их г. ц. к. структура смещается назад к групповому числу со средним значением, несколько меньшим 8. Этот эффект иллюстрируется на рис. 2 весьма убедительно, поскольку в периодической системе между никелем и хромом стоят еще три элемента. Таким образом, принцип электронной концентрации проявляется здесь даже еще нагляднее, чем в случае сплавов меди и серебра, где он соблюдается только в интервале протяженностью 2—3 клетки периодической системы. Над этим стоило бы задуматься теоретикам.

На кривых γ -ликвидуса и солидуса для Fe—Co и Fe—Ni снижение носит приблизительно такой характер, словно по своей эффективности один атом кобальта эквивалентен половине атома никеля, что, естественно, вытекает из их положения в периодической системе элементов.

Таким образом, и здесь мы можем говорить о признаках проявления принципов группового числа, хотя общая картина менее очевидна из-за искажений решетки. Так, при сопоставлении искажений решеток твердых растворов на основе α -железа при одинаковом содержании легирующей добавки примеси по своему влиянию располагаются в следующем порядке:

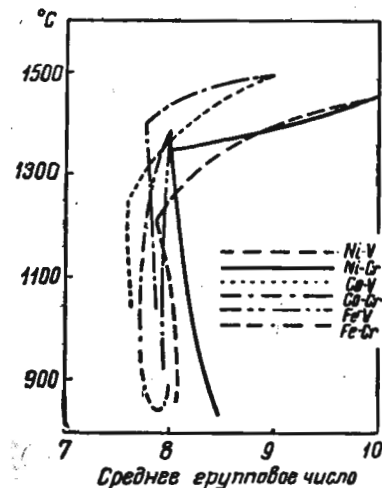
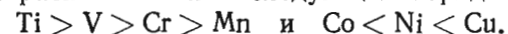
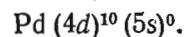
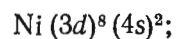


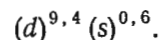
Рис. 2. Приблизительные границы существования твердых растворов ванадия и хрома с решеткой г. ц. к. в сплавах на основе железа, кобальта и никеля

Разница между крайними элементами первого и второго больших периодов

Помимо отличий между первым и последующими большими периодами, существуют свои особенности, присущие элементам к концу *второго большого периода*. Строго говоря, как это показано дальше, в переходных металлах нельзя говорить об *s*- или *d*-электронах. В той мере, в какой это оправдано, электронные конфигурации свободных атомов и в твердых металлах дают нам основания утверждать, что применительно к крайним элементам первого большого периода сжатие атомов приводит к переходам $s \rightarrow d$, тогда как сжатие атомов на краю второго большого периода приводит к переходам $d \rightarrow s$. Это можно усмотреть при сопоставлении электронных конфигураций свободных атомов никеля и палладия:



В то же время для обоих этих металлов в твердом состоянии электронная конфигурация такова:



Эта разница между крайними элементами первого и второго больших периодов подтверждается тем, что палладий, будучи сильно разбавлен серебром, диамагнитен, тогда как никель при сильном разведении в меди парамагнитен, хотя и добавка меди к никелю, и добавка серебра к палладию приводят к заполнению дырок в *d*-оболочке. Периоды решеток серебра и меди больше соответственно периодов решеток палладия и никеля, но в случае растворения палладия в серебре расширение решетки благодаря переходам $s \rightarrow d$ усиливает тенденцию к заполнению *d*-подгруппы, тогда как при растворении никеля в меди расширение решетки благоприятствует переходам $d \rightarrow s$.

Эти идеи получили блестящее подтверждение в недавно вышедшей работе Рейнора с сотрудниками [5] о кажущейся валентности переходных металлов в сплавах меди, серебра и золота. В сплавах систем медь — германий и серебро — олово существуют плотноупакованные ζ -фазы гексагональной структуры с электронной концентрацией (отношение числа электронов к числу атомов) около 1,4. В сплавах тройной системы медь — цинк — германий отношение осевых единиц ζ -фазы остается неизменным при сохранении электронной концентрации. Таким образом, изучая, например, сплавы системы медь — германий — железо в области существования ζ -фазы можно определить «кажущуюся валентность» переходного металла, которая предположительно должна равняться числу *s*-подобных электронов, отдаваемых его атомами гексагональной плотноупакованной решетке.

В случае сплавов серебра картина не столь проста, поскольку только при определенных значениях отношения осевых единиц последние являются функцией одной только электронной концентрации. Но, изучая подобные конкретные сплавы, например сплавы системы серебро — олово — железо, можно определить кажущуюся валентность переходных металлов. Этим же способом можно воспользоваться и для сплавов золота, например для сплавов систем золото — олово — железо или золото — олово — марганец.

Результаты исследований показывают, что эффективная валентность зависит от содержания переходных металлов. Так, для сплавов меди с никелем, кобальтом и железом максимальная эффективная валентность 1,0 наблюдается при низкой электронной концентрации (1,37), убывая до нуля при электронной концентрации 1,5. В случае марганцевых сплавов максимальная эффективная валентность равна 1,6, но не бывает меньше 1,2.

В сплавах серебра и золота получаются аналогичные, но несколько отличающиеся результаты, в частности максимальная эффективная валентность при легировании марганцем возрастает даже до 2.

Как правило, результаты изменяются в зависимости не только от электронной концентрации, но и от содержания переходного металла. Во всех трех случаях (сплавы меди, серебра и золота) сжатие решетки соответствующей ζ -фазы переходным металлом приводит к уменьшению эффективной валентности никеля, кобальта, железа или марганца, тогда как расширение решетки порождает обратную картину. Иными словами, сжатие решетки в случае никеля, кобальта, железа и марганца способствует переходам $s \rightarrow d$, а ее расширение — переходам $d \rightarrow s$.

Эта весьма интересная работа Рейнора подтверждает изложенную выше идею. Было бы интересно узнать, обнаружится ли обратный эффект при растворении палладия в ζ -фазах серебра.

Электронные состояния в металлах последующих переходных рядов

В случае рассматривавшихся выше сплавов меди, серебра и золота предположение о раздельном существовании *s*- и *d*-состояний представляется разумным и, вероятно, правильным. Применительно к изолированным атомам переходных металлов *d*-состояния можно рассматривать как атомные орбиты связи. В самих же переходных металлах *s*- и *d*-состояния для электронов связи подобным образом разделяться не должны, так как эти электроны присутствуют в металле в гибридных состояниях *sd* или *spd*. Первоначальные двухзонные модели, подобные изображенной на рис. 3, а, чрезмерно упрощают картину и сейчас уже должны отвергаться. К сожалению, подобные

упрощенные представления все еще в ходу как при теоретических расчетах, так и при трактовке экспериментальных результатов. Строго говоря, такое упрощение допустимо лишь для отдельной d -полосы в атоме, тогда как реальная картина должна исходить из гибридризированных полос. Может, разумеется, случиться так, что полоса с высоким содержанием d -функции имеет очень незначительную ширину. В этом случае упрощенная картина имеет некоторые основания, но и при этом нельзя забывать о гибридризации. Мы можем говорить о « s -характере» или

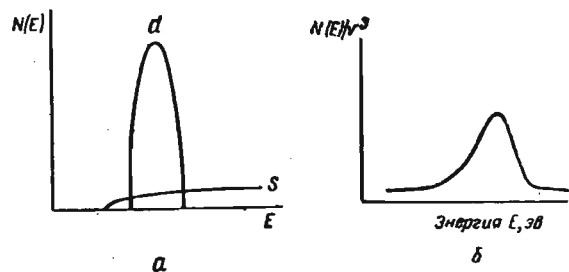


Рис. 3. Схематические кривые плотности состояний:
а — для s - и d -полос; б — для d -полосы

« d -характере» гибридов, причем в подобном случае сжатие решетки означает усиление « d -характера» у гибридов никеля, кобальта и т. д. и « s -характера» у гибридов палладия, родия и т. д.

Таким образом, нам стали яснее причины, почему во многих случаях в сплавах переходных металлов эффекты группового числа или электронной концентрации проявляются не столь просто, ибо расширение и сжатие решетки отражаются на относительном содержании s - и d -функций. Это должно проявляться на некоторых магнитных свойствах сплавов и в их химии, которая, таким образом, не является столь простой.

Будущее экспериментальных исследований

При существующем положении нам нельзя полагаться на очень большую помощь со стороны математиков, хотя математические расчеты должны вестись и впредь. Этот вывод новизной не отличается, ибо еще Тацит изрек: «Математики — это люди в своем занятии — ненадежные в глазах власть имущих и гиблые на взгляд уповающих. В нашем положении мы никогда не уравнием их в правах с собою, но и отказываться от их услуг тоже никогда нельзя».

Так пожелаем же нашим коллегам-математикам большой удачи, а сами займемся в настоящее время экспериментами, из которых некоторые будут изложены ниже.

Длинноволновая рентгеноспектроскопия

Прежде всего необходимо знать распределение внешних электронов по разным энергетическим областям. Для этих целей пригодна длинноволновая рентгеноспектроскопия. Здесь существует большая необходимость в повторении экспериментальной работы Скиннера [6] на металлах, начиная от ванадия к хрому и далее до меди. Результаты этой работы были истолкованы в свете раздельного существования s - и d -полос, на основе чего был сделан вывод о том, что кривая плотности состояний для d -полосы имеет простую форму (рис. 3, б) по сравнению с теоретическими кривыми, даваемыми одноэлектронными моделями, на которых должен фигурировать двойной пик. По словам Слейтера, выступившего в сентябре 1959 г. на Оксфордской конференции по магнетизму, результаты Скиннера оспаривал Ньюбург, утверждавший, что эти кривые характерны для слегка загрязненных металлических пленок, приготовляемых осаждением из паровой фазы, и что для массивных образцов никеля, если их поверхность действительно чиста, должны получаться двугорбые кривые. Совершенно ясно, что по этому коренному вопросу необходима дальнейшая работа, результаты которой должны истолковываться в предположении наличия гибридных, а не самостоятельных d -полос.

Распределение электронной плотности

Вся задача определения металлической структуры значительно упростилась бы, если бы удалось выяснить, как в кристалле изменяется электронная плотность. К настоящему времени можно считать установленным, что первоначальные работы школы советского ученого Агеева грешат слишком многими ошибками и сейчас утратили всякую ценность. Как известно, более поздняя работа Вейса и деМарко тоже оказалась ошибочной. Она способна проиллюстрировать лишь то, насколько близко даваемые этими методами результаты смыкаются с экспериментальной погрешностью. Как мне стало известно (частные сообщения), недавно Робинсон изучил структуру Ga — As. Ему не удалось составить картограммы электронной плотности, но разными косвенными методами была определена электронная плотность в направлении тетраэдральных связей. В итоге получилась относительно простая картина, но трудность, встретившаяся при выводе окончательных заключений в предположении наличия всего лишь четырех связей на атом, дает представление об огромных масштабах затруднений, связанных с выявлением концентрации электронов в локализованных межатомных связях в металлах. Однако эту трудность можно устранить, если

точно известно размещение атомов, как это есть на самом деле для большей части переходных металлов. Но обнаружить в структуре сплава переход заряда из одного атома со сферической симметрией к другому гораздо более сложно. В общем и целом от рентгенокристаллографии сегодняшнего дня, по-видимому, нельзя ожидать большой помощи при решении вопроса об электронной структуре переходных металлов.

Магнитные методы

Рассмотрение магнитных методов выходит за рамки настоящей статьи, хотя надо отметить, что измерения восприимчивости позволяют отличить твердые растворы, в которых примесные атомы поставляют электроны в общую электронную полосу, от твердых растворов, в которых существуют спины неспаренных локализованных электронов. В последнем случае магнитный момент имеет гораздо большую величину и обнаруживает сильную зависимость от температуры. К твердым растворам первого рода относятся растворы ванадия в титане, хrome, марганце, железе, кобальте и никеле. При этом нельзя не отметить, что локализованные электроны обнаруживаются только в случае высоких концентраций железа.

Нейтронная дифракция

Другое направление подхода к решению задачи о существовании или несуществовании электронов в локализованных состояниях дается нейтронной дифракцией. Нейтронная дифракция позволяет обнаружить не только существование магнитных подрешеток, но и оценивать некоторыми ее методами величину спина, сопряженного с атомом. Такие методы показывают, например, обладает ли металлический ванадий структурой с тремя локализованными неспаренными спинами и двумя электронами связи на атом или же со всеми пятью электронами, принимающими участие в образовании связи без всяких неспаренных электронов, сопряженных с атомами. Между прочим, верна именно эта последняя картина.

Низкотемпературные удельные теплоемкости

Измерения низкотемпературных удельных теплоемкостей имеют огромную ценность в качестве орудия определения плотности состояний $N(E)$ на поверхности Ферми. Надо отметить, что если в действительности существуют атомные d -орбиты, то экспериментальные данные по определению удельной теплоемкости могут потребовать пересмотра. Если, например, существуют какие-то электроны на атомных орбитах, то это никак не отра-

зится на поверхности Ферми, но повышение температуры может привести к их возбуждению в полосу проводимости, что даст дополнительный член в выражении удельной теплоемкости.

Ядерный магнитный резонанс

Ядерный магнитный резонанс представляет собой один из наиболее перспективных методов, если даваемые им результаты правильно истолковать. В недавнем исследовании, проведенном в Харуэлле, была измерена спиновая релаксация в широком интервале изменения температуры для скандия, ванадия и ниобия. По результатам этого исследования можно вычислить плотность состояний $N(E)$ в полосе проводимости электронов, ответственных за релаксацию. Эту плотность можно затем сопоставить с полной плотностью $N(E)$ на поверхности Ферми. В случае ванадия и ниобия только 0,17—0,13 электронных состояний вовлечены в процесс релаксации. Эти электроны носят преимущественно « s -характер», так что электроны у поверхности Ферми относятся главным образом к d -электронам. Отсюда можно вычислить величину найтовского смещения, если предположить, что электроны ведут себя независимо друг от друга. Измеренное значение найтовского смещения превышает теоретические значения в два раза, что доказывает, таким образом, наличие взаимодействия между преимущественно s - и преимущественно d -состояниями. Метод циклотронного резонанса позволяет оценить величину эффективной массы электронов, причем именно подобные методы открывают возможность изучить электронную структуру переходных металлов.

По состоянию на сегодняшний день дело представляется обстоящим таким образом, что наши представления об электронной структуре переходных металлов должны быть расширены благодаря эксперименту, а не в результате теоретических расчетов, хотя математики с этим выводом могут и не согласиться. Отправляться здесь необходимо от диаграмм состояния, а именно этими исследованиями и занимаются у нас сейчас в Оксфорде. Надо отметить, что подобные исследования позволяют выявлять порой весьма интересные закономерности. В частности, при систематическом исследовании на основе периодической системы элементов сплавов железа можно прийти к весьма интересным выводам. Таким образом, выясняется необходимость в проведении старательного сопоставления характеристических структур, обнаруживаемых в различных системах сплавов, т. е. в такого рода работах, которые проводятся Рейнором в Англии и Бекон с сотрудниками в США. Новые резонансные методы

обладают огромными перспективами, следовательно, работа, предстоящая в ближайшие годы, должна представить несомненный интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hume-Rothery W., Irving H. M., Williams R. J. P. Proc. Roy. Soc., 208A, 431 (1951).
2. Wood J. H. Phys. Rev., 117, 714 (1960).
3. Altman S. L., Coulson C. A., Hume-Rothery W. Proc. Roy. Soc., 240A, 145 (1957).
4. Greenfield P., Beck P. A. Trans. AIME, 206, 265 (1961).
5. Cockayne B., Raynor G. V. Proc. Roy. Soc., 261A, 175 (1961).
6. Skinner H. W. B., Bullen T. G., Johnston J. E. Phil. Mag., 45, 1070 (1954).

Химия сплавов

Химия сплавов переходных элементов

М. В. НЕВИТТ

(M. V. NEVITT)

Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois

Введение

Настоящая дискуссия, посвященная изучению промежуточных фаз в сплавах, публикуется под заголовком «Химия сплавов». Это обозрение преследует три следующие тесно связанные между собой задачи:

- 1) описание и классификацию фаз в сплавах по составу и кристаллической структуре;
- 2) корреляцию структур и структурных элементов с характером и распределением связей между атомами;
- 3) выяснение факторов, определяющих относительную устойчивость фаз.

Решение этих задач, особенно двух последних, потребует в конечном итоге строго количественного подхода, предполагающего детальное знание различных структур, пространственного и энергетического распределения электронов связи, установление точных взаимосвязей между энергиями и конфигурациями атомов и электронов с термодинамическими свойствами.

Подобный анализ даже наипростейших металлических структур трудно провести до конца, а для промежуточных фаз, встречающихся в сплавах переходных металлов, он вообще почти полностью отсутствует. Исследования наших дней носят эмпирический характер, сильно зависящий от экспериментальных данных. За последние пять лет литература значительно пополнилась кристаллохимическими данными о фазах сплавов. Новые данные позволяют сделать некоторые обобщения и выявить тенденции относительно возникновения и структуры промежуточных фаз, остававшихся до сих пор скрытыми, устранив вместе с тем и некоторые неясности.

В своей дискуссии по переходным металлам и их сплавам Юм-Розери и Коулс [1] определяют переходные металлы, как металлы, «занимающие в периодической системе элементов места, где группы из восьми электронов, которые приобрели временную устойчивость в атомах инертных газов, расширяются

в группы по 18 электронов путем достройки (nd)¹⁰-подгруппы». Считается, что лантаниды прерывают нормальный процесс перехода между лантаном и гафнием в третьем большом периоде и что следующие за актинием элементы «врываються» в нормальный процесс перехода в четвертом большом периоде. В настоящем обзоре предполагается, что способность лантанидов к образованию сплавов (различных промежуточных фаз) позволяет отнести их к группе скандия. Актиниды в отношении химии сплавов тоже напоминают в какой-то степени металлы, принадлежащие к обычным переходным рядам. Особенно интересно, что торий по его особенностям при образовании фаз следует отнести к группе титана [2]. По этой причине соединения тория, урана и плутония охвачены здесь при рассмотрении определенных семейств изоструктурных фаз.

Вся совокупность двойных систем с участием переходных металлов обширна, а число систем, возникающих из тройных и более высоких сочетаний, еще больше. Вероятно, наиболее удивительной особенностью промежуточных фаз является то, что большую их часть можно объединить в сравнительно немногочисленную группу структурных семейств, а эти семейства изоструктурных фаз подразделить на две группы. Одна из этих групп включает фазы с родственными структурами, состав которых при переходе от одной системы к другой изменяется закономерно, тогда как другая группа охватывает фазы, встречающиеся при простых и более или менее инвариантных стехиометрических соотношениях, характеризующих довольно широкий круг структурных типов.

На рис. 1 показана упрощенная общая схема двойных комбинаций элемента группы скандия, титана, ванадия или хрома (компонент А слева) с элементом группы марганца, железа, кобальта, никеля или меди (компонент В справа). Семейства фаз, встречающихся при определенных и простых стехиометрических соотношениях, изображены на диаграмме рис. 1 в виде вертикальных столбиков, которые вытесняют или вытесняются фазами переменного состава, изменяющегося в пределах, даваемых горизонтальными полосками. Эта диаграмма не исчерпывает все промежуточные фазы, встречающиеся в той или иной конкретной системе. Однако она охватывает очень много существующих фаз и может служить удобным ориентиром при изучении химии сплавов.

В двойных системах промежуточными фазами переменной стехиометрии являются фазы σ , μ и χ (по принятым в Strukturbericht обозначениям соответственно типы $D8_b$, $D8_5$ и $A12$). В тройных системах образуются два структурно родственные семейства промежуточных фаз тоже переменного состава, а именно фазы P и R . Отправляясь от занимаемого компонентом А края диаграммы, мы находим образующиеся при определенном стехиометрическом соотношении фазы следующих

структур: при соотношении A_3B — фазы типа Cr_3O ($A15$); у A_2B — фазы типов Ti_2Ni или « η -карбидов» ($E9_3$), $MoSi_2$ ($C11b$) и $CuAl_2$ ($C16$); при эквиатомном соотношении — фазы типа $CsCl$ ($B2$); у AB_2 — фазы типов $MgCu_2$ ($C15$), $MgZn_2$ ($C14$) и $MgNi_2$ ($C36$), а также еще одну группу фаз типа $MoSi_2$; у AB_3 — группу плотноупакованных структур с координационным числом 12; наконец, у AB_5 — фазы типов UNi_5 ($C15_b$) и $CaCu_5$ ($D2_a$).

В задачу настоящей статьи входит раздельное рассмотрение всех перечисленных выше структурных типов с учетом суще-

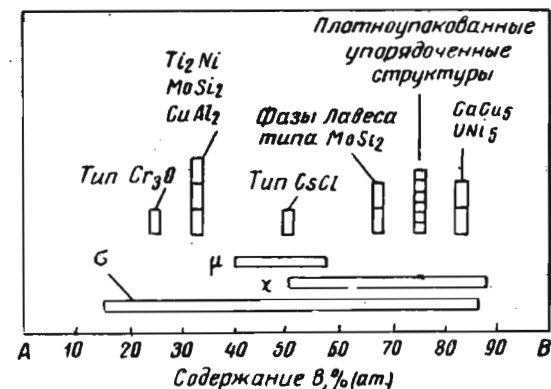


Рис. 1. Упрощенная схема размещения промежуточных фаз в двойных системах с участием переходных металлов. Компонентом А является элемент групп скандия, титана, ванадия или хрома, а компонентом В — элемент групп марганца, железа, кобальта, никеля или меди

ствующих между ними взаимосвязей, закономерностей их возникновения и влияния размерного и электронного факторов, которое выявляется при анализе имеющихся данных. Главным источником сведений служит опубликованная литература, хотя будут сделаны ссылки и на неопубликованные данные. По ходу изложения делаются отдельные обобщения, еще не появившиеся в литературе.

Представление о величине атома и анализ влияния этого фактора трактуются таким же образом, как это делалось другими исследователями раньше, прежде всего Лавесом [3]. Как правило, при рассмотрении эффективной величины атома исходят из понятия об атомном радиусе или об атомном диаметре, но для некоторых структур обращается внимание на пригодность или непригодность модели атома в виде шара, подразумеваемую при использовании этого понятия. Символами d_A , d_B и d_{AB} обозначаются межатомные промежутки, определяемые по кристаллографическим данным, в предположении, что d_A и d_B определяют эффективные диаметры шаровых атомов А

и V , а $1/2 d_A$ и $1/2 d_B$ выражают атомные радиусы r_A и r_B . Используется и обычный критерий величины атомов элементов в виде атомных радиусов R_A и R_B , вычисленных по периодам решеток элементов и нормализованных, где необходимо, чтобы сделать все значения соответствующими координационному числу 12. Все значения R_A , R_B и отношения радиусов R_A/R_B заимствованы из работы [4]. Исключением являются значения R_{Tc} . Атомный радиус технеция с плотноупакованной гексагональной решеткой, соответствующий координационному числу 12, считается равным $1,364 \text{ \AA}$ (10^{-10} м) сообразно периодам решетки $a_0 = 2,743 \text{ \AA}$ и $c_0 = 4,400 \text{ \AA}$, которые были определены Лэмом с сотрудниками [5].

Образование и пределы состава многих промежуточных фаз характеризуются той или иной закономерностью, выражающейся через положение компонентов в периодической системе элементов, которая непосредственным образом с влиянием величины атомов не связана. Общеизвестно, что подобные закономерности происходят в результате регулярного изменения электронной структуры, характеризующего процесс перехода в элементарных трех больших периодах, для которого пока не найдено теоретического остова, в деталях объясняющего экспериментально выведенные корреляции. В настоящем обзоре, как и в прежних статьях, отсутствие количественных закономерностей заставляет либо пользоваться чисто описательными понятиями, объясняя экспериментальные наблюдения «электронными факторами», либо же ограничиваться грубыми корреляциями с простым параметром, отражающим самые общие стороны переходного процесса, вроде числа электронов вне оболочки инертного газа.

Как составная часть анализа всякого структурного типа приводится таблица изоструктурных фаз. Поскольку, как надо полагать, обобщения легче всего делать из анализа всех существующих данных, охват фаз в подобных таблицах не ограничивается только фазами с участием переходных металлов. Наоборот, в них автор включал все известные ему фазы. Во всех таких таблицах в качестве исходных источников брались сводные данные из работ Пирсона [6] и Хансена [7]. Ссылки на оригинальные статьи делаются в том случае, если они не были охвачены ни в одной из этих обзорных работ или если приводимые в них данные кажутся автору более достоверными, чем об этом сообщалось. Периоды решеток, когда они известны, приводятся во всех таблицах, за исключением таблиц, в которых дается перечень фаз переменного состава (σ - и χ -фазы). В литературе, посвященной этим двум фазам, очень часто трудно увязать размеры элементарной ячейки с конкретным составом из-за существования широких фазовых полей, интервалы состава которых были определены с недостаточной точностью.

Сигма-фазы

С момента опубликования последнего обзора о промежуточных фазах в системах с участием переходных металлов [8] появилось много новых сведений о σ -фазах. Вероятно, самое главное в данном отношении заключается в удвоении числа ставших известными двойных σ -фаз. В настоящее время приводимый в табл. 1 полный перечень охватывает 45 примеров. Новые σ -фазы приходится в подавляющем большинстве случаев

на технеций, рений, осмий и иридий. Если осмиевые и иридиевые фазы могут считаться регулярными в том смысле, что они образуются при сплавлении со знакомыми элементами групп ванадия и хрома, то ряд фаз с участием технеция и рения противоречит экспериментально установленному ранее положению, гласящему, что компонентом А могут быть только элементы групп, находящихся слева от группы марганца. Конкретным исключением из этого правила являются фазы $(Tc, Mn)\sigma$, $(Tc, Fe)\sigma$, $(Re, Mn)\sigma$ и $(Re, Fe)\sigma$, о чем речь пойдет ниже. Еще большее удивление вызвало недавнее открытие фаз $(Nb, Al)\sigma$ и $(Ta, Al)\sigma$, показавшее, что образование этой фазы не ограничивается системами, в которых оба компонента являются переходными металлами с частично заполненными электронными d -уровнями.

Можно было бы ожидать, что со значительным пополнением численности σ -фаз закономерности периодической системы, сказывающиеся в образовании этих фаз [9] и на концентрационных интервалах их существования [9, 18, 45], станут яснее. Рис. 2 иллюстрирует распространенность σ -фаз в двойных системах в интервале составов приблизительно от A_4B до AB_4 при том способе изображения, каким еще до нас пользовался Нэлтон [11]. Каждый прямоугольник характеризует двойную систему с компонентами А (слева) и В (справа). Опознать системы можно по вертикальному столбцу компонентов В, принадлежащих группам марганца, железа, кобальта, никеля и меди, и по горизонтальному ряду компонентов А, принадлежащих группам ванадия, хрома и марганца. Приблизительное представление об интервалах состава σ -фаз дают основания этих

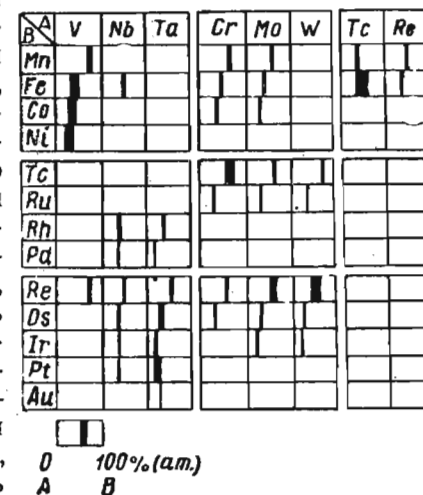


Рис. 2. Распространенность σ -фаз в двойных системах переходных металлов

A	B	В, % (ат.)	Температура °С	Отношение числа электронов к числу атомов	$R_A R_B$	Источник
<i>Двойные фазы</i>						
V	Mn	75,5—86,6	1000	6,51—6,73	1,03	[6]
V	Fe	45,5—61	1075	6,32—6,83	1,06	[7]
V	Co	32—55,6	1200	6,28—7,26	1,08	[6]
V	Ni	29—45,5	1200	6,45—7,28	1,08	[9]
V	Re	~74		6,48	0,98	[10]
Cr	Mn	76—84	1000	6,76—6,84	0,98	[6, 7]
Cr	Fe	50—56	600	7,02—7,14	1,01	} [7]
Cr	Co	37—42	1200	7,11—7,26	1,02	
Cr	Tc	~55—75	700	6,55—6,75	0,94	**
Cr	Ru	34	1200	6,68	0,96	} [6]
Cr	Re	63,2	1200	6,63	0,93	
Cr	Os	40	1000—1300	6,75	0,95	[11]
Nb	Al	41	1250	4,18	1,02	[12]
Nb	Fe	51—54	530—1500	6,53—6,62	1,15	[13]
Nb	Rh	~40	1000	6,60	1,09	[7]
Nb	Pd	40	1000	7,00	1,07	[6]
Nb	Re	~50	>1200	6,00	1,07	} [11]
Nb	Os	39—41	~ $t_{пл}$	6,17—6,23	1,08	
Nb	Ir	35	При $t_{пл}$	6,56	1,08	} [6]
Nb	Pt	37,5	1000	6,88	1,06	
Mo	Mn	62—73	1175	6,62—6,73	1,07	} [14]
Mo	Fe	50—56	1180—1540	7,00—7,12	1,10	
Mo	Co	40	1340—1550	7,20	1,12	} **
Mo	Tc	~75	700	6,75	1,03	
Mo	Ru	40	1200	6,75	1,04	} [6]
Mo	Re	48—67	1200	6,48—6,67	1,02	
Mo	Os	37,5	1200	6,75	1,03	} [11]
Mo	Ir	~30	~ $t_{пл}$	6,90	1,03	
Tc	Fe	~34—60	700	7,34—7,60	1,07	**
Tc	Mn	~40	700	7,0	1,05	**
Ta	Al	?	—	—	1,02	[12]
Ta	Rh	~40	1000	6,60	1,09	[6]
Ta	Pd	25	1250	6,25	1,07	**
Ta	Re	~59	1200	6,18	1,07	[6]
Ta	Os	25—35	1200	5,75—6,05	1,08	[7]
Ta	Ir	15—25	1200	5,60—6,00	1,08	[15]
Ta	Pt	18—32	1000	5,90—6,60	1,06	[6]
Ta	Au	33	800—1750	6,98	1,02	[16]
W	Tc	75	700	6,75	1,04	**
W	Ru	40	1650	6,80	1,05	[7]
W	Re	42—63	1200	6,42—6,63	1,02	[6]
Re	Mn	46,6	1000	7,00	1,05	} [17]
Re*	Fe	~40	1500	7,40	1,08	
W	Os	21—32	2200	6,42—6,70	1,04	[18]
W	Ir	30	~ $t_{пл}$	6,90	1,04	[11]

A	B	В, % (ат.)	Температура °С	Отношение числа электронов к числу атомов	$R_A R_B$	Источник
<i>Тройные фазы</i>						
Cr, Mo	Ni	25—30	1200	7,00—7,20	1,08	[44]
Cr	Si, Ni	5—15 23—33	1175	6,72—7,10	1,01	[19, 20]

* В своем последнем металлографическом исследовании, проводившемся, когда статья уже находилась в печати, автор настоящего обзора установил на образцах сплавов системы Re—Fe, закалившихся от 1300°С, что интервал существования фазы (Re, Fe) σ простирается от 46 до 54% (ат.) Fe.

** По данным частного сообщения Дэрби и Лэма.

прямоугольничков. По причине, рассматриваемой ниже, технеций и рений из подгруппы VIIВ показаны относящимися к обоим компонентам А и В. В рамках этого графика укладываются все действительно обнаруженные σ -фазы, кроме двух. Охват новых экспериментальных данных дает множество новых примеров закономерности возникновения этой фазы и регулярного сдвига состава, что послужило основанием для вывода о том, что σ -фаза должна рассматриваться как разновидность электронного соединения [9, 18, 19, 44]. Выявляющаяся на рис. 2 тенденция, прочно установленная раньше для компонентов В I и III больших периодов и теперь проявляющаяся и для II большого периода, может быть сформулирована следующим образом: для фаз с одинаковым компонентом А состав смещается в сторону повышения содержания компонента А одновременно с увеличением числа электронов вне заполненных оболочек для компонента В. Весьма интересно то обстоятельство, что в фазах (Re, Mn) σ и (Re, Fe) σ упорядоченность размещения атомов [21] заставляет считать рений компонентом А, хотя в прочих σ -фазах он выступает в роли компонента В. На рис. 2 эта двойственная природа приписана условно и технецию, хотя бесспорных сведений о характере упорядоченности в этом случае пока не имеется. Есть основания полагать, что подобная двойственность типична для элементов группы марганца, поскольку сам марганец двойственен, проявляя при упорядочении в некоторых σ -фазах особенности, присущие обоим компонентам А и В [22]. Этот вопрос рассматривается ниже при анализе упорядоченности размещения атомов в σ -фазах.

Еще одна примечательная закономерность, проявляющаяся при образовании σ -фаз, заключается в ее полном отсутствии в определенных системах. Так, в IV периоде отсутствует фаза (Cr, Ni) σ , во II — (Mo, Pd) σ и в III — (W, Pt) σ . На самом деле,

ни один элемент группы хрома при сплавлении с тем или иным из элементов группы никеля σ -фазы не образует.

Хотя общее соответствие только что нарисованной картине и служит хорошим доводом в пользу того, что образование σ -фазы зависит от электронных факторов, ее количественная трактовка как разновидности электронного соединения сопровождалась незначительными успехами. В описательном плане σ -фазу можно рассматривать в качестве одного представителя целого ряда фаз сплавов, сильно родственных между собой по структуре и образующихся в сравнительно узком концентрационном интервале (по содержанию электронов) между группой

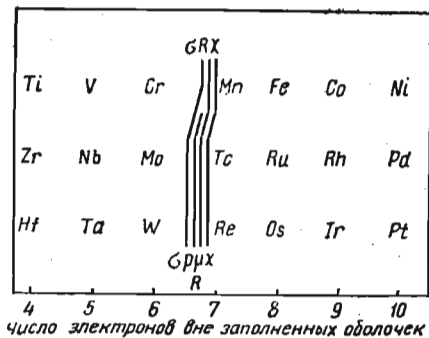


Рис. 3. Схема положения σ -, P -, μ -, R - и χ -фаз в зависимости от электронной концентрации

выше типы структур. Но если рассматривать все σ -фазы в совокупности, то корреляция с электронной концентрацией выявляется не столь строго, если эту концентрацию определять как среднее число электронов вне заполненных оболочек. Как видно из табл. 1, это число для всех σ -фаз, кроме $(Nb, Al)\sigma$ и $(Ta, Al)\sigma$, лежит в пределах 5,6—7,6. Для двух же последних фаз оно равно приблизительно 4,5. Надо думать, что электронная концентрация, как мы ее здесь определили, лишь приближенно отвечает тому неизвестному параметру, с которым можно будет установить более точную корреляцию.

Интересные результаты дало изучение вопроса о стабилизации некоторых σ -фаз кремнием. Так, σ -фаза существует в тройной системе хром — никель — кремний [20], хотя двойной фазы $(Cr, Ni)\sigma$ не бывает. В ряде же прочих тройных систем, в которых кремний, соединяясь с компонентом А или с компонентом В, образует σ -фазу, кремний расширяет фазовое поле, смещая интервал растворимости компонента А как в сторону более высокого, так и в сторону более низкого содержания по сравнению с пределами его растворимости в двойной системе [19]. Например, в случае фазы $(Cr, Mn)\sigma$ интервал концентрации

хрома простирается от 16 до 24% (ат.), тогда как в тройной системе хром — марганец — кремний при температуре 1000°С концентрация хрома может изменяться в гораздо более широких пределах, приблизительно от 2 до 45% (ат.). Расширение фазового поля к почти нулевому содержанию хрома при концентрации около 80% (ат.) Мп выявляет скрытую тенденцию к образованию σ -фазы в системе марганец — кремний при этом составе. Небольшие добавки титана, ванадия, ниобия, тантала, молибдена или вольфрама, приблизительно соответствующие одному и тому же составу марганца и кремния, стабилизировали родственную R -фазу [23].

Величины отношения атомных радиусов для всех σ -фаз, приведенные в табл. 1, согласуются с известным наблюдением, подтверждающим, что большая разница в величине атомных диаметров не благоприятствует образованию этой фазы [8]. Однако предельные значения отношения R_A/R_B , равные 0,93 для $(Cr, Re)\sigma$ и 1,15 для $(Nb, Fe)\sigma$, разделены друг от друга гораздо большим расстоянием, чем это первоначально предполагалось.

Проблема упорядоченного расположения атомов в σ -фазе привлекала к себе внимание при изучении интенсивности рентгеновских дифракционных линий в фазах, образуемых элементом первого большого периода с элементом второго или третьего большого периода. Эти фазы удобны для изучения вопроса об упорядоченном расположении атомов, потому что атомные функции рассеяния компонентов значительно отличаются друг от друга. В задачу подобных исследований входило выяснение влияния величины атомов и электронного фактора на преимущественное занятие определенного места тем или иным атомом, но пока эта задача осталась нерешенной. В случае фазы $(Cr, Fe)\sigma$, для которой схема упорядоченного расположения атомов выяснена [22], атом железа имеет меньшую величину и занимает в решетке места, соответствующие координационному числу 12. Общее представление о том, в каком порядке атомы занимают места в σ -фазе, дает табл. 2.

Таблица 2
СХЕМА УПОРЯДОЧЕННОГО РАЗМЕЩЕНИЯ АТОМОВ В σ -ФАЗЕ [22]

Атомы	Координационное число	Атомы, занимающие центральные позиции	А	В
I	12	В	V Cr	Mn Fe Co Ni
IV	12	В	Mo	
II	15	А		
III	14	Вперемежку		
V		Вперемежку		

В фазах $(Cr, Ru)\sigma$ и $(Cr, Os)\sigma$ величина атомов хрома меньше величины атомов другого компонента, так что атомы хрома должны занимать места, соответствующие координационному числу 12, если только по величине атомов можно определить, какие узлы заняты атомами того или иного компонента. Вместе с тем эти места должны занимать атомами рутения или осмия, если преобладающее влияние имеют закономерности периодической системы элементов, поскольку оба этих элемента принадлежат к группе железа. О противодействующем влиянии фактора величины атомов и электронной структуры, мешающем тенденции к упорядочению, свидетельствуют результаты, полученные Уотерстратом и Каспером [24], обнаружившими, что в фазах $(Cr, Ru)\sigma$ и $(Cr, Os)\sigma$ заметного отклонения от хаотичного распределения атомов образующих сплав компонентов не наблюдается. То же самое они сообщают и для фазы $(Cr, Re)\sigma$. Агеев с Шехтманом [21] расходятся с этими авторами во взглядах на фазу $(Cr, Re)\sigma$, истолковывая полученные ими рентгеновские данные так, как будто атомы рения занимают места, соответствующие координационному числу 12. Более того, Агеев с Шехтманом сообщают о таком упорядоченном расположении, которое укладывается в рамки обобщенной схемы, иллюстрируемой данными табл. 2, если предположить, что хром и рений выполняют соответственно роли компонентов А и В. Агеев с Шехтманом выводят также и схему упорядоченного расположения атомов для фаз $(Re, Mn)\sigma$ и $(Re, Fe)\sigma$, причем предлагаемое ими расположение совместимо с данными табл. 2, если только рений считать здесь компонентом А. В случае фаз $(Cr, Re)\sigma$, $(Re, Mn)\sigma$ и $(Re, Fe)\sigma$ сравнительная величина атомов может считаться фактически одинаковой, благодаря чему рений должен занимать во всех трех фазах одинаковые места, если в основе упорядоченного расположения атомов заложены те же самые принципы заполнения пространства. Смещение атомов рения из мест для компонента В в места для компонента А, когда его партнером по сплаву вместо хрома становится марганец или железо, позволяет предположить, что решающего значения в этом случае принцип наилучшего заполнения пространства не имеет.

Предположение о том, что марганец и железо выступают при образовании фаз $(Re, Mn)\sigma$ и $(Re, Fe)\sigma$ в роли элемента В, в соответствии с данными Агеева и Шехтмана, согласуется с общей тенденцией к смещению состава, наблюдающейся на рис. 2: σ -фаза образуется в случае железа при более высоком содержании рения, чем в случае марганца. Соответствующие фазы с технецием, по-видимому, отклоняются от обычной тенденции, но границы состава в этом случае определены еще недостаточно точно. Необходимы дальнейшие исследования по выяснению структурного порядка, чтобы определить, насколько и всегда ли роли компонентов А и В, приписываемые на основе состава, эквивалентны ролям, приписываемым на основе схемы укладки атомов.

Недавно появились сообщения о преимущественном расположении атомов непременных элементов алюминия и кремния в σ -фазе. Места, соответствующие координационному числу 12 (I и IV), обычно занимаемые атомами марганца, железа, кобальта никеля и т. д. (компонент В), заполняются атомами алюминия в фазах $(Nb, Al)\sigma$ [25] и $(Ta, Al)\sigma$ [12] и атомами кремния в фазах $(Cr, Fe, Si)\sigma$ [20], $(V, Fe, Si)\sigma$ [19] и $(Cr, Mn, Si)\sigma$ [19].

Весьма замечательно влияние кремния на периоды решетки двух последних из перечисленных выше σ -фаз. Атомы кремния крупнее атомов всех соответствующих элементов, кроме ванадия, и поэтому по теории надо ожидать увеличения размеров элементарной ячейки с ростом содержания кремния. Период c_0 возрастает, но неожиданно сильно уменьшается период a_0 , что сопровождается уменьшением объема элементарной ячейки [19]. И хотя это явление понятно не во всех деталях, оно, по-видимому, согласуется с тенденцией, характеризующейся тем, что атомы кремния, когда он образует различные промежуточные фазы с переходными металлами, по величине меньше, чем это дают вычисления по межатомному промежутку в элементарном кремнии.

Хи-фазы

Промежуточную фазу, по структуре изоморфную α -Mn, принято называть хи-фазой (χ -фаза). Пока известно, что χ -фаза встречается в 17 двойных системах с участием переходных металлов. Во всех этих системах, кроме двух, в качестве компонента В участвует технеций или рений из группы марганца; в остальных двух системах компонентом В является осмий. Во всех случаях компонентом А служит элемент из групп скандия, титана, ванадия или хрома. Все такие двойные фазы перечислены в табл. 3. Из важных событий последнего времени надо отметить, что, как подтверждено экспериментально, технеций по своей тенденции к образованию χ -фаз близок к рению¹.

Для состава этих фаз наблюдается тоже регулярное смещение, зависящее от места, которое компоненты занимают в периодической системе элементов, хотя эта регулярность выражена несколько слабее, чем в случае σ -фаз, из-за недостаточности примеров. Аналогично тому, что нами наблюдалось для σ -фаз, и в случае χ -фаз интервал составов стабильных фаз для одного и того же компонента А смещается с ростом группового числа (числа электронов вне заполненных оболочек) компонента В в сторону повышения содержания компонента А. Для последовательности фаз $(Nb, Re)\chi$ и $(Nb, Os)\chi$ интервалы² содержания ниобия соответственно равны 14—37 и 35—45% (ат).

¹ По неопубликованным данным Дэрби и Лэма.

² Эти результаты получены усреднением данных различных исследований, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

 χ -ФАЗЫ (A12)

A	B	B, % (ат.)	Отношение числа электронов к числу атомов	R_A/R_B	Источник
Двойные фазы					
Sc	Tc	85—88	6,40—6,52	1,207	*1
Ti	Tc	84—88	6,52—6,64	1,075	*1
Zr	Tc	~86	6,58	1,178	[26]
Nb	Tc	~85	6,70	1,079	
Hf	Tc	84—88	6,52—6,64	1,162	*1
Ta	Tc	80—82	6,60—6,64	1,079	*1
Al	Re	54	5,16	1,042	[27]
Sc	Re	?	—	1,193	*2
Ti	Re	83	6,49	1,062	[7]
Zr	Re	83	6,49	1,164	[28]
Nb	Re	80—86	6,40—6,58	1,164	*2
		62—87	6,24—6,74	1,067	[11]
		60—82	6,20—6,64	1,067	[9]
		68—88	6,36—6,76	1,067	[29]
		64—87	6,28—6,74	1,067	[30]
		63—86	6,26—6,72	1,067	[31]
Mo	Re	74—78	6,74—6,78	1,017	[9, 32]
		75—79	6,75—6,79	1,017	[11]
		83	6,43—6,55	1,148	[138]
Hf	Re	83	6,43—6,55	1,148	[138]
Ta	Re	63—80	6,26—6,60	1,066	[9, 33]
		75	6,75	1,023	[9]
Nb	Os	73—76	6,73—6,76	1,023	[34]
		~55—65	6,65—6,95	1,082	[35]
Ta	Os	50—67	6,50—7,01	1,082	*2
		48—65	6,44—6,95	1,081	[35]
Тройные фазы					
Ti	Cr, Fe	24,59	6,84	1,15	[36]
Mo	Cr, Fe	21,62	7,24	1,10	[37]
V	Si, Fe	20,50	6,30	1,04	[38]
V	Si, Co	20,52	6,88	1,06	
V	Si, Ni	15,55	7,60	1,06	*3
V	Ge, Ni	20,50	7,30	1,03	[38]

*1 По данным Дэрби и Лэма (частное сообщение).

*2 По данным Дуайта (частное сообщение).

*3 По данным Бардоса и Бека (частное сообщение).

Для фаз $(Ta, Re)\chi$ и $(Ta, Os)\chi$ сдвиг происходит в том же направлении, причем интервалы содержания тантала в этом случае соответственно равны 20—36 и 35—50% (ат.).

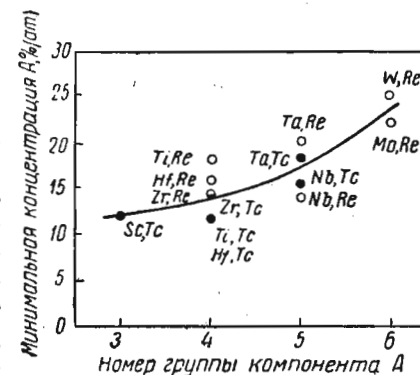
Еще одна тенденция, показанная на рис. 4, связана со сравнительной эффективностью различных компонентов А по стабилизации структуры, когда компонентом В является технеций или рений. Хотя здесь и наблюдается значительный разброс, который, вероятно, обусловлен хотя бы частично неопределенностью измерений интервалов состава, ясно, что минимальная концентрация

компонента А, требующаяся для стабилизации структуры, убывает по мере смещения стабилизирующего элемента в периодической системе налево от группы марганца.

Эти тенденции дают основания полагать, что стабилизация промежуточных фаз со структурой α -Mn обусловлена электронными факторами, хотя детали этого механизма еще не выяснены. На эту структуру с качественной стороны можно смотреть как на крайний член семейства электронных соединений, существующих в узком интервале электронной концентрации между хромом и марганцем [14] (см. рис. 3). В первом большом периоде благоприятствующие образованию этой структуры факторы существуют в случае чистого марганца. Среди таких факторов надо назвать способность атомов марганца сосуществовать в нескольких электронных состояниях [22]. Кроме того, технеций и рений в легированном виде не благоприятствуют образованию этой структуры, хотя подходящие для этого условия легко создать их легированием, чтобы незначительно уменьшить среднее число электронов вне заполненных оболочек. Как и следовало ожидать, чем меньше групповое число, тем меньше требующаяся концентрация стабилизирующего элемента.

Как видно из табл. 3, величина отношения числа электронов к числу атомов, характеризующая χ -фазы технеция, рения и осмия, укладывается в пределах от 6,3 до 7. Таким образом, этот интервал по обоим концам значительно перекрывается интервалом σ -фазы, простирающимся от 5,6 до 7,6, иллюстрируя ограниченную приложимость критерия средней электронной концентрации при выяснении условий возникновения χ -фазы и других родственных фаз. Надо признать, что характеристика той или иной структуры на основе электронной концентрации, по-видимому, в какой-то мере зависит от того, какие именно элементы образуют данную фазу, так что роль такой характеристики сводится прежде всего к определению очередности, в которой в данной системе образуются фазы σ -семейства.

В табл. 3 дается перечень шести тройных χ -фаз, о которых известно, что они образуются в системах переходных металлов. Интересная особенность этих фаз состоит в том, что компонент В из группы марганца соединяется с подходящей парой других элементов. Хром и железо, лежащие по обе стороны от марганца

Рис. 4. Минимальные концентрации различных компонентов А, требующиеся для стабилизации χ -фаз в двойных системах технеция и рения

рядом с ним, замещают титан и молибден в фазах (Ti, Cr, Fe) χ и (Mo, Cr, Fe) χ . Прочие фазы доказывают стабилизирующую способность кремния и германия. Эта способность, ранее отмечавшаяся нами для σ -фаз, непонятна, но в настоящее время ее объяснение, по-видимому, опять-таки скрывается в предположении, что элементы группы кремния выполняют роль акцепторов электронов, создавая возможности для существования структуры α -Mn, вопреки тому, что другой компонент B с большим групповым числом (железо, кобальт или никель) приводит избыточное число электронов.

Каспер [22] проанализировал геометрию координационных связей и предпочтительный порядок занятия мест разными атомами в структуре α -Mn и в других решетках, построенных из координационных многогранников с координационными числами не менее 12 (в α -Mn атомы находятся в окружении с координационными числами 12, 13 и 16). В результате он пришел к выводу, что подобные решетки соответствуют эффективной упаковке шаровых атомов разной эффективной величины и что плотность упаковки может служить критерием устойчивости решеток, определяющим наряду с тем и порядок занятия атомами различных элементов определенных мест в решетке. Соответствующая теория была впоследствии разработана детальнее Франком и Каспером [39], а экспериментальные исследования структурного порядка в χ -фазах [40, 41] подтвердили гипотезу, предполагающую, что более крупный атом (всегда атом компонента A) оказывается в таких местах решетки, которые связаны с большим эффективным объемом (участки, окруженные 16-кратными координационными многогранниками), тогда как менее крупные атомы компонента B занимают места меньшего объема (соответствующие координационным числам 12 и 13). Дополнительные экспериментальные возможности проверки этой гипотезы выявляются из перечня фаз в табл. 3, которая охватывает и многие фазы с такими факторами рентгеновского и нейтронного рассеяния, которые благоприятствуют проведению опытов по уточнению структурного порядка в решетках.

Отношение радиусов компонентов двойных фаз, приведенных в табл. 3, изменяется в пределах от 1,017 до 1,207. Хотя поэтому и можно предположить, что χ -фазу в технеции и рении стабилизируют только такие компоненты A, атомные радиусы которых превышают атомные радиусы легируемых металлов в пределах от 2 до 20% [чем объясняется отсутствие фаз (V, Tc) χ , (Cr, Tc) χ , (V, Re) χ и (Cr, Re) χ], по-видимому, нет никаких оснований думать, что стабилизация χ -фаз зависит исключительно от выбора компонентов A и B с разностью атомных радиусов, не выходящей за рамки критического интервала. Последнее предположение позволяет сделать вывод о том, что иридий, обладающий фактически таким же радиусом, как и осмий, или палладий, радиус которого даже еще ближе к радиусу рения, должны образо-

вывать с подходящими компонентами A χ -фазы. В действительности же ни палладий, ни иридий χ -фаз не образуют.

Если из всего изложенного получается, что роль величины атомов не должна считаться решающей, то соображения относительно плотности упаковки позволяют говорить о ее влиянии на объем элементарной ячейки и определенных интервалах состава, в которых могут существовать некоторые χ -фазы. На рис. 5 параметр плотности упаковки Φ (коэффициент заполнения пространства), недавно рассматривавшийся Партэ [42], нанесен в зависимости от концентрации рения для χ -фаз, образуемых рением

с цирконием, ниобием и молибденом, а также с гафнием, танталом и вольфрамом, в интервалах состава их устойчивого существования. Параметр Φ , определяемый как отношение объема атомов в элементарной ячейке ко всему ее объему, имеет в своей основе модель жестких шаров с радиусами, величина которых вычисляется по радиусам соответствующих атомов и экспериментально определенному периоду решетки. Он является критерием эффективности упаковки шаров, характеризующим конкретную структуру. Для фаз (Zr, Re) χ и (Hf, Re) χ характерны большие значения Φ , в действительности превышающие значение Φ для нелегированного рения с плотноупакованной гексагональной решеткой, равное 0,742. Разумно предположить, что подобные большие значения являются следствием эффективного заполнения большеобъемных позиций с координационным числом 16 крупными атомами циркония и гафния, поскольку интервалам состава фаз (Zr, Re) χ и (Hf, Re) χ довольно точно соответствует распределение 10 атомов циркония и гафния по 10 позициям с координационным числом 10 и остальных 48 атомов рения по позициям с координационными числами 13 и 12. Поскольку атом циркония или атом гафния гораздо крупнее рения, величина параметра Φ чувствительна к составу. Именно этим может объясняться узость интервала состава устойчивого существования таких фаз. В фазах (Nb, Re) χ и (Ta, Re) χ стабилизирующая минимальная концентрация компонента A опять-таки, как правило, согласуется с занятием атомами A позиций, соответствующих координационному числу 16, тогда как в случае менее крупных атомов ниобия или тантала эффективного заполнения пространства при занятии ими этих позиций ожидать нельзя. Таким образом, параметр Φ в этом случае получается меньше, а его

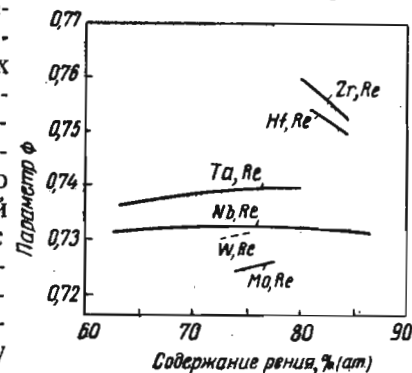


Рис. 5. Параметр эффективности заполнения пространства Φ в функции состава для χ -фаз, образуемых с участием рения

большее значения Φ , в действительности превышающие значение Φ для нелегированного рения с плотноупакованной гексагональной решеткой, равное 0,742. Разумно предположить, что подобные большие значения являются следствием эффективного заполнения большеобъемных позиций с координационным числом 16 крупными атомами циркония и гафния, поскольку интервалам состава фаз (Zr, Re) χ и (Hf, Re) χ довольно точно соответствует распределение 10 атомов циркония и гафния по 10 позициям с координационным числом 10 и остальных 48 атомов рения по позициям с координационными числами 13 и 12. Поскольку атом циркония или атом гафния гораздо крупнее рения, величина параметра Φ чувствительна к составу. Именно этим может объясняться узость интервала состава устойчивого существования таких фаз. В фазах (Nb, Re) χ и (Ta, Re) χ стабилизирующая минимальная концентрация компонента A опять-таки, как правило, согласуется с занятием атомами A позиций, соответствующих координационному числу 16, тогда как в случае менее крупных атомов ниобия или тантала эффективного заполнения пространства при занятии ими этих позиций ожидать нельзя. Таким образом, параметр Φ в этом случае получается меньше, а его

чувствительность к изменению состава в более широком интервале ослабевает. Соответственно фазовые поля расширяются, распространяясь до интервала состава, где можно ожидать образования фаз Лавеса. В фазе (Mo, Re) χ атом молибдена, по своей величине превосходящий атом рения менее чем на 2%, годится для занятия позиции с координационным числом 16 еще хуже, так как величина параметра Φ уменьшается еще больше. Параметр Φ еще зависит от состава, но его наклон имеет противоположный знак, чем в случае соответствующей кривой для (Zr, Re) χ . Ширина фазового поля опять получается ограниченной. Существующие для фазы (W, Re) χ данные позволяют вычислить единственное значение параметра Φ при содержании рения, равном 73% (ат.). Предполагалось, что зависимость параметра от состава в этом случае такая же, как и для (Mo, Re) χ .

Изложенные выше рассуждения о плотности упаковки относились только к фазам, образуемым рением с цирконием, ниобием и молибденом, а также с гафнием, танталом и вольфрамом, поскольку только для этих фаз существуют данные о параметрах решеток и фазовых диаграммах. Но в пределах существующих данных для технеция наблюдаются, как можно показать, те же самые закономерности.

Таким образом, мы приходим к выводу о том, что образование χ -фаз определяется как электронной структурой, так и влиянием величины атомов. Электронная структура, по-видимому, определяет избирательность при выборе компонентов А и В, а также смещение состава, аналогичное наблюдающемуся для σ -фаз. Размерным же фактором, влияющим на плотность упаковки, определяется протяженность интервала состава, на котором эта фаза оказывается устойчивее других промежуточных фаз.

Сложные фазы, родственные σ - и χ -фазам

Новые данные о фазах Р, R, μ и δ гораздо скуднее данных для σ - и χ -фаз, которым они родственны по структурному и электронному строению. В табл. 4 обобщены существующие сведения о наличии таких фаз.

Структурные исследования привели к уточнению данных о решетке Р-фазы в системе молибден — хром — никель [46] и определению структуры R-фазы в системе молибден — хром — кобальт [47].

Фаза (Mo, Cr, Ni)Р кристаллизуется в простейшей ромбической решетке с периодами $a_0 = 9,070 \text{ \AA}$, $b_0 = 16,983 \text{ \AA}$ и $c_0 = 4,752 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка из 56 атомов относится к просторанственной группе $D_{2h}^{16} - Pbnm$. В этой решетке существуют координационные многогранники, соответствующие координационным числам 12, 14, 15 и 16. Атомы молибдена, будучи крупнее

Таблица 4

Р-, R-, μ - и δ -ФАЗЫ						
A	B	B, % (ат.)	Температура °C	Отношение числа электро- нов к числу атомов	R_A/R_B	Источник
Р-ф а з ы						
Mo	Fe Ni	14,37	1200	7,76	1,116	[43]
Cr, Mo	Ni	40	1200	7,60	1,092	[44]
Mo	Mn, Co	25,30	1240	7,15	1,095	[14]
R-ф а з ы						
Ti	Mn	82	1050	6,46	1,121	[45]
Cr, Mo	Co	49	1200	7,47	1,082	[44]
Mo	Mn, Co	35—50	1240	7,15—7,29	1,092	[14]
Mo	Mn, Fe	20—30				
		10—45	1240	7,05—7,30	1,089	[14]
		40—60				
Ti	Si, Mn	19,79	1000	6,37	1,11	[23]
V	Si, Fe	22,36	1100	5,86	1,05	
V	Si, Co	15,40	1100	6,45	1,06	
V	Si, Ni	25,36	1100	6,55	1,05	
Nb	Si, Mn	16,79	1000	6,42	1,12	
Mo	Si, Mn	19,78	1000	6,40	1,07	
Ta	Si, Mn	16,79	1000	6,42	1,12	
W	Si, Mn	19,78	1000	6,40	1,08	
μ -ф а з ы ($D8_6$)						
Mo	Fe	~54	Ниже 1480	7,08	1,099	[6]
Mo	Co	~52—57	1175	7,62	1,118	[14]
Nb	Ni	50	?	7,5	1,178	[139]
W	Fe	~54	Ниже 1640	7,08	1,105	[6,7]
W	Co	~54	Ниже 1630	7,62	1,125	[7]
Ta	Ni	50	?	7,5	1,177	[139]
δ -ф а з ы						
Mo	Ni	49—51	1300	8,0	1,124	[7]

атомов хрома или никеля, занимают преимущественно, как и следовало ожидать, позиции высшей координации. Позиции, соответствующие координационному числу 14, они занимают вместе с атомами хрома, а позиции с координационными числами 15 и 16 занимаются, по-видимому, только ими. Атомы никеля размещаются в позициях с координационным числом 12, выявляя в этом отношении более строгую избирательность по сравнению с атомами хрома [48].

Фаза (Mo, Cr, Co)R, принадлежащая к пространственной группе $C_{3i}^2 - R\bar{3}$, обладает ромбоэдрической симметрией с 53

атомами в элементарной ячейке. Параметры ее ромбоэдрической решетки таковы: $a_0 = 9,011 \text{ \AA}$ и $\alpha = 74^\circ 27,5'$ (параметры ее эквивалентной гексагональной решетки $a_0 = 10,903 \text{ \AA}$ и $c_0 = 19,342 \text{ \AA}$). Как и в случае с P -фазой, здесь существуют 12-, 14-, 15- и 16-кратные координационные многогранники, причем атомы молибдена занимают преимущественно позиции с большим объемом (соответствующие координационным числам 14, 15 и 16). Недавно было проведено нейтронно-дифракционное изучение фазы (Mo, Mn, Fe) R для определения степени упорядочения в позициях, соответствующих координационному числу 12 [48]. Степень порядка оказалась гораздо ниже, чем в P -фазе. Атомы железа занимают такие позиции несколько избирательнее атомов марганца.

Весьма важное значение имеет структурная родственность фаз σ , P и R [46]. Элементарная ячейка P -фазы родственна элементарной ячейке σ -фазы, но обладает осью b почти удвоенной величины и образована почти двойным числом атомов. Решетка σ -фазы содержит по два одинаковых псевдогексагональных главных слоя на ячейку с угловым расхождением осей на 90° . В решетке P -фазы обе ориентации существуют во всех главных слоях. На участках же стыка ориентаций двух слоев известные гексагональные дырки σ -структуры заменяются искаженными пентагональными дырками.

Как показали Франк и Каспер [39], зависимость между главными слоями ряда рассматриваемых структур можно истолковать посредством двумерного структурного элемента, названного ими сеткой кагоме (kagomé-tile). Если главный слой σ -фазы образован совершенно бездефектным порядком сетки кагоме, то главный слой P -фазы характеризуется тем, что этот порядок многократно перемежается с дефектами упаковки, представляющими собой пятиугольные и трехугольные полосы. Эти полосы гипотетически можно изолировать и перерасположить так, что они создадут структуру μ -фазы. Эти возможности иллюстрируются на рис. 6.

Структура R -фазы, представляющая собой еще более сложный вариант, образована главным слоем, который приближенно можно охарактеризовать как сверхструктуру на главном слое P -или σ -фазы [47].

Фазе (Mo, Ni) δ , пока не имеющей изоморфного напарника, недавно приписали ромбическую структуру, относящуюся к пространственной группе $P2_12_1$ [48]. Элементарной ячейке этой ромбической решетки, близко смыкающейся с псевдотетрагональной структурой, приписали следующие параметры: $a_0 = b_0 = 9,108 \pm 0,005 \text{ \AA}$ и $c_0 = 8,852 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Как известно, слои типа σ -фазы могут располагаться перпендикулярно обеим осям a и c , но о степени упорядоченности в структуре в этом сообщении ничего не говорится.

Вероятно, к семейству этих родственных фаз нужно отнести и β -Mn [14]. В системе молибден — марганец — кобальт при 1175°C поле β -Mn проникает в эту тройную систему в виде вытянутого узкого языка, большая ось которого приблизительно параллельна большой оси σ - и μ -фаз. Известно, что структура β -Mn встречается в сплавах системы Fe — W — Mn — C [49]. Такая же структура существует и в сплавах следующих систем, не содержащих марганца: Fe — Cr — W — C [50], Fe — Mo — N, Co — Mo — N, Ni — Mo — N, Ni — Mo — O [51] и Cr — Ni — Si [52].

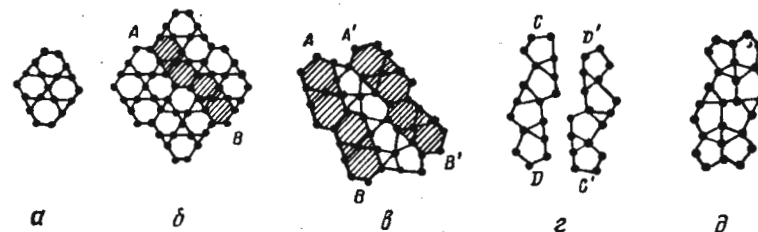


Рис. 6. Плоские сетки σ -, P - и μ -фаз, происходящие от сеток кагоме [39]:

a — сетка кагоме; b — сетка кагоме в основном мотиве структуры σ -фазы; заштрихованные шестиугольники, сопряженные с треугольниками, — структурный мотив P -фазы; c — искаженная сетка кагоме в основном мотиве P -фазы (A, B — элемент, показанный в мотиве σ -фазы; $A' - B'$ получается в результате поворота $A - B$ на 180° вокруг большой оси); дефектная серия шестиугольников и треугольников соединяет $A - B$ с $A' - B'$; d — выделенные из структуры P -фазы элементы, состоящие из сопряженных шестиугольников и треугольников ($C' - D'$ получается в результате поворота $C - D$ на 180° вокруг оси, перпендикулярной плоскости чертежа); e — элементы из сопряженных шестиугольников и треугольников при соединении образуют основной мотив μ -фазы

Рассмотрение структур этих типов выявляет наличие двух совершенно различных точек зрения на определяющую роль размерного и электронного факторов. С одной стороны, Франк и Каспер [39] отмечают, что структуры σ -, P -, R - и μ -фаз являются собой единственный в своем роде пример конфигураций смеси атомов разной величины, характеризующихся сочетанием высокой концентрации двадцатигранных конфигураций с координационным числом 12 и большой локальной плотностью с местами большой координации (с координационными числами 14, 15 и 16), больший объем которых благоприятствует вмещению крупных атомов сплава. По их убеждению, соображения упаковки обуславливают возникновение этого семейства структурных типов, а электронные факторы могут сказываться лишь при выборе разных возможных структур, удовлетворяющих требованиям плотной упаковки.

С другой стороны, Дас и Бек [14] отмечают, что если σ -, P -, R - и μ -фазы представляют собой «объемные соединения», образование которых зависит от соблюдения необходимой величины крупных и меньших атомов, то было бы возможно высказать совершенно определенные предположения относительно их состава

в некоторых тройных системах. В качестве доказательства несостоятельности подобного подхода они отмечают, что в системе Mo—Mn—Co двойная фаза (Mo, Co) μ должна проектироваться параллельно двойной линии Mn—Co, если атомы марганца (с радиусом для координационного числа 12, равным 1,30 Å) замещают атомы кобальта (с радиусом для координационного числа 12, равным 1,25 Å), или простирается параллельно двойной линии Mo—Mn, если атомы марганца замещают атомы молибдена (с радиусом для координационного числа 12, равным

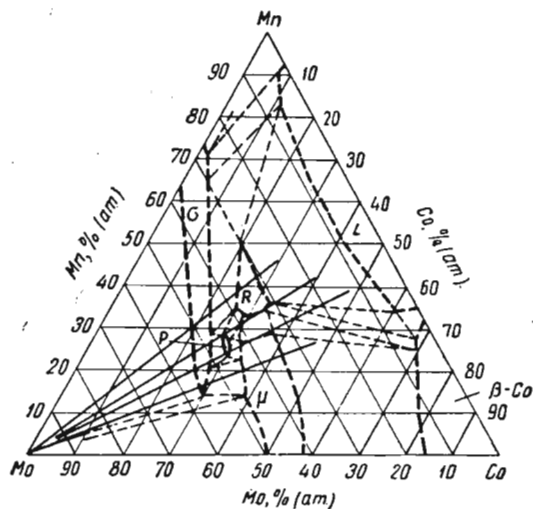


Рис. 7. Приблизительные фазовые границы на изотермическом разрезе (1240°С) тройной системы Mo—Mn—Co [14]

1,40 Å). По изотермическому разрезу системы при 1240°С, изображенному на рис. 7, можно судить, что ни того, ни другого экспериментально не наблюдается. Фазовые границы при этой температуре известны недостаточно точно, но порядок образования фаз в зависимости от состава установлен совершенно определенно. Узкое поле μ -фазы простирается вдоль прямой, параллельной полю σ -фазы, которое при несколько более высокой температуре соединяет поле (Mo, Mn) σ -фазы с полем (Mo, Co) σ -фазы, причем поле R -фазы находится на этой же линии. Между σ -фазой и полями фаз μ и R существует небольшое поле P -фазы. Та же самая последовательность фаз наблюдается и в системе Mo—Mn—Fe, если не считать того, что в ней фазы P вообще не образуется. Если эти результаты проанализировать в свете уже ранее рассмотренных корреляций между образованием σ -фаз в тройных системах с электронной концентрацией [44], то они

подтверждают ту точку зрения, согласно которой фазы σ , P , R и μ , существующие в узком интервале электронной концентрации между хромом и марганцем, объединяются родственной связью и должны по сути дела считаться «электронными соединениями», а не соединениями, образование которых определяется взаимосвязями между величиной атомов.

Дополнительный свет по данному вопросу проливает тройная система Mo—Mn—Co, если учитывать характерную для нее последовательность структур в зависимости от состава, которую надо ожидать в предположении, что определяющий фактор—размещение крупных атомов молибдена по позициям с большим объемом. Протяженность фазовых полей, представляющих интерес, идет вразрез с направлением постоянного содержания молибдена, которое диктуется соображениями, учитывающими природу электронных соединений, т. е. интересующих нас фаз. Однако в молибденовом углу можно провести ряд прямых линий, пересекающих два-три фазовых поля (как это показано на рис. 7), причем порядок их возникновения по мере повышения содержания молибдена остается во всех случаях неизменным (R , μ , P , σ). Число позиций с координационными числами 15 и 16 на элементарную ячейку должно увеличиваться в той же последовательности, если структуры определяются прежде всего по соответствующей им плотности упаковки. Данные же табл. 5,

Таблица 5
ПОЗИЦИИ ВЫСОКОЙ КООРДИНАЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛИБДЕНА
В ФАЗАХ СИСТЕМЫ Mo—Mn—Co при 1240°С

Структура фазы	Приблизительное содержание молибдена, % (ат.)	Относительная (%) доля позиций с координационными числами		
		15	16	15+16
R	34	11	15	26
μ	42	15	15	30
P	45	14	7	21
σ	30—55	13	0	13

выражающие приближенное содержание молибдена и относительную долю позиций с координационными числами 15 и 16, дают почти точно обратную картину. Доля таких позиций в фазах фактически убывает по мере роста числа атомов молибдена в элементарной ячейке, а максимальное содержание молибдена приходится на σ -фазу, в которой позиций с координационным числом 16 вообще не существует. Для подобного сопоставления особенно подходит тройная система Mo—Mn—Co, потому что для нее в единственном изотермическом разрезе появляется все семейство структурных типов. Можно было бы, однако, привести в качестве примера многие двойные системы, доказывающие ту

ФАЗЫ ТИПА Cr₃O (A15)

A ₃ B	a ₀ , Å	R _A /R _B	Источ-ник	A ₃ B	a ₀ , Å	R _A /R _B	Источ-ник
Ti ₃ Sb	5,217	0,920	[53]	Cr ₃ Ir	4,668	0,945	[6]
Ti ₃ Ir	5,007	1,077		Cr ₂ Pt	4,706	0,924	
Ti ₃ Pt	5,033	1,054		Zr ₄ Sn*	5,65	1,037	[57]
Ti ₃ Au	5,096	1,014		Zr ₃ Au	5,482	1,111	[58]
Ti ₃ Hg	5,1888	0,929		Zr ₃ Hg	5,5583	1,018	[6]
V ₃ Si	4,722	1,020		[6]	Nb ₃ Al	5,187	1,025
V ₃ Co	4,675	1,075	Nb ₃ Ga		5,171	1,040	
V ₃ Ni	4,710	1,080	Nb ₃ Ge		5,174	1,072	[58]
V ₃ Ga	4,83	0,954	Nb ₃ Rh		5,115	1,091	[6]
V ₃ Ge	4,769	0,983	Nb ₃ Sn**		5,289	0,952	
V ₃ As	4,75	0,968	Nb ₃ Sb	5,26	0,923		
V ₃ Rh	4,767	1,001	Nb ₃ Os	5,121	1,085		
V ₃ Pd	4,816	0,978	Nb ₃ Ir	5,131	1,082		
V ₃ Sn	4,94	0,871	[54]	Nb ₃ Pt	5,153	1,058	
V ₃ Sb	4,92	0,846	[6]	Nb ₃ Au	5,21	1,018	
V ₃ Ir	4,785	0,992		Mo ₃ Al	4,950	0,978	[55]
V ₃ Pt	4,808	0,970		Mo ₃ Si	4,888	1,061	
V ₃ Au	4,88	0,933		Mo ₃ Ga	4,94	0,992	
Cr ₃ Si	4,550	0,972		[55]	Mo ₃ Ge	4,9330	1,023
Cr ₃ Ga	4,645	0,909	[6]	Mo ₃ Tc	4,934	1,029	**
Cr ₃ Ge	4,623	0,936		Mo ₃ Os	4,973	1,035	
Cr ₃ Ru	4,683	0,957		Mo ₃ Ir	4,973	1,032	[6]
Cr ₃ Rh	4,656	0,953		Ta ₃ Sn	5,276	0,950	[58]
Cr ₃ Os	4,677	0,948		[56]	Ta ₃ Sb	5,260	
				Ta ₃ Au	5,222	1,017	

* По данным Дэрби и Лэма (частное сообщение). Следует отметить необычный стехиометрический состав этой фазы.

** Период решетки по неопубликованным данным Цеглера и Дауни.

точку зрения, что набор структур при различном содержании определяется далеко не плотностью упаковки. Так, в системах Nb — Re и Ta — Re σ-фаза, в структурном отношении менее благоприятствующая размещению крупных атомов ниобия или тантала, чем χ-фаза, образуется при более высоком содержании этих металлов, чем χ-фаза. Еще один такой пример являет собой возникновение фаз (Mo, Fe) μ и (Mo, Co) μ при более низком содержании молибдена, чем это наблюдается для фаз (Mo, Fe) σ и (Mo, Co) σ.

Хотя рассматривавшиеся нами структуры фактически являются конфигурациями с весьма плотной упаковкой и хотя ясно, что различные атомы размещаются по позициям в решетке избирательно и в какой-то мере сообразно их величине, по-видимому, все же регулярности периодической системы элементов, проявляющиеся в возникновении этих фаз и их составе, нельзя просто относить за счет величины атомов. В некоторых случаях, а именно в случае рассматривавшейся нами тройной системы Mo — Mn — Co, некоторые взаимосвязи между составом и структурой в действительности прямо противоречат тому, чего нужно было бы ожидать при определяющей роли величины атомов. Известно высказывание о том, что атомы того или иного элемента могут обладать в определенной структуре разной эффективной величиной в зависимости от своего электронного состояния и что наблюдавшиеся «электронные факторы» связаны с проявлением их способности изменять свою эффективную величину [22]. Чтобы выяснить взаимосвязь между энергетическими состояниями электронов в различных структурах и эффективной величиной атомов, потребуются гораздо более совершенные модели структуры полос в промежуточных фазах.

Фазы типа Cr₃O

Обычной структурой, отвечающей формуле A₃B, обладает Cr₃O. Элементы групп титана, ванадия и хрома являются компонентом А, тогда как компонентом В служат элементы групп марганца, железа, кобальта, никеля и меди. Таким образом, фазы типа Cr₃O существуют в системах, охватывающих почти весь диапазон пар переходных металлов, которые являются предметом настоящего обзора. Компонентами В являются также элементы групп алюминия, кремния и фосфора. В табл. 6 дается перечень 49 соединений, обладающих структурой типа Cr₃O.

Эту структуру называют также структурой «β-вольфрама», однако против того, чтобы пользоваться этими двумя терминами вперемежку, можно выдвинуть возражения. Структура, о которой раньше думали, что она является β-модификацией вольфрама и которая, как позднее выяснилось, была структурой окиси вольфрама, характеризуется хаотичным размещением атомов компонентов по узлам решетки [3], тогда как Cr₃O, равно как и

все другие рассматриваемые в настоящем подразделе фазы, насколько об этом можно сейчас судить, отличаются упорядоченным размещением атомов. Термин «β-вольфрам» лучше было бы зарезервировать в качестве запасного названия для новых фаз, обладающих хаотичным распределением атомов.

В структуре типа Cr₃O всякий атом А окружен 14 соседями, находящимися, однако, не на одинаковом расстоянии. Два ближайших к нему соседних атома, находящихся на расстоянии $\frac{1}{2} a_0$ от него, образуют вместе главную цепочку атомов А, располагающуюся вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Из остальных 12 соседних атомов 4 приходятся на долю атомов В, находящихся на расстоянии $\frac{\sqrt{5}}{4} a_0$ (это на 12% больше величины $\frac{1}{2} a_0$), и 8 на долю атомов А, находящихся на расстоянии, на 22% превышающем кратчайшее расстояние А — А. Таким образом, координационная

оболочка вокруг атома А совсем не сферична. Всякий атом В окружен 12 атомами А, отстоящими от него на одинаковом расстоянии и располагающимися по вершинам координационного многогранника, который представляет собой сильно деформированный икосаэдр [22]. Смыкания атомов В—В нет, а расстояние d_{AB} равно $\frac{\sqrt{5}}{4}a_0$.

Вопрос об эффективной величине атомов в фазах со структурой типа Cr_3O рассматривался в ряде статей. Геллер [59, 60] вычислил ряд значений эффективной величины радиусов, соответствующих координационному числу 12, с помощью которых постоянные решетки фаз можно воспроизвести с точностью до $\pm 0,03 \text{ \AA}$. Постоянные решетки вычисляли сложением радиусов атомов двух компонентов и умножением на геометрический коэффициент $4/\sqrt{5}$. Полинг [61] предложил другой вариант определения значений радиусов и пользовался при вычислении постоянных решеток тем же выражением, что и Геллер, если не считать статистических весов радиусов атомов А и В, отражающих соответствие фаз формуле A_3B . В отношении радиусов Геллера Невитт [58] отмечает, что в их основу заложено то обстоятельство, что в первом приближении (с точностью до $\pm 0,03 \text{ \AA}$) разность периодов решетки при переходе от одного компонента А к другому не зависит от компонента В и в пределах той же точности эта разность при этом остается неизменной для любого компонента А. Но, как было показано, поскольку величина радиусов определялась для расстояний А—В, их нельзя однозначно определить по результатам измерения периодов решетки и при единственном предположении наличия стыка А—В.

Хотя ни величину r_A , ни величину r_B по направлению соприкосновения А—В нельзя определить в абсолютном смысле, возможность охарактеризовать постоянные решетки с использованием схем атомных радиусов, по-видимому, обусловлена требованием, чтобы атомы каждого вида обладали зафиксированной величиной в направлении А—В, что не зависит от природы компонента. Это находится в явном противоречии с эффективной величиной атома А в направлении А—А. Величина отношения радиусов R_A/R_B для координационного числа 12 должна влиять на величину r_{AA} , что можно проиллюстрировать графическим анализом, использованным Берри и Рейнором [62], а также Лавесом [3], влияния размерного фактора в фазах Лавеса. На рис. 8 нанесены значения разности $(D_A - d_A)$ в зависимости от величины отношений R_A/R_B . Здесь $(D_A - d_A)$ — разность между межатомным расстоянием D_A в чистом металле для координационного числа 12 и эффективным атомным расстоянием d_A в фазе типа Cr_3O , равным $a_0/2$. Все значения разности $(D_A - d_A)$ имеют положительную величину, свидетельствуя о том, что расстояния А—А вдоль цепочки атомов А по направлению $\langle 100 \rangle$ на 8—12% ко-

роче межатомных расстояний для координационного числа 12, вычисленных для чистых элементов групп титана, ванадия и хрома. Необычайно малая величина межатомного расстояния обусловлена, вероятно, образованием сильно направленных связей вдоль взаимно перпендикулярных главных рядов атомов А [3]. Несмотря на значительный разброс экспериментальных точек на этом графике, сжатие атома А сопровождается и сжатием атома В, с которым он соединяется. Черные кружки на графике, относящиеся к семейству ванадиевых фаз, охватывают весь широкий интервал изменения величины отношения R_A/R_B , иллюстрируя данную тенденцию. Возникновение регулярных изменений в величине атомов, которые коррелируются со сравнительной величиной атомов, наблюдается также в других семействах структурных фаз и может быть увязано с плотностью упаковки. Примечательно, что и сокращение размеров атомов, по-видимому, достигает минимальной величины для нижнего предела отношения R_A/R_B и что этот предел совпадает, по сути дела, с теоретической величиной этого отношения, равной 0,81 при одновременном существовании соприкосновений типов А—А и А—В.

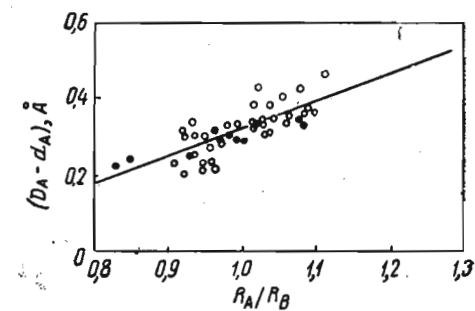


Рис. 8. Сжатие решетки по направлению А—А в фазах типа Cr_3O в зависимости от величины отношения R_A/R_B (сплошными точками отмечены ванадиевые фазы)

Следовательно, атом А в отношении своей эффективной величины проявляет двойственную природу, что явно не согласуется с тем, что он обладает сферической формой. Его эффективная величина в направлении А—В остается в различных фазах типа Cr_3O почти неизменной характеристикой, тогда как в направлении А—А она изменяется в зависимости от сравнительной величины атома другого компонента.

По тенденции к образованию фаз типа Cr_3O единообразия среди элементов, принадлежащих одной и той же группе периодической системы, не существует. Относящийся к первому большому периоду элемент проявляет особенно сильное средство к образованию фаз типа Cr_3O , ослабевающее с переходом к элементам II и затем III периодов, относящихся к той же группе. Отчасти подобная избирательность обусловлена влиянием относительной величины атомов. Как можно усмотреть из данных табл. 6 и рис. 8, для образования фазы типа Cr_3O необходимо, чтобы атомные радиусы компонентов, соответствующие координационному числу 12, отличались друг от друга не больше чем на 15% [58]. Однако эти же данные явно свидетельствуют о влиянии и какого-то иного фактора.

Рис. 9 иллюстрирует, как ослабевает тенденция к образованию соединения типа Cr_3O с переходом от низшего большого периода к высшему для элементов группы ванадия. Ванадий образует 13 фаз с указанными на рис. 9, а компонентами В. В случае ниобия число таких фаз равно уже 10 (рис. 9, б). Исчезновение трех фаз с переходом к ниобию (для кремния, никеля и кобальта) объясняется неблагоприятно большой величиной отношения радиусов. Однако этим нельзя объяснить отсутствие соединений Nb_3As и Nb_3Pd , так как величина отношения R_A/R_B в этих двух случаях попадает в интервал благоприятствующих значений. Тантал же, атомный радиус которого фактически равен атомному радиусу ниобия и который должен был бы образовывать столько же фаз, что и ниобий, если бы эта способность определялась только размерным фактором, образует всего лишь три фазы с элементами, указанными на рис. 9, в. В группах титана и хрома элементы III большого периода, т. е. гафний и вольфрам, вообще не образуют фаз типа Cr_3O , что служит доказательством ограничительного влияния роста атомного номера компонента А. Это влияние, вероятно, имеет электронное происхождение, хотя данный вопрос окончательно не выяснен.

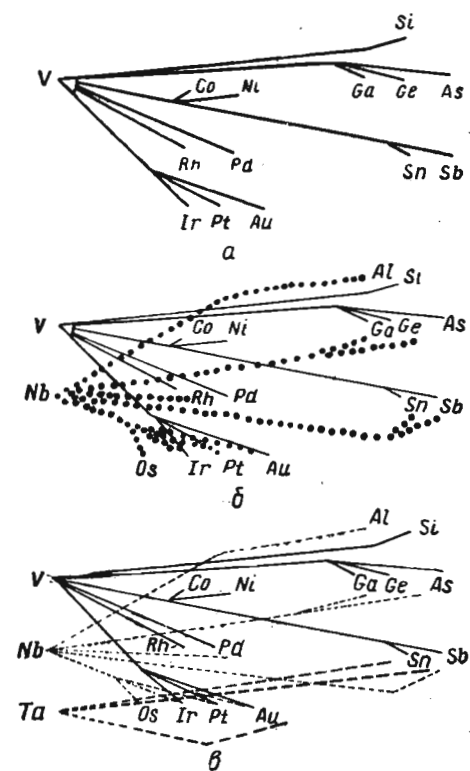


Рис. 9. Фазы структурного типа Cr_3O , где элемент группы ванадия — компонент А

Фазы состава A_2B : фазы типа Ti_2Ni , $MoSi_2$ и $CuAl_2$

Существующие в настоящее время кристаллографические данные позволяют разделить соединения с составом, отвечающим формуле A_2B , на три структурных типа приблизительно одинаковой устойчивости, а именно Ti_2Ni , $MoSi_2$ и $CuAl_2$.

Соединения со структурой Ti_2Ni (η -карбиды) образуются

только переходными элементами, а в присущей им структуре существуют атомные позиции высокой координации, аналогичные позициям, имеющимся в структурах фаз σ , P , R и μ . Двойные фазы типа Ti_2Ni перечислены в табл. 7. Как правило, эти соединения имеют состав, близко отвечающий формуле A_2B , если не считать двух приведенных в этой таблице исключений, о которых речь пойдет ниже.

Таблица 7
ДВОЙНЫЕ ФАЗЫ ТИПА $TiNi$ (E_9)

A_2B	$a_0, \text{ \AA}$	R_A / R_B	Источник
Sc_2Pd	12,427	1,193	* [6]
Ti_2Co	11,30	1,168	
Ti_2Ni	11,33	1,173	
$Nb_3Fe_2^{**}$	11,262	1,152	[13]
$HfMn^{**}$	11,812	1,212	[63]
Hf_2Fe	12,055	1,240	
Hf_2Co	12,104	1,262	
Hf_2Rh	12,326	1,175	
Hf_2Ir	12,352	1,164	
Hf_2Pt	12,461	1,139	

* По данным Олдред (частное сообщение).

** Следует обратить внимание на отклонение от стехиометрической формулы A_2B .

Пространственное расположение 96 атомов в элементарной ячейке г. ц. к. решетки как у Ti_2Ni определили рентгеновским методом Юрко с сотрудниками [65], а их результаты были подтверждены данными нейтронографического исследования Мюллера и Нотта [66]. Эта решетка принадлежит к пространственной группе $Oh_7^2 - Fd3m$; 32 атома никеля занимают позиции 32 (e) при координационном числе 12, образованном тремя атомами никеля и девятью атомами титана, которые располагаются по вершинам деформированного икосаэдра. 16 атомов титана занимают позиции 16 (c) при координационном числе 12, образованном равным числом атомов титана и никеля; остальные 48 атомов титана занимают позиции 48 (f), соответствующие координационному числу 14 (10 атомов титана и 4 атома никеля). Заполнение позиций большего объема, соответствующих координационному числу 14, более крупными атомами, в данном случае атомами титана, согласуется с тем, что мы наблюдали для σ -фазы или иных родственных ей фаз.

К сожалению, структурными исследованиями не охвачены другие фазы, изоморфные с Ti_2Ni . Вероятно, не случайно во всех таких соединениях атом компонента А крупнее атома компонента В. Среднее значение отношения R_A/R_B для двойных фаз равно 1,19, причем отклонения от среднего значения не превышают

6%. Таким образом, надо полагать, что и в других случаях атомы компонента А должны занимать такие же позиции, что и атомы титана, а ограничение в отношении сравнительной величины атомов должно соответствовать условию наиболее плотной упаковки.

Хотя благоприятная величина отношения R_A/R_B должна, по видимому, считаться необходимым условием, оно, разумеется, отнюдь не является достаточным. Полное отсутствие двойных фаз с участием циркония в качестве компонента А объяснить на основе данного критерия нельзя. Еще не совсем ясно, почему, например, отсутствуют циркониевые фазы или почему в качестве компонентов В фаз типа Ti_2Ni чаще всего фигурируют элементы группы кобальта. Существуют, правда, отрывочные данные, на основании которых можно полагать, что отбор элементов В определяется электронной концентрацией. В работе [63] упоминается о том, что в тройных системах $Hf - Ni - Ru$, $Hf - Ni - Re$ и $Hf - Ni - Os$ образуются фазы типа Ti_2Ni . В этих трех системах гафний, являющийся компонентом А, соединяется с парой компонентов В, одним из которых является никель, лежащий справа от группы кобальта, а другим — элемент II или III больших периодов, лежащий слева от группы кобальта. Хотя фазы типа Ti_2Ni отсутствуют во всех предельных двойных комбинациях, в указанных тройных системах они наблюдаются в виде узких фазовых полей, которые отвечают формуле $A_2V_xB'_{1-x}$ и которые обычно соответствуют промежуточным значениям отношения числа электронов к числу атомов, благоприятствующим образованию этой структуры.

Кислород играет интересную роль в кристаллохимии фаз типа Ti_2Ni . Он растворяется в двойных фазах и способен стабилизировать многие новые тройные фазы [63]. В табл. 8 приведен перечень известных тройных фаз типа Ti_2Ni . Большая часть этих фаз — стабилизированные кислородом производные несуществующих двойных фаз. Если это не оговорено особо, состав, приводимый для каждой стабилизированной кислородом фазы, соответствует максимальной концентрации кислорода по экспериментальным данным. Влияние кислорода сводится к более чем трехкратному увеличению числа комбинаций, для которых фаза типа Ti_2Ni является устойчивой. Хотя двойных фаз с участием циркония в качестве компонента А не существует, кислород стабилизирует восемь циркониевых фаз, причем в тройных системах с кислородом образуется много дополнительных фаз с титаном в качестве компонента А. Компоненты В принадлежат в случае двойных фаз лишь к группам кобальта и никеля; наличие кислорода расширяет число компонентов В за счет элементов групп ванадия, хрома, марганца, железа и меди.

Мюллер и Нотт (Mueller M. H., Knott H. W., неопубликованная работа) изучали фазы составов Ti_4Ni_2O и Ti_4Cu_2O методами нейтронной дифракции. Первый состав соответствует предельной

ТРОЙНЫЕ ФАЗЫ ТИПА $TiNi$ ($E9_3$)

Состав при максимальном содержании кислорода	R_A/R_B	Источник	Состав при максимальном содержании кислорода	R_A/R_B	Источник
Стабилизированные кислородом фазы					
Ti_3Cr_3O	1,140	[67, 68]	$Mo_3Mn_2O^*$	1,074	[71]
Ti_3Mn_3O	1,121	[64]	$Mo_3Fe_3O^*$	1,099	
Ti_4Fe_2O	1,148	[6]	$Mo_3Co_3O^*$	1,118	
Ti_4Cu_2O	1,144		$Mo_3Ni_3O^*$	1,124	
Ti_4Rh_2O	1,087	[63]	Hf_4Ni_2O	1,268	[63]
Ti_2Ir_2O	1,077		$Hf_4Pd_2O^*$	1,148	[64]
Ti_4Pt_2O	1,054		[69]	$Ta_3Mn_3O^*$	1,125
$Ti_4Pd_2O^*$	1,062	$W_3Mn_3O^*$		1,080	[71]
Zr_3V_3O	1,190	[70]	$W_3Fe_3O^*$	1,105	
Zr_3Cr_3O	1,250		$W_3Co_3O^*$	1,125	
Zr_3Mn_3O	1,228	[63]	$W_3Ni_3O^*$	1,130	
Zr_3Fe_3O	1,258				
$Zr_{4,2}Rh_{1,8}O$	1,191				
Zr_4Pd_2O	1,164	[63]			
$Zr_{4,2}Ir_{1,8}O$	1,180				
$Zr_{4,4}Pt_{1,6}O$	1,155				
Тройные фазы без кислорода					
	A_2B	R_A/R_B	Источник		
	$Hf_2Ni_{0,67}Ru_{0,33}$	1,237	[63]		
	$Hf_2Ni_{0,67}Ru_{0,33}$	1,226			
	$Hf_2Ni_{0,67}Os_{0,33}$	1,232			

* Состав определен недостаточно точно.

растворимости кислорода в Ti_2Ni , тогда как второй характеризует приближенно состав стабилизированной кислородом структурной фазы в тройной системе $Ti - Cu - O$. По их данным, в Ti_4Ni_2O атомы титана и никеля занимают те же позиции, что и в двойной фазе, а кислород находится в позициях 16 (d) пространственной группы $O_h^7 - Fd3m$, остающихся в двойной фазе незаполненными. В Ti_4Cu_2O атомы меди замещают атомы никеля в позициях 32 (e).

Эти результаты не согласуются со схемой порядка размещения атомов, предлагавшейся ранее Карлссоном [73] на основе данных рентгеновского исследования. Его предположение о том, что атомы кислорода занимают позиции 16 (c) ошибочно, как это установлено в настоящее время. Однако эта его догадка и исправленная схема имеют то общее, что кислороду отдается 16 мест в решетке, являющихся междоузельными по отношению к 96 ее узлам, занимаемым атомами металлов.

То обстоятельство, что кислород растворяется в структуре типа Ti_2Ni , заполняя междоузлия, доказываемое результатами измерения плотности, а также формой однофазных полей в тройных системах с кислородом [73]. Они узки в отношении растворимости металлических компонентов и вытянуты вдоль линии составов, которая слабо отклоняется от состава, отвечающего формуле A_2B , почти во всех случаях заканчиваясь в точке предельной растворимости кислорода, равной $\sim 14\%$ (ат.). Это соответствует заполнению атомами кислорода 16 мест в элементарной ячейке, содержащей 112 атомов. На рис. 10 фазовые поля типа Ti_2Ni тройных систем $Ti-Ni-O$, $Ti-Co-O$, $Ti-Fe-O$ и $Ti-Mn-O$ размещены бок о бок, чтобы проиллюстрировать

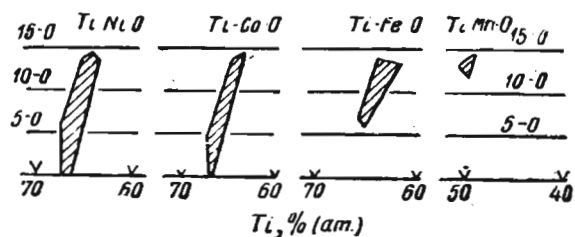


Рис. 10. Интервалы концентрации кислорода в фазах типа Ti_2Ni , существующих в тройных системах $Ti-Ni-O$, $Ti-Co-O$, $Ti-Fe-O$ и $Ti-Mn-O$

эту их особенность, равно как и регулярность в отношении минимальной концентрации кислорода. Для никеля и кобальта фазовые поля включают состав с нулевым содержанием кислорода, тогда как в случае железа и марганца минимальная концентрация кислорода соответственно равна 6 и 12% (ат.). По мнению автора настоящей статьи, это выражает влияние электронной концентрации в условиях, когда кислород играет роль акцептора электронов [74]. Распространение этой точки зрения на все фазы типа Ti_2Ni не может выйти за рамки лишь качественной трактовки из-за неопределенности наших сведений об истинной валентности разных элементов и, что еще серьезнее, из-за неопределенности в отношении деталей строения зон, которые должны лежать в основе всякой корреляции с электронной концентрацией.

Периоды решеток тройных фаз могут быть найдены в разных источниках и в табл. 8 не приводятся, потому что даваемые в литературе значения a_0 не во всех случаях соответствуют составам, указанным в этой таблице.

Как уже отмечалось, для части фаз наблюдаются отклонения от обычной формулы A_2B . Наиболее существенны отклонения, возникающие в тех случаях, когда компонентом В является хром или марганец. В случае этих элементов стехиометрический со-

став смещается от формулы A_2B к формуле AB , как об этом свидетельствуют двойная фаза $NiMn$ в табл. 7 и стабилизированные кислородом фазы Ti_3Cr_3O , Ti_3Mn_3O , Zr_3Cr_3O и Zr_3Mn_3O (см. табл. 8). Менее значительное отклонение от стехиометрического состава наблюдается в фазах тройных систем $Zr-Rh-O$, $Zr-Ir-O$ и $Zr-Pt-O$, в которых эти фазовые поля слегка смещены в богатую цирконием сторону к линии, соответствующей составу $(Zr_2B)_{1-x}O_x$. Кроме того, сообщалось [13], что в системе $Nb-Fe$ вблизи от состава Nb_3Fe_2 существует фаза со структурой Ti_2Ni . Смысл подобных отклонений от стехиометрического состава, вероятно, останется скрытым, пока не удастся установить порядок размещения атомов в соответствующих фазах.

Такие карбиды родственной структуры, которым приписывают формулы W_3Fe_3C (η_1 -карбиды) и W_4Fe_2C (η_2 -карбиды), настоящим обзором не охватываются, поскольку в нашем распоряжении имеются лишь весьма отрывочные сведения о точном положении межфазовых границ и порядке размещения атомов в решетках¹. Вопросы образования этих фаз рассматриваются в обзорной статье [70]. Чтобы установить взаимосвязь между такими фазами и рассматриваемыми здесь родственными по структуре фазами, потребуются новые исследования карбидов.

Соединения с тетрагональной структурой типа $MoSi_2$, образующие вторую группу фаз, отвечающих по своему стехиометрическому составу формуле A_2B , перечислены в табл. 9. Отмечая заранее, что фазы типа $MoSi_2$ часто имеют состав, отвечающий и формуле AB_2 , было бы логично рассмотреть все фазы этой группы совместно. В этих целях в табл. 9 дается и перечень изоструктурных фаз, отвечающих формуле AB_2 .

Соединения со стехиометрическим составом A_2B охватывают главным образом соединения, образуемые элементами группы титана в качестве компонента А, с палладием или элементом группы меди в качестве компонента В. Интересно отметить, что элементы группы титана выполняют роль компонента А при образовании фаз типа Ti_2Ni и типа $MoSi_2$, так что структура таких фаз, по-видимому, зависит от того, какой элемент служит компо-

¹ Кристаллогеометрический анализ структуры η -карбида показал [Я. С. Уманский и Н. Т. Чеботарев. Изв. АН СССР, серия физ., 15, 24 (1951)], что предельная концентрация углерода в нем соответствует формуле Me_4C , а не Me_6C , как пишет в соответствии с представлениями Вестгрена об этой структуре автор статьи. Реальные образцы η -карбида содержат по данному указанной работы до 17% (ат.) С (вместо 14% по формуле Me_6C и 20% по формуле Me_4C). Они являются твердыми растворами металла в соединении Me_4C , построенными по типу вычитания.

Как установлено М. М. Вабишем, Ф. К. Тарьяновым и Е. Н. Кисляковой [ЖФХ, 9, 522 (1941)], в спеченных сплавах $W-Co-C$ и $W-Ni-C$, кроме η -карбида, может возникнуть двойной карбид с предельным содержанием углерода, отвечающим формуле $Me_{12}C$. Уманский и Чеботарев обнаружили этот карбид в сплавах $Fe-W-C$. Атомы металла занимают в этой фазе те же позиции, что и в η -карбиде, атомы углерода 8 позиций из 24, которые они могут занимать в элементарной ячейке η -карбида. Прим. ред.

ФАЗЫ ТИПА $MoSi_2$ ($C11_b$)

Соединение	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	R_A/R_B	Источник	
A_2B					
Ti ₂ Cu	2,944	10,786	1,144	[66]	
Ti ₂ Pd	3,090	10,054	1,062	[75]	
Ti ₂ Cd	2,865	13,42	0,932	[76]	
Cr ₂ Al	3,004	8,647	0,895	[6]	
Zr ₂ Cu	3,220	11,183	1,254	[75]	
Zr ₂ Pd	3,306	10,894	1,164	[75* ¹ , 77]	
Zr ₂ Ag	3,246	12,004	1,109	}	
Zr ₂ Au	3,28	11,6	1,111		[75]
Tc ₂ Al	2,98	9,50	0,950	* ₂	
Hf ₂ Cu	3,170	11,133	1,236	}	
Hf ₂ Pd	3,251	11,061	1,148		[75]
Hf ₂ Au	3,231	11,606	1,096		
AB_2					
ZrPd ₂	3,426	8,644	1,164	[77]* ₃	
ZrAu ₂	3,544	8,732	1,111	* ₃	
MoSi ₂	3,203	7,887	1,061	}	
MoGe ₂	3,313	8,195	1,023		[6]
GdAg ₂	3,728	9,296	1,247	}	
GdAu ₂	3,732	9,014	1,250		[78]
DyAg ₂	3,6957	9,213	1,227		
DyAu ₂	3,6940	8,956	1,230	[78]	
HfPd ₂	3,399	8,658	1,148	[77]* ₃	
HfAu ₂	3,527	8,663	1,096	[57]* ¹ , * ₃	
MgHg ₂	3,838	8,799	1,018	}	
WSi ₂	3,211	7,868	1,068		[6]
ReSi ₂	3,129	7,674	1,042		

*₁ Периоды решетки по данным из этого источника.*₂ По данным Дэрби и Лэма (частное сообщение).*₃ По неопубликованным данным автора и Дауни.

мы А и В при образовании соединения изменяют свою величину, приспособляясь друг к другу, чтобы достичь одинаковой величины, что требуется данной структурой. Если величина отношения R_A/R_B превышает идеальное значение, то эффективная величина атома А должна уменьшаться, а атом В должен расширяться. Изменений противоположного знака надо ожидать в том случае, когда отношение R_A/R_B меньше единицы.

Проанализировать изменения величины можно по тому же методу, которому мы следовали при рассмотрении фаз типа Cr_3O . Существование контактов А—А в фазах A_2B позволяет вычислить величину d_A из выражения

$$d_A = 1/2 \sqrt{2a_0^2 + c_0^2}.$$

нентом В. Фазы со структурой типа Ti_2Ni образуются чаще всего, когда компонентом В является элемент из группы кобальта и реже из группы никеля, тогда как в случае выполнения роли компонента В элементом группы меди образуется фаза со структурой типа $MoSi_2$. Фазы с составом, отвечающим формуле AB_2 , образуют разнородную группу соединений, трудно классифицируемых в свете закономерностей периодической системы элементов. Особый интерес создается существованием структуры типа $MoSi_2$ у обоих составов (A_2B и AB_2) в системах Zr—Pd, Zr—Au и Hf—Au.

Как утверждает Лавес [3], в структуре типа $MoSi_2$ всякий атом окружен десятью другими соседними атомами, находящимися на одинаковом расстоянии от первого. В действительности так и обстоит дело для ограниченного числа изоструктурных соединений, которые он перечисляет в своей монографии. Такой же координационный многогранник существует и в перечисленных в табл. 9 фазах, отвечающих формуле AB_2 . Всякий атом компонента В окружен пятью одинаковыми с ним атомами и пятью атомами элемента А, тогда как каждый атом А окружен десятью атомами В. С другой стороны, для фаз A_2B характерна большая величина осевого числа c/a , значительно превышающая осевые числа для фаз AB_2 , чем и обусловлено большее искажение многогранника, соответствующего координационному числу 10. Два атома из окружения, образованного десятью атомами, находятся от центрального атома на расстоянии, на 25—30% превышающем расстояние до прочих восьми атомов. Таким образом, применительно к фазам A_2B правильнее было бы рассматривать окружение не из 10, а из 8 атомов. Атомы А окружены четырьмя одинаковыми с ним и четырьмя инородными атомами, а атом В имеет окружение из восьми ближайших с ним соседних атомов А.

В фазах A_2B расстояние между соседними атомами А, обозначаемое d_A , равно, по сути дела, расстоянию d_{AB} между атомом А и атомом В. Эффективный радиус атома А, обозначаемый через r_A , равен $1/2 d_A$, а величину r_B можно определить из выражения

$$r_B = d_{AB} - 1/2 d_A = r_A,$$

если предположить одновременное соприкосновение атомов А—А и А—В. Равенство радиуса r_A радиусу r_B и является требованием, соблюдение которого должно выполняться при образовании фаз AB_2 ; отсюда важный вывод о том, что идеальное значение отношения радиусов r_A/r_B для всех фаз типа $MoSi_2$ должно равняться единице.

Как видно из табл. 9, значения отношения атомных радиусов R_A/R_B , соответствующих координационному числу 12, отклоняются в обе стороны от идеальной величины, хотя в большинстве случаев они несколько превышают ее. Надо полагать, что ато-

Этой же формулой можно воспользоваться и для вычисления величины d_B в фазах AB_2 , если в них соприкасаются два атома В. На рис. 11 значения разностей $(D_A - d_A)$ и $(D_B - d_B)$ нанесены в зависимости от величины отношения R_A/R_B для фаз со структурой $MoSi_2$, по своему составу отвечающих формулам A_2B и AB_2 . На этом графике наблюдается некоторый разброс данных, обычный в подобных случаях, но он ясно показывает, что значения разностей $(D_A - d_A)$ и $(D_B - d_B)$ укладываются на две прямые, которые пересекаются при значении отношения R_A/R_B , очень близком к единице. Совпадение точки пересечения с идеальным значением отношения радиусов, а также то обстоятельство, что

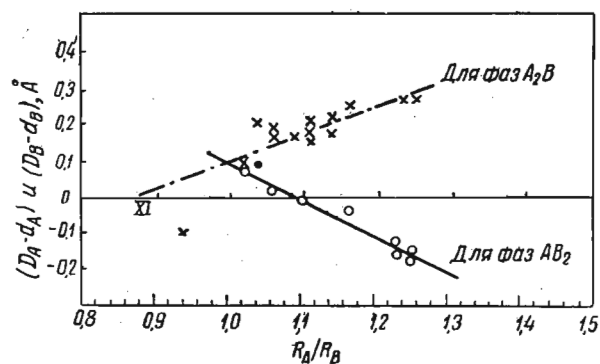


Рис. 11. Сжатие атомов в зависимости от величины отношения R_A/R_B для фаз типа $MoSi_2$

сокращение размеров близко к нулю, когда один радиус равен другому, доказывает, что главное изменение величины атомов обоих компонентов выражает взаимную приспособляемость к геометрии решетки. На это главное изменение налагается небольшое положительное сжатие и тех, и других атомов, смещающее пересечения в точку, лежащую над линией нулевого сокращения размеров.

Проведенный анализ наглядно продемонстрировал известный [3] принцип, который будет подтвержден и для других структур. Согласно этому принципу, эффективная величина атомов, которую они проявляют в конкретной структуре, не должна считаться равной их величине в кристаллической решетке элемента, если только отношение R_A/R_B не равно приблизительно идеальному его значению, типичному для данной структуры. Почти всегда отношение R_A/R_B заметно отличается от идеального. Поэтому промежуточные фазы в большинстве случаев характеризуются дополнительными изменениями величины атомов, компенсирующими то обстоятельство, что отношение R_A/R_B отклоняется от идеального значения.

В ограниченном числе двойных систем, особенно в случае систем циркония с кобальтом, циркония и гафния с никелем, а также тория с элементами группы меди, преимущественно образуется тетрагональная структура типа $CuAl_2$, а не та или иная фаза, типичная для состава A_2B . В табл. 10 дается перечень

Таблица 10

ФАЗЫ ТИПА $CuAl_2$ (C16)

A_2B	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	R_A/R_B	Источник	A_2B	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	R_A/R_B	Источник
Na_2Au	7,417	5,522	1,325	[6]	Sn_2Fe	6,533	5,323	1,213	[6]
Al_2Cu	6,066	4,874	1,120		Sn_2Co	6,361	5,452	1,234	
Sc_2Co	6,374	5,616	1,311	*	Sn_2Rh	6,411	5,654	1,149	[81]
Ti_2B	6,11	4,56	1,492	[3]	Sb_2Ti	6,66	5,81	1,088	
Cr_2B	5,18	4,32	1,308	[6]	Sb_2V	6,55	5,63	1,181	[6]
Mn_2B	5,148	4,208	1,331		Hf_2Ni	6,74	5,58	1,268	
Fe_2B	5,109	4,248	1,300	[79]	Ta_2B	5,785	4,867	1,497	[81]
Co_2B	5,016	4,220	1,278		Ta_2Si	6,157	5,04	1,112	
Ni_2B	4,990	4,244	1,271	[79**—81]	W_2B	5,564	4,740	1,437	[6]
Ge_2Fe	5,911	4,951	1,075		Pb_2Rh	6,664	5,865	1,301	
Zr_2Si	6,6120	5,2943	1,215	[6]	Pb_2Pd	6,849	5,833	1,272	[6]
Zr_2Co	6,367	5,513	1,280		Pb_2Au	7,325	5,655	1,214	
Zr_2Ni	6,490	5,270	1,286	[6]	Th_2Al	7,62	5,86	1,256	[6]
Mo_2B	5,543	4,735	1,429		Th_2Cu	7,28	5,74	1,407	
In_2Ag	6,883	5,615	1,151	[6]	Th_2Zn	7,60	5,64	1,290	[6]
Sn_2Mn	6,660	5,445	1,185		Th_2Ag	7,56	5,84	1,244	
					Th_2Au	7,42	5,95	1,247	

* По данным Олдред (частное сообщение).

** Периоды решетки по данным из этого источника.

соединений типа $CuAl_2$, образующихся в перечисленных системах, равно как и иные изоструктурные им соединения. Как известно из детального анализа структуры типа $CuAl_2$, проведенного Лавесом [3], ее нельзя охарактеризовать единственным идеальным значением отношения радиусов. По его предположению, в данном случае соприкосновения одинаковых атомов не существует, так что периоды решетки определяются только контактами А—В. Как установил Лавес, вероятный диапазон изменения отношения r_A/r_B , в котором возможны контакты А—В без одновременного наличия контактов А—А или же В—В, простирается от 1,081 до 1,499. Вместе с тем он показал, что значения R_A/R_B для всех известных к тому времени фаз укладывались в этот интервал. Со времени написания Лавесом своего обзора было также установлено, что в этот интервал укладываются значения отношения радиусов и для координационного числа 12. Ясно, что структура типа $CuAl_2$ не накладывает сурового ограничения на относительную величину атомов ее компонентов, требуя только, чтобы размеры атомов делали возможным лишь контакты А—В.

Менее жесткое ограничение в отношении величины атомов в случае структуры типа CuAl_2 и является, по-видимому, причиной того, почему в интерметаллидах Zr_2Co , Zr_2Ni и Hf_2Ni она реализуется вместо структуры типа Ti_2Ni , а в Th_2Cu , Th_2Ag и Th_2Au вместо структуры типа MoSi_2 . В фазах типа Ti_2Ni , содержащих в качестве компонента А элементы группы титана, а также в фазах типа MoSi_2 верхний предел отношения R_A/R_B достигает соответственно значений 1,26 и 1,25. В случае же фаз со структурой типа CuAl_2 эти предельные значения намного превышаются (хотя, конечно, не выпадают из пределов интервала, благоприятствующего образованию структуры типа CuAl_2 , чем и объясняется возникновение этой структуры). Кислород, оказывающий стабилизирующее воздействие на структуру типа Ti_2Ni , несколько повышает верхний предел отношения R_A/R_B , что благоприятствует образованию этой структуры. В тройной системе Hf-Ni-O ($R_{\text{Hf}}/R_{\text{Ni}} = 1,268$) фаза типа Ti_2Ni стабилизируется приблизительно у состава $\text{Hf}_4\text{Ni}_2\text{O}$, но в системе Zr-Ni-O ($R_{\text{Zr}}/R_{\text{Ni}} = 1,286$) ее вообще не удалось обнаружить [79].

Фазы типа CsCl

Во многих двойных системах переходных металлов эквипотенциальный состав заполняется фазами, существующими в узком интервале концентраций и обладающими структурой типа CsCl. Диаграмма на рис. 12 иллюстрирует взаимосвязь между возник-

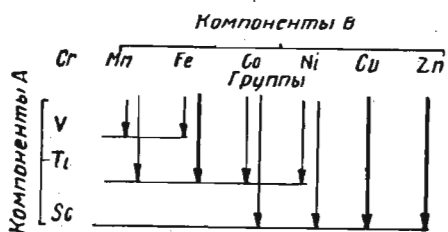


Рис. 12. Фазы типа CsCl для систем элементов групп скандия, титана или ванадия с элементами групп марганца, железа, кобальта, никеля, меди или цинка (жирными стрелками отмечены системы, дающие наибольшее число фаз)

новением таких фаз и положением компонентов в периодической системе. Если компоненты расположить так, чтобы номер группы возрастал по движению часовой стрелки, то группы, элементы которых являются компонентом А, размещаются вертикально, а элементы В — горизонтально. Чем больше число фаз, образуемых данной комбинацией, тем толще стрелка на этой диаграмме.

Рис. 12 позволяет выявить две закономерности. Во-первых, здесь налицо особое средство к образованию данной фазы элементами группы титана с элементами группы железа (Бек, 1958), а также элементами группы скандия с элементами групп меди и цинка [82]. Эта закономерность представляет собой проявление более общего правила, заключающегося в том, что элементы, образующие фазы типа CsCl, размещаются приблизительно симметрично вокруг груп-

пы хрома, которая сама участия в образовании этой структуры не принимает [82].

Бек (1958) уподобил эту закономерность правилу Гримма — Зоммерфельда, относящемуся к образованию фаз типа цинковой обманки, в которых связь носит преимущественно ионный характер. Он высказал предположение о том, что связь А—В в промежуточных фазах типа CsCl должна иметь прочную квазиинионную компоненту. Это предположение подробнее рассматривается несколько ниже.

В табл. 11 и 12 дается перечень всех 140 известных к настоящему времени фаз типа CsCl. Около 60 фаз образованы элементами, указанными на рис. 12. Догадка Дуайта [82] о том, что многие фазы типа CsCl должны образовываться элементами группы скандия с элементами группы меди, получила блестящее подтверждение. На долю таких сочетаний приходится 16% всего числа таких фаз.

И хотя к настоящему времени накоплено много фактических данных, все же никакой закономерности между устойчивостью этого типа фаз и сравнительной величиной атомов компонентов пока не вырисовывается. Для рассматриваемых в обзоре фаз переходных металлов отношение атомных радиусов R_A/R_B , как об этом свидетельствуют приводимые в табл. 11 данные, изменяется в пределах от 0,994 до 1,410. То, что эти пределы лишь незначительно не захватывают всего диапазона, заполняемого возможными комбинациями, согласно рис. 12, дает веское основание полагать, что возникновение или отсутствие фаз типа CsCl не зависит в широких пределах изменения состава от величины атомов компонентов.

Образование структуры типа CsCl путем подбора соответствующих элементов, по-видимому, объясняется преимущественным возникновением связи между инородными атомами. Относительную прочность связи между инородными атомами по сравнению со связью между одинаковыми атомами принято характеризовать параметром сжатия решетки, который представляет собой разность между D_{AB} , т. е. межатомным расстоянием А—В, вычисленным для координационного числа 8, и измеренным межатомным расстоянием d_{AB} . Для всех фаз типа CsCl значения разности ($D_{AB} - d_{AB}$) приведены в табл. 11 и 12.

В отношении некоторых фаз, образуемых элементами I большого периода, высказывалось предположение о том, что квазиинионная компонента связи, обусловленная переходом электронов от атомов одного рода к атомам другого рода, увеличивается с переходом от хрома к ванадию и дальше к титану в их эквипотенциальных сплавах с железом [85, 96]. Насколько известно автору настоящей статьи, интерметаллид CrFe упорядоченной структурой типа CsCl не обладает ни при какой температуре. Для этого соединения не наблюдается и сжатия решетки. Интерметаллид VFe обладает упорядоченной структурой типа CsCl только

Таблица 11

ФАЗЫ ТИПА CsCl (B2)

AB*	$a_0, \text{Å}$	$D_{AB-d_{AB}}$	R_A/R_B	Источник	AB*	$a_0, \text{Å}$	$D_{AB-d_{AB}}$	R_A/R_B	Источник
CeAl	3,86	-0,176	1,275	[83]	BePd	2,819	-0,004	0,820	[6]
NdAl	3,738	-0,074	1,271	[6]	MgPd	3,166	+0,155	1,164	[88]
GdAl	3,721	-0,078	1,257	[78]	ScPd	3,283	+0,092	1,192	*4
DyAl	3,683	-0,073	1,237	[78*2, 84]	TuPd	3,440	+0,058	1,268	*5
					LuPd	3,417	+0,066	1,259	
VMn				*3	LiAg	3,169	+0,181	1,080	[6]
TiFe	2,976	+0,085	1,147	[6]	MgAg	3,311	+0,097	1,108	
VFe	2,910	+0,030	1,056	[6, 85*2]	ScAg	3,412	+0,047	1,135	*4
BeCo	2,611	+0,056	0,901	[6]	YAg	3,617	+0,024	1,245	[82]
ScCo	3,145	+0,091	1,309	*4	LaAg	3,794	-0,055	1,298	[89]
TiCo	2,991	+0,054	1,167	[6, 85*2]	CeAg	3,753	-0,070	1,262	
ZrCo	3,197	+0,008	1,278	[82]	PrAg	3,739	-0,055	1,264	*5
HfCo	3,165	+0,015	1,261	[82]	NdAg	3,722	-0,047	1,259	
BeNi	2,621	+0,042	0,906	[6]	SmAg	3,678	-0,027	1,246	*5
ScNi	3,171	+0,063	1,316	*4	GdAg	3,648	-0,002	1,246	
TiNi	3,015	+0,039	1,173	[6, 85*2]	DyAg	3,608	+0,005	1,226	[78]
BeCu	2,703	+0,002	0,883	[6]	HoAg	3,594	-0,010	1,221	*5
ScCu	3,256	+0,020	1,283	*4	ErAg	3,580	+0,014	1,215	
YCu	3,477	-0,016	1,408	[82]	LuAg	3,541	+0,025	1,199	
GdCu	3,505	-0,040	1,408	*5	CaCd	3,838	+0,120	1,258	[7]
DyCu	3,461	-0,030	1,386			SrCd	4,011	+0,142	1,371
ErCu	3,432	-0,020	1,373	*5	BaCd	4,215	+0,054	1,429	[6]
LuCu	3,390	-0,006	1,355			LaCd	3,905	-0,032	1,196
BaZn	4,090	-0,005	1,607	[6]	CeCd	3,865	-0,048	1,163	
LaZn	3,760	-0,075	1,345			PrCd	3,830	-0,015	1,165
CeZn	3,704	-0,077	1,308	*6	NdCd	3,811	-0,005	1,161	
PrZn	3,678	-0,052	1,310			SmCd	3,771	+0,011	1,149
TiTe	3,110	+0,053	1,075	*6	GdIn	3,830	+0,052	1,083	[78]
VTc	3,025	+0,014	0,990			DyIn	3,787	+0,061	
HfTe	3,270	+0,028	1,161	*4	ThTe	3,828	+0,044	1,123	[6]
TaTe	3,172	+0,004	1,078			TiOs	3,07	+0,080	1,080
ScRu	3,203	+0,125	1,225	*4	VOs	3,010	+0,020	0,995	[82]
TiRu	3,070	+0,067	1,091		[6, 82*2]	ZrOs	3,263	+0,049	
VRu*7			1,005	[9]	HfOs	3,239	+0,048	1,167	*4
ZrRu	3,253	+0,044	1,196	[82]	ScIr	3,206	+0,140	1,208	
NbRu*7			1,096	[9]	LuIr	3,332	+0,121	1,276	*5
HfRu	3,225	+0,047	1,179	[82]	TuIr	3,352	+0,115	1,286	
TaRu*7			1,096	[9]	ScPt	3,270	+0,114	1,182	*4
PuRu	3,363	-0,062	1,187	[86]	MgAu	3,265	+0,133	1,111	[6]
MgRh	3,099	+0,183	1,190	[87]	ScAu	3,370	+0,080	1,137	*4
ScRh	3,206	+0,128	1,219			HoAu	3,549	+0,047	1,224
YRh	3,411	+0,106	1,338	*5	ErAu	3,535	+0,050	1,218	
ErRh	3,364	+0,104	1,305			LuAu	3,497	+0,061	1,202
LuRh	3,325	+0,115	1,288		LiHg	3,294	+0,196	0,993	[6]

Продолжение табл. 11

AB*	$a_0, \text{Å}$	$D_{AB-d_{AB}}$	R_A/R_B	Источник	AB*	$a_0, \text{Å}$	$D_{AB-d_{AB}}$	R_A/R_B	Источник
MgHg	3,449	+0,101	1,018	[6]	MgTl	3,635	+0,079	0,934	[6]
CaHg	3,758	+0,194	1,254	[7]	CaTl	3,855	+0,249	1,150	
SrHg	3,930	+0,217	1,366	[6]	SrTl	4,032	+0,267	1,253	
BaHg	4,133	+0,130	1,433			LaTl	3,922	+0,097	1,094
LaHg	3,845	+0,025	1,193	[89]	CeTl	3,893	+0,071	1,063	
CeHg	3,816	-0,001	1,160			PrTl	3,869	+0,095	1,065
PrHg	3,799	+0,017	1,162		SmTl	3,813	+0,118	1,050	[84]
NdHg	3,780	+0,027	1,157		GdTl	3,780	+0,200	1,050	
SmHg	3,744	+0,040	1,145		DyTl	3,743	+0,151	1,033	
LiTi	3,431	+0,216	0,910	[6]	LiPb	3,529	-0,164	0,893	

*1 А находится слева от группы хрома, а В принадлежит к группе марганца или же находится еще правее.

*2 Период решетки по данным из этого источника.

*3 По данным Уотерсрата, статья находится в печати.

*4 По данным Олдредда (частное сообщение).

*5 По неопубликованным данным Дуайта.

*6 По неопубликованным данным Дэрби и Лэма.

*7 Слегка тетрагональная структура.

Таблица 12

ФАЗЫ ТИПА CsCl (B2)

AA'*	$a_0, \text{Å}$	$D_{AA'-d_{AA'}}$	$R_A/R_{A'}$	Источник	BB'*	$a_0, \text{Å}$	$D_{BB'-d_{BB'}}$	$R_B/R_{B'}$	Источник
SrMg	3,900	+0,271	1,342	[6]	AuMn	3,255	-0,184	1,138	[6]
YMg	3,80	+0,018	1,124	[90]	HgMn	3,315	-0,109	1,242	
LaMg	3,963	-0,050	1,171	[89]	RhFe	2,98	-0,032	1,056	[94]
CeMg	3,912	-0,056	1,139			FeCo	2,857	-0,015	1,017
PrMg	3,885	-0,029	1,141		GaCo	2,880	+0,098	1,126	[95]
NdMg	3,867	-0,021	1,136	[89]	ZnNi	2,914	+0,046	1,118	[6]
SmMg	3,810	-0,010	1,124			GaNi	2,936	+0,043	1,132
					InNi	3,099	+0,146	1,333	[6]
					ZnCu	2,954	+0,042	1,090	
					PdCu	2,977	+0,005	1,076	[6]
					SiRu	2,906	+0,070	0,985	[92]
					GaRh	3,016	+0,070	1,049	
					InRh	3,196	+0,158	1,236	
					InPd	3,257	+0,136	1,208	[6]
					ZnAg	3,156	+0,029	0,965	
					CdAg	3,333	+0,045	1,085	[6]
					ZnAu	3,128	+0,051	0,967	[7]
					CdAu	3,331	+0,043	1,087	[6]
					BiTl	3,988	-0,132	0,991	

* А — элемент, находящийся слева от группы хрома, а В означает принадлежность к группе либо марганца, либо же к группе, которая расположена еще правее.

в ограниченном температурном интервале, а его решетка сжимается весьма незначительно. Твердое и хрупкое соединение TiFe характеризуется большим сжатием решетки и устойчивостью до высокой температуры. Известно предположение о том, что, поскольку переход электронов может сказаться на числе d -электронов атома железа, подобную гипотезу можно было бы подвергнуть экспериментальной проверке сопоставлением атомных моментов железа в последовательных парах с титаном, ванадием и хромом. Сейчас подобное количественное сопоставление в возможностях исследователей. Соединение TiFe не ферромагнетик.

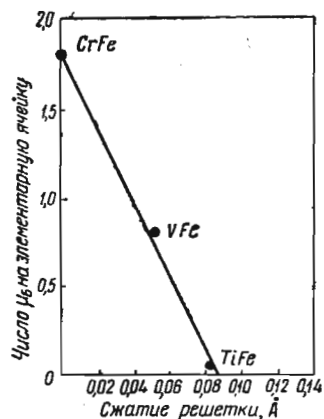


Рис. 13. Число магнетонов Бора на ячейку фаз CrFe, VFe, и TiFe в функции сжатия их решеток

интерметаллида CrFe равна $1,8 \mu_B$ на атом железа [100]. На рис. 13 приходящийся на каждый атом железа момент в этих трех эквивалентных сплавах нанесен в зависимости от степени сжатия решетки. Этот график ясно показывает, что уменьшение числа несвязанных d -электронов у атомов железа, обусловленное, вероятно, переходом электронов, сопровождается усилением связи А—В, которое проявляется в сокращении размеров ячейки. Этот вывод вместе с тем фактом, что прочность связи А—В ослабевает в ряду TiFe, TiCo и TiNi, служит веским доводом в пользу того, что квазионный вклад в силу связи является следствием перехода электронов, сопряженного с их перераспределением в d -состояниях, и не обусловлен влиянием «электроотрицательной валентности» в обычном ее понимании (Бек, 1958). Если бы решающую роль играла электроотрицательная валентность, упрочнение связи А—В должно было бы приводить к большему разоб-

Небольшой момент, определенный измерением объемной намагниченности [97], предположительно создается моментами атомов железа в неупорядоченных областях решетки, вероятно, в агрегатах, проявляющих сверхпарамагнитные особенности [98]. Предполагается, что в полностью упорядоченной решетке магнитный момент атома железа должен иметь очень малую величину, близкую к нулю. Измерения намагниченности дают в качестве верхнего предела величину $0,06 \mu_B$ на атом железа. Если же фаза VFe обладает структурным порядком, как у CsCl, то она ферромагнитна и ее насыщающий момент на элементарную ячейку достигает величины $0,80 \mu_B$; этот момент локализован на атомах железа [99]. Намагниченность насыщения для

щению компонентов в периодической системе элементов, возрастающему в последовательности TiFe, TiCo и TiNi. Пока еще не ясно, как далеко простираются масштабы приложимости этого наблюдения к фазам переходных металлов типа CsCl. Эта догадка подтверждается усилением степени сжатия решетки по мере того, как расстояние, разделяющее элементы в периодической системе, сокращается; это наблюдается в последовательности LuAg, LuPd и LuPh. В рамки этого наблюдения укладывается и вывод Дуайта [82], гласящий, что сокращение размеров

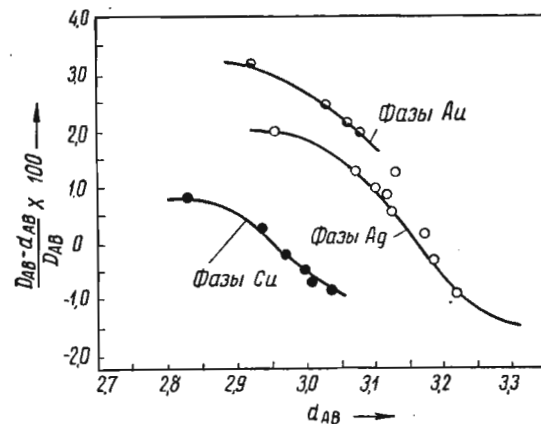


Рис. 14. Сжатие решеток фаз типа CsCl, образуемых элементами группы скандия с медью, серебром и золотом

ячейки меньше в случае ZrCo и HfCo, чем в случае ZrRu, HfRu, ZrOs и HfOs.

Хотелось бы обратить внимание еще на один эффект, о котором пока еще ничего не сообщалось и который касается сокращения размеров ячейки в семействах фаз с довольно разной величиной атомов, но по сути дела с одинаковой электронной конфигурацией. Лучше всего это проиллюстрировать на примере фаз, образуемых элементами скандиевой группы с медью, серебром и золотом.

На рис. 14 выражаемая в процентах величины D_{AB} степень сжатия решетки фаз типа CsCl, образуемых медью, серебром и золотом с элементами группы скандия нанесена в зависимости от величины d_{AB} . В фазах с большими расстояниями А—В (атомы А имеют больший радиус, чем атомы В) сокращение ячейки не наблюдалось. В действительности, расстояния А—В оказались больше суммы радиусов атомов А и В, вычисленных для координационного числа 12. Более крупные атомы лантанидов замещаются менее крупными, величина d_{AB} уменьшается, вызывая

* Статья Невитта и Олдредра находится в печати. См. Nevitt M. V., Aldred A. T. J. Appl. Phys., 34 (3), 463, 1963.

на первых порах сокращение ячейки, которое затем при низких значениях d_{AB} приостанавливается. Эта чувствительность к величине межатомного расстояния должна быть вполне закономерным явлением, если сжатие решетки характеризует прочность связи А—В и если связь можно считать частично обусловленной кулоновским потенциалом противоположно заряженных ионных остовов, который изменяется обратно пропорционально расстоянию между ионами. Различное положение на графике кривых для фаз меди, серебра и золота можно приписать разной величине их ионных остовов, поскольку ионы Cu^+ , Ag^+ и Au^+ имеют радиусы, соответственно равные 0,96; 1,26 и 1,37 Å. Если межатомное расстояние задано, то расстояние между ионными остовами имеет максимальную величину в случае меди, а минимальную — в случае золота. Это предполагает, что тот или иной компонент А сохраняет эффективные размеры своего иона при образовании соединений с тремя прочими компонентами В. Выравнивание степени сжатия ячейки при малых значениях d_{AB} может считаться следствием того, что с уменьшением расстояния А—В усиливается отталкивание со стороны ионных остовов.

Только что охарактеризованный эффект присущ не только сочетаниям элементов группы скандия с элементами группы меди. Как, например, видно из табл. 11, ослабление сокращения ячейки сопровождается увеличением межатомного расстояния (о чем свидетельствует увеличение периода a_0) в ряде родственных соединений $TiCo$, $NiCo$ и $ZrCo$ или $TiRu$, $NiRu$, $ZrRu$, а также в ряду $TiOs$, $NiOs$ и $ZrOs$. Напрашиваются и многие другие примеры.

В табл. 12 перечислены две меньшие подгруппы фаз типа $CsCl$, компоненты которых принадлежат тем группам в периодической системе элементов, которые расположены слева и справа от группы хрома и, следовательно, являются либо компонентами А, либо же компонентами В, если воспользоваться принятой в настоящем обзоре терминологией. Фазы, перечисленные в подрубрике AA' , образуют небольшую группу соединений, которые охватывают комбинации элементов групп стронция и скандия с магнием. Не исключено, что в будущем станут известными новые соединения, относящиеся к данной категории. Группа фаз BB' , образующая более многочисленную категорию, характеризует разнообразие возможных в рамках периодической системы элементов сочетаний и широкие интервалы изменения отношения радиусов и степени сжатия решетки. И хотя эти фазы имеют то же самое структурное строение, что и основная группа рассматривавшихся нами фаз, отсюда еще никак не следует, что их устойчивость определяется теми же самыми факторами. Как отмечает Дуайт [82], фазы, образуемые компонентами справа от группы хрома, характеризуются сравнительно широкими однофазными полями, что резко контрастирует с узкими полями,

близко отвечающими стехиометрии АВ и обычно типичными для фаз, образуемых компонентами, расположенными по обе стороны от группы хрома.

Фазы Лавеса

Как известно, фазы Лавеса со структурой типов $MgCu_2$, $MgZn_2$ или $MgNi_2$ образуются не только переходными металлами. Между тем в системах, образуемых переходными металлами, им принадлежит численное превосходство над структурами всех прочих видов, о которых речь идет в настоящей статье, и они играют особую роль в химии сплавов переходных металлов. В 210 двойных фазах Лавеса из 223 известных, по крайней мере, один компонент является переходным металлом. Полный перечень фаз Лавеса, в том числе и фаз, в которых ни один компонент не является переходным металлом, приведен в табл. 13. 152 соединения имеют кубическую структуру типа $MgCu_2$, 67 соединений кристаллизуются в гексагональной решетке типа $MgZn_2$, а в четырех случаях соединения изоморфны интерметаллиду $MgNi_2$, т. е. тоже обладают гексагональной структурой. Этот перечень значительно пополнился с установлением того обстоятельства, что лантанидам особенно присуща способность к образованию фаз Лавеса. Все лантаниды, если не считать неустойчивого элемента, каким является прометий, являются в соединениях типа AB_2 элементами А. Совсем не исключена вероятность того, что в будущем будут открыты новые фазы, изоморфные фазам Лавеса.

Отличительная особенность структуры фаз Лавеса — наличие координационного многогранника с координационным числом 16, в центре которого находится атом А, всегда крупнее чем атомы компонента. Центральный атом окружен четырьмя другими атомами А, располагающимися по вершинам тетраэдра, тогда как остальные 12 атомов многогранника являются атомами компонента В. Самая плотная упаковка жестких шаров при подобном расположении атомов достигается использованием шаров двух размеров с отношением их радиусов, равным 1,225. Когда отношение радиусов имеет это идеальное значение, шары одинаковой величины соприкасаются, а разнородные между собой не соприкасаются. В фазах типов $MgCu_2$ и $MgZn_2$ (в последнем случае с отношением осевых единиц 1,63) d_A и d_B имеют единственное значение. Если же отношение осевых единиц в фазах типа $MgZn_2$ не равно 1,63, то в них существуют два расстояния А—А и два расстояния В—В. Обычно для d_A и d_B в таких случаях берут средние значения.

Как известно, отношение атомных радиусов R_A/R_B , соответствующих координационному числу 12, изменяется в пределах от 1,05 до 1,68. Фазы типа $MgCu_2$ существуют во всем этом интервале, тогда как фазы типа $MgZn_2$, если величина отношения

Таблица 13
ДВОЙНЫЕ ФАЗЫ ЛАВЕСА ТИПОВ $MgCu_2$ (C15), $MgZn_2$ (C14) и $MgNi_2$ (C36)*1

AB ₂	c ₀ , Å	a ₀ , Å	c/a	Отношение числа элект- ронов к числу атомов	R _A /R _B	Источник
CaLi ₂	10,25	6,261	1,637	1,33	1,264	[6]
TiBe ₂		6,448		2,67	1,296	
VBe ₂	7,144	4,394	1,629	3,00	1,193	
CrBe ₂	6,975	4,258	1,638	3,33	1,136	
MnBe ₂	6,923	4,239	1,632	3,67	1,121	
FeBe ₂	6,867	4,220	1,626	4,00	1,129	
CuBe ₂		5,952		1,67	1,133	
NbBe ₂		6,535		3,00	1,301	
MoBe ₂	7,356	4,442	1,656	3,33	1,241	
AgBe ₂		6,300		1,67	1,281	
WBe ₂	7,289	4,446	1,639	3,33	1,248	
ReBe ₂	7,101	4,354	1,631	3,67	1,219	
KNa ₂	12,295	7,495	1,64	1,00	1,243	
CaMg ₂	10,120	6,232	1,62	2,00	1,232	
SrMg ₂	10,494	6,438	1,628	2,00	1,343	
BaMg ₂	10,676	6,649	1,606	2,00	1,400	
LaMg ₂		8,787		2,33	1,172	
CeMg ₂		8,733		2,33	1,139	
PrMg ₂		8,689		2,33	1,141	
NdMg ₂		8,662		2,33	1,137	
SmMg ₂		8,622		2,33	1,125	
ThMg ₂ *2	19,64	6,086	3,227	2,67	1,122	
CaAl ₂		8,038		2,67	1,379	
ScAl ₂		7,579		3,00	1,146	
YAl ₂		7,855		3,00	1,258	
ZrAl ₂	8,758	5,271	1,662	3,33	1,119	
LaAl ₂		8,145		3,00	1,311	
CeAl ₂		8,059		3,00	1,274	
PrAl ₂		8,025		3,00	1,277	
NdAl ₂		8,000		3,00	1,272	
SmAl ₂		7,940		3,00	1,258	
EuAl ₂		8,125		3,00	1,256	
GdAl ₂		7,900		3,00	1,258	
TbAl ₂		7,867		3,00	1,244	
DyAl ₂		7,840		3,00	1,238	
HoAl ₂		7,813		3,00	1,233	
ErAl ₂		7,795		3,00	1,227	
TuAl ₂		7,780		3,00	1,219	
YbAl ₂		7,877		3,00	1,215	
LuAl ₂		7,742		3,00	1,211	
HfAl ₂	8,673	5,241	1,655	3,33	1,103	
UAl ₂		7,811		4,00	1,089	
NpAl ₂		7,785		4,33	1,086	
PuAl ₂		7,838		4,67	1,111	
ZrV ₂		7,445		4,67	1,190	
HfV ₂		7,386		4,67	1,174	
TaV ₂		7,163		5,00	1,090	

Продолжение табл. 13

AB ₂	c ₀ , Å	a ₀ , Å	c/a	Отношение числа элект- ронов к числу атомов	R _A /R _B	Источник
TiCr ₂ *2		6,943		5,33	1,140	[6]
ZrCr ₂ *2	8,279	5,089	1,627	5,33	1,250	
NbCr ₂		6,990		5,67	1,145	[107]
HfCr ₂ *2	8,237	5,067	1,625	5,33	1,232	
TaCr ₂ *2		6,979		5,67	1,144	[6]
ScMn ₂	8,278	5,033	1,645	5,67	1,298	[105]
TiMn ₂	7,917	4,825	1,641	6,00	1,157	[6]
YMn ₂		7,678		5,67	1,425	[105]
ZrMn ₂	8,239	5,039	1,635	6,00	1,267	[6]
NbMn ₂	7,902	4,879	1,620	6,33	1,161	
GdMn ₂		7,724		5,67	1,426	[102]
TbMn ₂		7,620		5,67	1,410	
DyMn ₂		7,564		5,67	1,403	[102]
HoMn ₂		7,507		5,67	1,397	
ErMn ₂	8,621	5,281	1,632	5,67	1,390	[108]
TuMn ₂	8,565	5,241	1,634	5,67	1,381	
LuMn ₂	8,561	5,229	1,637	5,67	1,372	*3
HfMn ₂	8,122	4,955	1,639	6,00	1,250	[107]
TaMn ₂	7,952	4,806	1,654	6,33	1,161	*3, *4
ThMn ₂	8,929	5,478	1,630	6,00	1,423	
UMn ₂		7,1628		6,67	1,234	[6]
PuMn ₂		7,292		7,33	1,259	[105]
ScFe ₂	16,278	4,972	3,274	6,33	1,288	
TiFe ₂	7,761	4,779	1,624	6,67	1,148	[6]
YFe ₂		7,355		6,33	1,414	[105]
ZrFe ₂		7,053		6,67	1,258	[6]
NbFe ₂	7,880	4,834	1,630	7,00	1,152	
CeFe ₂		7,303		6,33	1,433	[102]
SmFe ₂		7,415		6,33	1,414	
GdFe ₂		7,39		6,33	1,414	
DyFe ₂		7,325		6,33	1,392	
HoFe ₂		7,300		6,33	1,386	
ErFe ₂		7,274		6,33	1,379	[102, 105]
TuFe ₂		7,247		6,33	1,371	[104]
LuFe ₂		7,222		6,33	1,361	*3
HfFe ₂ *2		7,025		6,67	1,240	[6]
TaFe ₂	7,838	4,827	1,624	7,00	1,152	
WFe ₂	7,719	4,736	1,627	7,33	1,105	
UFe ₂		7,042		7,33	1,225	
PuFe ₂		7,191		8,00	1,249	
MgCo ₂	7,92	4,86	1,63	6,67	1,280	[109]
ScCo ₂		6,921		7,00	1,311	[105]
TiCo ₂		6,706		7,33	1,168	[6]
YCo ₂		7,217		7,00	1,439	[102, 105]
ZrCo ₂		6,954		7,33	1,280	[6]
NbCo ₂		6,759		7,67	1,173	
CeCo ₂		7,161		7,00	1,458	[102]
PrCo ₂		7,312		7,00	1,460	
NdCo ₂		7,300		7,00	1,455	[104]

Продолжение табл. 13

AB ₂	c ₀ , Å	a ₀ , Å	c/a	Отношение числа электронов к числу атомов	R _A /R _B	Источник [1]
SmCo ₂		7,260		7,00	1,439	
GdCo ₂		7,255		7,00	1,439	
TbCo ₂		7,206		7,00	1,423	
DyCo ₂		7,187		7,00	1,416	[102]
HoCo ₂		7,168		7,00	1,411	
ErCo ₂		7,144		7,00	1,403	
TuCo ₂		7,121		7,00	1,395	[104]
LuCo ₂		7,122		7,00	1,385	[102]
HfCo ₂		6,922		7,33	1,262	
TaCo ₂ * ²		6,732		7,67	1,172	[6]
UCo ₂		6,929		8,00	1,246	[113]
PuCo ₂		7,081		8,67	1,271	
MgNi ₂	13,217	5,19	2,54	7,33	1,286	[6]
ScNi ₂		6,926		7,67	1,317	
YNi ₂		7,184		7,67	1,445	[105]
CeNi ₂		7,202		7,67	1,465	
PrNi ₂		7,285		7,67	1,467	
NdNi ₂		7,270		7,67	1,462	
SmNi ₂		7,226		7,67	1,446	
GdNi ₂		7,202		7,67	1,446	[102]
TbNi ₂		7,160		7,67	1,430	
DyNi ₂		7,155		7,67	1,423	
HoNi ₂		7,136		7,67	1,417	
ErNi ₂		7,11		7,67	1,410	
TuNi ₂		7,088		7,67	1,401	*3
YbNi ₂		7,060		7,67	1,396	[104]
LuNi ₂		7,085		7,67	1,392	*3
UNi ₂	8,252	4,966	1,652	8,67	1,252	
PuNi ₂		7,141		9,33	1,277	
MgCu ₂		7,043		1,33	1,254	
CdCu ₂	7,986	4,960	1,61	1,33	1,227	[6]
MgZn ₂	8,517	5,18	1,644	2,00	1,149	
TiZn ₂	8,210	5,064	1,621	2,67	1,049	
ZrZn ₂		7,396		2,67	1,149	
NbZn ₂	16,32	5,05	3,231	3,00	1,053	[110]
PuZn ₂		7,747		4,00	1,141	[86]
ZrMo ₂		7,59		5,33	1,144	[6]
HfMo ₂ * ²		7,560		5,33	1,129	[140]
ScTe ₂	8,571	5,223	1,641	5,67	1,207	
ZrTe ₂	8,655	5,219	1,658	6,00	1,178	*5
HfTe ₂	8,616	5,200	1,657	6,00	1,162	
ScRu ₂	8,525	5,135	1,66	6,33	1,226	[111, 105*4]
YRu ₂	8,856	5,261	1,683	6,33	1,345	
ZrRu ₂	8,508	5,141	1,655	6,67	1,196	[6]
LaRu ₂		7,701		6,33	1,402	[111, 105*4]
CeRu ₂		7,535		6,33	1,363	
PrRu ₂		7,624		6,33	1,365	[111]

Продолжение табл. 13

AB ₂	c ₀ , Å	a ₀ , Å	c/a	Отношение числа электронов к числу атомов	R _A /R _B	Источник
NdRu ₂		7,614		6,33	1,360	[111]
SmRu ₂		7,580		6,33	1,346	[105]
GdRu ₂	8,904	5,271	1,689	6,33	1,346	[111]
DyRu ₂	8,844	5,255	1,683	6,33	1,324	*3
HoRu ₂	8,815	5,248	1,680	6,33	1,319	*3
ErRu ₂	8,790	5,235	1,679	6,33	1,312	[111, 105*4]
LuRu ₂	8,725	5,204	1,676	6,33	1,295	[111]
ThRu ₂		7,649		6,67	1,343	[105]
PuRu ₂		7,476		8,00	1,188	[86]
CaRh ₂		7,525		6,67	1,468	
SrRh ₂		7,706		6,67	1,599	[112]
YRh ₂		7,488		7,00	1,339	[111, 105*4]
BaRh ₂		7,852		6,67	1,668	[112]
LaRh ₂		7,647		7,00	1,396	[111, 105*4]
CeRh ₂		7,538		7,00	1,357	
PrRh ₂		7,575		7,00	1,359	
NdRh ₂		7,564		7,00	1,354	[111]
GdRh ₂		7,514		7,00	1,340	
DyRh ₂		7,483		7,00	1,318	
HoRh ₂		7,426		7,00	1,313	[105]
ErRh ₂		7,444		7,00	1,306	
LuRh ₂		7,412		7,00	1,289	*3
CaPd ₂		7,665		7,33	1,435	
SrPd ₂		7,826		7,33	1,563	[112]
BaPd ₂		7,953		7,33	1,630	
CaCd ₂	9,654	7,993	1,61	2,00	1,259	
ZrW ₂		7,615		5,33	1,138	[6]
HfW ₂		7,571		5,33	1,122	
ScRe ₂	8,584	5,267	1,630	5,67	1,194	*3
YRe ₂	8,828	5,397	1,636	5,67	1,310	[111, 105*4]
ZrRe ₂	8,636	5,270	1,639	6,00	1,165	[6], *3, *4
LuRe ₂	8,721	5,336	1,634	5,67	1,261	*3
HfRe ₂	8,595	5,249	1,637	6,00	1,149	[111, 105*5]
ThRe ₂	9,097	5,492	1,657	6,00	1,308	[105]
URe ₂	8,561	5,433	1,576	6,67	1,135	[113]
PuRe ₂	8,729	5,396	1,618	7,33	1,157	[86]
ScOs ₂	8,484	5,179	1,638	6,33	1,213	[111]
YOs ₂	8,794	5,308	1,657	6,33	1,331	[111, 105*4]
ZrOs ₂	8,529	5,231	1,630	6,67	1,184	[6, 105*4]
LaOs ₂		7,736		6,33	1,387	[111, 105*4]
CeOs ₂		7,593		6,33	1,349	
PrOs ₂		7,663		6,33	1,351	
NdOs ₂	8,926	5,368	1,663	6,33	1,346	[111]
SmOs ₂	8,879	5,336	1,664	6,33	1,332	
GdOs ₂	8,838	5,319	1,662	6,33	1,332	
DyOs ₂	8,779	5,303	1,612	6,33	1,310	*3
ErOs ₂	8,732	5,284	1,653	6,33	1,299	*3

Продолжение табл. 13

AB ₂	a ₀ , Å	a ₀ , Å	c/a	Отношение числа элект- ронов к числу атомов	R _A /R _B	Источник	
LuOs ₂	8,661	5,254	1,648	6,33	1,282	[111]	
HfOs ₂	8,492	5,200	1,633	6,67	1,168	[111, 105*4]	
ThOs ₂		7,705		6,67	1,329	[107]	
UOs ₂		7,512		7,33	1,153	[6]	
PuOs ₂	8,682	5,336	1,627	8,00	1,176		
CaIr ₂		7,545		6,67	1,455	[112]	
ScIr ₂		7,346		7,00	1,209	[111, 105*4]	
SrIr ₂		7,700		6,67	1,585	[112]	
YIr ₂		7,524		7,00	1,327	[111, 105*4]	
ZrIr ₂		7,359		7,33	1,181	[105]	
LaIr ₂		7,688		7,00	1,383	[111, 105*4]	
CeIr ₂		7,571		7,00	1,345	[111]	
PrIr ₂		7,621		7,00	1,347		
NdIr ₂		7,605		7,00	1,342		
GdIr ₂		7,550		7,00	1,328		
HoIr ₂		7,490		7,00	1,301		
ErIr ₂		7,473		7,00	1,295		
ThIr ₂		7,662		7,33	1,325		
UIr ₂		7,509		8,00	1,150		
CaPt ₂		7,629		7,33	1,423		[112]
SrPt ₂		7,777		7,33	1,551		[111, 105*4]
YrPt ₂		7,607		7,67	1,299		
BaPt ₂		7,920		7,33	1,617	[112]	
LaPt ₂		7,755		7,67	1,353	[111, 105*4]	
CePt ₂		7,723		7,67	1,316	[105]	
PrPt ₂		7,709		7,67	1,318	[111]	
NdPt ₂		7,694		7,67	1,313		
GdPt ₂		7,577		7,67	1,299	[111, 105*4]	
NaAu ₂		7,803		1,00	1,325	[6]	
PbAu ₂		7,927		2,00	1,214		
BiAu ₂		7,958		2,33	1,179		
KPb ₂	10,782	6,673	1,614	3,00	1,358	[6]	
KBi ₂		9,520		3,67	1,398		

*1 К перечисленным здесь четырем фазам типа MgNi₂ относятся соединения ThMg₂, ScFe₂, MgNi₂ и NbZn₂.

*2 Низкотемпературная аллотропическая модификация.

*3 По неопубликованным данным Дуайта.

*4 Параметры решетки по данным из этого источника.

*5 По неопубликованным данным Дэрби и Лэма.

радиусов превышает 1,40, уже не образуются [105]. Как показал ряд систематических сопоставлений эффективной величины атомов [3, 62, 105], если отношение радиусов отклоняется от идеального значения, тогда атомы при образовании рассматриваемой структуры значительно изменяют свою эффективную величину, взаимно приспособляясь друг к другу. В качестве критерия изменения их величины используются параметрами ($D_A - d_A$) и ($D_B - d_B$) в зависимости от R_A/R_B . Как неоднократно выяснялось, если отношение R_A/R_B превышает идеальное значение, равное 1,225, то атом А сжимается [$(D_A - d_A) > 0$]; если же это отношение меньше 1,225, то эффективная величина атома А возрастает [$(D_A - d_A) < 0$]. В отношении атома В верно обратное, т. е. он расширяется в объеме, если R_A/R_B больше идеального значения, и сокращается, когда отношение этих радиусов меньше идеального значения. В основе этой закономерности явно скрывается требование плотности упаковки, причем изменение величины атомов всегда имеет такой знак, какой необходим для достижения оптимальной эффективности упаковки для координационных многогранников структуры, соответствующих координационным числам 12 и 16.

На рис. 15 нанесены значения ($D_A - d_A$) и ($D_B - d_B$) в зависимости от R_A/R_B для всех известных фаз Лавеса. Расположение этих точек, как правило, не только подтверждает вышеизложенные выводы, но и иллюстрирует один дополнительный момент, который раньше оставался незамеченным из-за того, что таких точек было мало. Для полос, в которых располагаются точки, характерно, что у них довольно хорошо выражен нижний предел, а прямые, соответствующие нулевому сжатию атомов, при идеальном значении отношения радиусов пересекаются с прямыми, проведенными через большую часть точек, находящихся вдоль нижней границы полосы. Точки, лежащие близко к этим последним прямым, соответствуют сплавам, в которых единственное существенное изменение величины атомов А и В обусловлено геометрией, тогда как в сплавах, точки которых лежат выше прямых, наблюдается дополнительное сокращение расстояний А—А и В—В.

По предположению Берри и Рейнора [62], в соединениях переходных металлов дополнительное сжатие, которое можно увязать с местом компонентов в периодической системе элементов, обусловлено взаимодействием между атомами А и В. Если эта догадка верна, то для фаз Лавеса, образующихся в системах со значительным взаимодействием типа А—В, должно наблюдаться дополнительное сжатие. Как уже отмечалось раньше, прочная связь А—В типична для фаз со структурой типа CsCl. Таким образом, надо ожидать, что в 13 системах, в которых фазы типа CsCl сосуществуют с фазами Лавеса, точки, соответствующие фазам Лавеса, должны лежать над линией, а не на самой линии. Это подтверждается данными, иллюстрируемыми на рис. 16.

Близко к линии лежит лишь одна точка, а именно для PuRu_2 . Но, как видно из данных табл. 11, отрицательная величина разности ($D_{AB}-d_{AB}$) для PuRu_2 свидетельствует о слабом взаимодействии А—В. Пока еще не удается установить детальную зависимость между взаимодействием типа А—В для фаз Лавеса

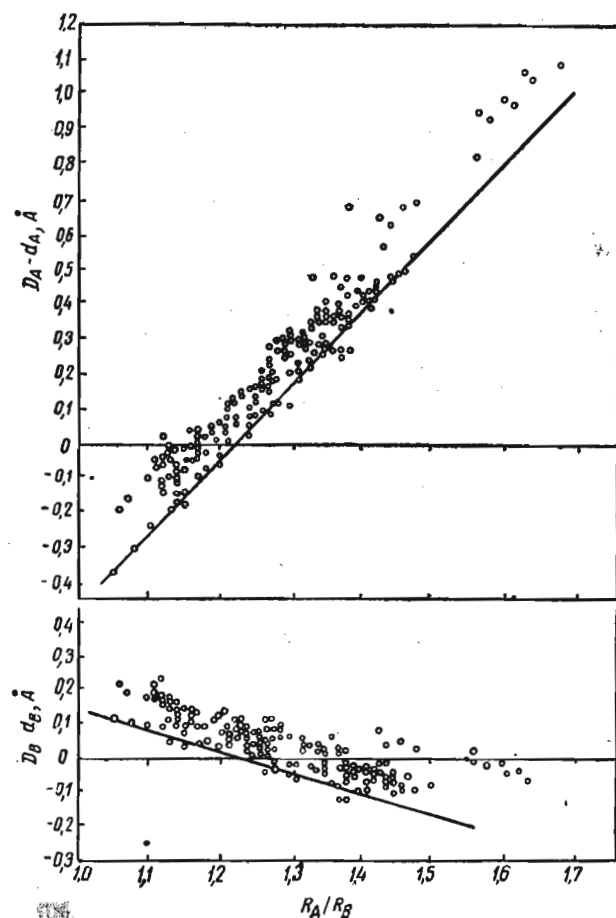


Рис. 15. Сжатие атомов в зависимости от величины отношения R_A/R_B для фаз Лавеса типов MgCu_2 и MgZn_2

и прочими характеристиками взаимодействия компонентов в соответствующих сплавах. По наблюдению Дуайта [105], если компонентом А является элемент группы титана, а компонентом В — родий, иридий или платина, но не рутений, рений или осмий, то и расстояние А—А, и расстояние В—В сокращаются больше, что согласуется с ранее обнаруженной тенденцией, согласно которой

усиление взаимодействия А—В в циркониевых фазах, по-видимому, сопровождается сдвигом компонента В в сторону группы с большим номером. Общие корреляции подобного рода можно проиллюстрировать, соединяя точки на рис. 15 кривыми или прямыми линиями [62, 105].

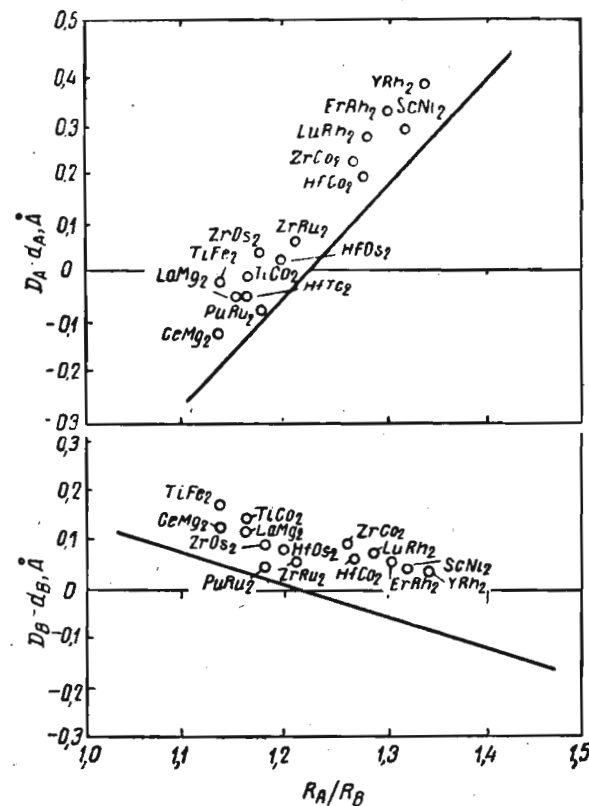


Рис. 16. Сжатие атомов в зависимости от величины отношения R_A/R_B для фаз Лавеса, образующихся в системах, в которых существуют и фазы типа CsCl

Фазы, изменения величины $D-d$ для которых лежат вдоль линий, проведенных на рис. 15 вдоль нижних краев полос и которые, таким образом, должны рассматриваться как обладающие сравнительно слабым взаимодействием А—В, образуют интересную группу. Обратившись к графику зависимости (D_A-d_A) (рис. 17), можно увидеть, что эти фазы представляют собой соединения актинидов и лантанидов с разнообразными компонентами В, главным образом с переходными металлами из групп

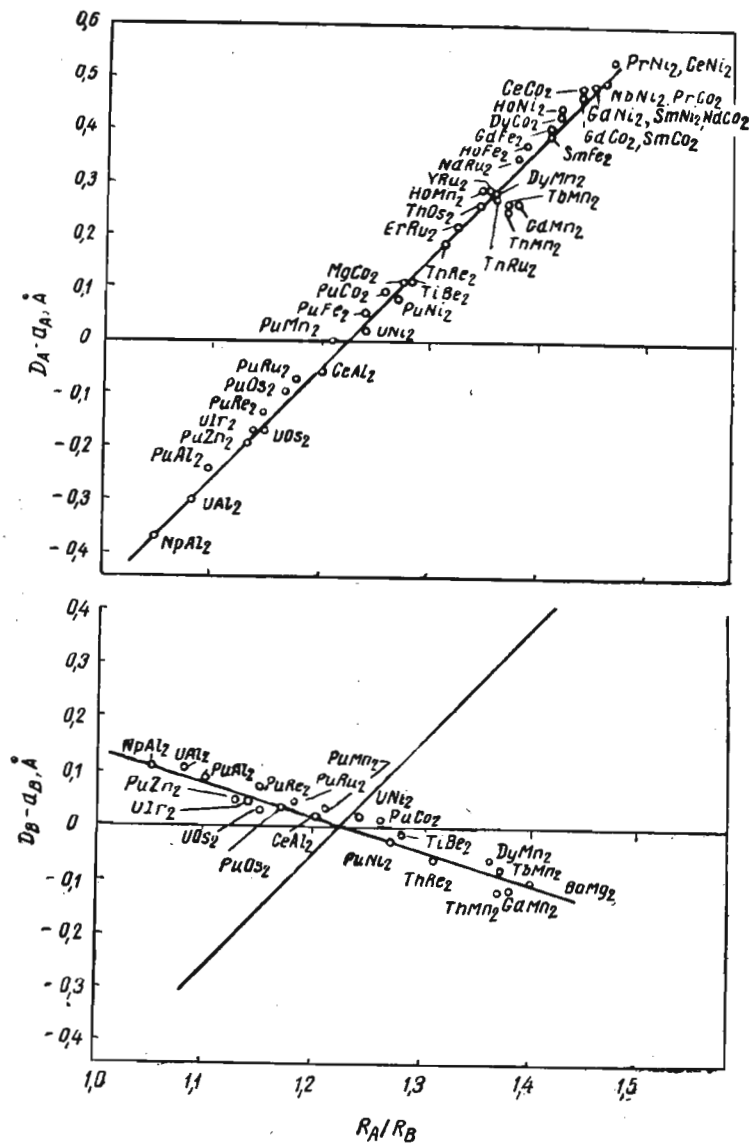


Рис. 17. Фазы Лавеса, сжатие которых близко соответствует прямым, указанным на рис. 15

марганца, железа, кобальта и никеля. Обсуждая химию сплавов подобных соединений, Макаров [114] высказывает предположение о том, что образование таких фаз во многом определяется требованиями высокой координации, тогда как химическое взаимодействие между элементами имеет меньшее значение. Фазы Лавеса этому требованию отвечают. Как видно из рис. 17, соединения одной и той же группы занимают места вдоль прямой линии на графике зависимости ($D_B - d_B$), если не считать того, что многие комбинации с участием лантанидов отсутствуют. Соответствующие им точки лежат выше линии, заставляя предполагать то, что при очень больших значениях отношения радиусов R_A/R_B атом В не способен расширяться в достаточной степени, чтобы приблизиться к условиям идеальной упаковки.

Сейчас стало ясно, что значительное изменение величины атомов ради повышения эффективности заполнения пространства в фазах Лавеса является скорее правилом, чем исключением. На самом деле, из 223 известных двойных фаз, образуемых парами элементов, только 65% приходится на такие случаи, когда величина отношения радиусов попадает в полосу 10%-ного значения идеальной величины. Теперь труднее защищать ту точку зрения, что образование фаз Лавеса предопределяется величиной атомов, если этот опытный факт рассматривать вместе с не менее важным выводом о том, что многие комбинации с величиной отношения радиусов, укладывающейся в пределах наблюдаемого интервала, вообще таких фаз не образуют. Так, элементы группы скандия (включая сюда и лантаниды) образуют с элементами группы меди 45 сочетаний, отношение радиусов для которых лежит в пределах от 1,11 до 1,58, хотя ни одно из этих сочетаний не сопровождается образованием какой-нибудь фазы Лавеса.

Образование фаз Лавеса в системах переходных металлов не определяется однозначно величиной атомов, что заставило обратить внимание на прочие факторы, прежде всего на электронную концентрацию. Эллиот и Ростокер [115] положили в основу своего анализа периодичности возникновения фаз Лавеса и их структуры применительно к разным системам переходных металлов предположение о том, что в данном случае тип структуры определяется перекрытием зон Бриллюэна, как это наблюдается для их прототипных фаз $MgCu_2$ и $MgZn_2$ [116]. По их модели фазы Лавеса вообще не образуются при электронной концентрации ниже приблизительно 1,4 электрона на атом. При электронных концентрациях от 1,4 до 1,8 электрона на атом устойчива структура типа $MgCu_2$. Структура типа $MgZn_2$ образуется при электронных концентрациях от 1,8 до 2,3 электрона на атом, тогда как при более высоких значениях устойчивость снова приобретает структура типа $MgCu_2$. Отправляясь от того, что валентность титана равна приблизительно 4 и что валентность элементов в фазах Лавеса не зависит от природы атомов, они вычислили ряд валентных чисел, непрерывно убывающих от 3,92

для титана до 0,72 для кобальта. Цирконию во втором большом периоде была приписана валентность 3,25, а экстраполированные значения для никеля и меди получились равными соответственно 0,25 и 0. Использование этих чисел дает вполне удовлетворительные результаты при установлении корреляции со структурой двойных фаз титана и циркония, а также с зависящими от состава структурными изменениями в некоторых псевдодвойных системах. Однако еще не совсем ясно, как надо пользоваться этими числами для фаз с участием элементов скандиевой группы. Такие фазы типа $MgCu_2$, как $ScNi_2$, YNi_2 и $LaNi_2$, образуются при концентрации 1,17, которую нужно считать очень низкой, если полагать, что компонент А трехвалентен. Если электронная концентрация в этих фазах должна быть не ниже 1,4, то эффективная валентность компонента А должна отвечать условию $\geq 3,70$. Предполагать же это для скандия, иттрия и лантана неразумно, так как у них вне оболочки благородного газа имеется всего по три электрона. Из лантанидов только церий, как надо полагать, проявляет в фазах Лавеса валентность свыше трех [102]. Те же самые трудности существуют и в случае $ScFe_2$ или YMn_2 . Скандий опять приходится наделять валентностью свыше трех, если только $ScFe_2$, фаза со структурой типа $MgZn_2$, должна иметь электронную концентрацию не ниже 1,8. Вместе с тем, иттрий, которому надлежит приписать в YNi_2 сомнительную валентность 3,70, должен обладать валентностью ниже 2,70 или выше 4,20, так как в противном случае эта фаза не будет иметь структуру типа $MgCu_2$, а это противоречит экспериментальным наблюдениям. Эти и другие противоречия можно устранить, предположив, что компоненты В имеют переменную валентность, изменяющую в зависимости от природы атомов А, с которыми они соединяются, но это предположение идет вразрез с тем положением, что валентность есть величина постоянная.

Дуайт [105] воспользовался в целях описательного изложения, основываясь исключительно на экспериментальных наблюдениях, понятием о «полосах устойчивости», приписываемых фазам типов $MgCu_2$ и $MgZn_2$ с учетом места, занимаемого компонентами в периодической системе элементов. С ростом атомного номера компонентов В фазы, образуемые ими с определенным компонентом А, считаются перемещающимися вдоль плавной кривой из полосы типа $MgCu_2$ через полосу типа $MgZn_2$ снова во вторую полосу типа $MgCu_2$. Эта схема, описательно похожая на схему Эллиота и Ростокера, полезна, когда нужно показать, как изменяются легирующие характеристики в весьма близких и родственных фазах, например в фазах с участием лантанидов, а также для умозрительного определения интервалов смешиваемости в псевдодвойных системах фаз типов $MgCu_2$ и $MgZn_2$. Однако полное отсутствие фаз с участием меди, серебра и золота в качестве компонентов В выпадает из рамок данной схемы, поскольку сочетания этих элементов с различными компонентами А зани-

мают положение внутри полос устойчивости типов $MgCu_2$ или $MgZn_2$.

Бардо с сотрудниками [117] при обсуждении тройных фаз Лавеса с переходными металлами и кремнием связывали их образование с существованием средней электронной концентрации ниже 8 (речь идет об общем числе электронов вне оболочки инертного газа). Отсутствие фаз в двойных сочетаниях никеля с элементами групп титана, ванадия и хрома, а также меди с элементами групп скандия, титана, ванадия и хрома, для которых среднее электронное число всегда бывает не ниже 8, находит, таким образом, свое объяснение. Этим объясняется и отсутствие фаз, образуемых молибденом и вольфрамом с медью. Как установили эти авторы, кремний оказывает свое стабилизирующее влияние на отсутствующие фазы, которое стало сейчас предметом многочисленных исследований. Замещение кремнием от 25 до 38% (ат.) компонента В приводит к образованию следующих фаз типа $MgZn_2$: $Ti(Ni, Si)_2$, $V(Ni, Si)_2$, $Nb(Ni, Si)_2$, $Ta(Ni, Si)_2$, $Mo(Ni, Si)_2$, $W(Ni, Si)_2$, $V(Co, Si)_2$, $Mo(Co, Si)_2$, $W(Co, Si)_2$ и $W(Fe, Si)_2$. Все эти фазы перечислены наряду с другими известными фазами подобного рода в табл. 14. Кремний считается элементом, снижающим среднюю электронную концентрацию до уровня ниже 8. Утверждение об отсутствии фаз Лавеса при средней электронной концентрации не ниже 8, по-видимому, есть приемлемое обобщение для систем переходных металлов рассматриваемого рода, но его нельзя распространить на все системы. Из табл. 13 видно, что существует 7 фаз с участием урана и плутония, относящихся к фазам типов $MgCu_2$ (5 фаз) и $MgNi_2$ (2 фазы), с электронной концентрацией в пределах от 8 до 9,3.

Итоговый вывод о современном состоянии наших знаний по химии сплавов применительно к фазам Лавеса напрашивается из самого характера изложения в настоящем обзоре. Ясно, что здесь важны как относительная величина атомов, так и электронная концентрация, из-за чего было бы в равной мере ошибочным называть фазы Лавеса либо «размерными», либо «электронными» соединениями. Совершенно своеобразные структурные особенности фаз Лавеса позволяют однозначно определять расстояния А—А и В—В, благодаря чему представление о величине атомов в данном случае гораздо яснее, чем для большей части прочих структур. Анализ размерного фактора для двух с лишним сотен фаз не позволяет говорить о сильной избирательности в отношении величины атомов, а, наоборот, свидетельствует о значительном изменении этой величины, когда при образовании фазы атомы компонентов имеют к тому возможность. Роль электронных факторов выяснена неполностью. В этом вопросе нет и действительного понимания. Попытки количественного анализа шли преимущественно в направлении учета влияния зоны Бриллюэна, но форма поверхности Ферми точно еще неизвестна. Простая модель перекрытия зон позволяет получить количественные

Таблица 14

ТРОЙНЫЕ ФАЗЫ ЛАВЕСА

AB ₂	B % (ат.)	c ₀ , Å	a ₀ , Å	c/a	Источник
Mg (Ca, Zn) ₂	33,33	9,65	5,91	1,633	[118]
Mg (Co, Ni) ₂	33,33	7,901	4,846	1,631	[38]
Mg (Co, Zn) ₂	22,44	?	?	?	[116]
Mg (Ni, Zn) ₂	33,33	?	7,022	?	[6]
Mg (Cu, Zn) ₂	16,50	?	?	?	[116]
Mg (Cu, Al) ₂	26,40	?	?	?	[116]
Mg (Cu, Ga) ₂	33,33	8,347	5,079	1,643	[38]
Mg (Cu, Si) ₂	33,33	?	?	?	[116]
Mg (Cu, Ge) ₂	52,15	8,007	5,033	1,588	[38]
Mg (Ag, Al) ₂	36,30	?	?	?	[116]
Ti (Ni, Si) ₂	50,16	7,55	4,79	1,57	[117]
Zr (Mn, Ni) ₂	?	?	?	?	[119]
Zr (V, Ni) ₂ *1	16,50	?	7,017	?	[119]
Zr (V, Ni) ₂	33,33	8,717	5,376	1,621	*2
Hf (V, Ni) ₂	33,33	8,21	5,04	1,629	*2
U (Mn, Ni) ₂ *3	16,50	16,453	4,986	3,300	
U (Fe, Ni) ₂ *3	12,54	16,423	4,971	3,303	[120]
U (Co, Ni) ₂ *3	12,54	16,397	4,963	3,303	
V (Co, Si) ₂	37,29	7,424	4,710	1,576	[38]
V (Ni, Si) ₂	40,26	7,461	4,711	1,584	[38]
Nb (V, Ni) ₂	33,33	8,06	4,92	1,64	[121]
Nb (Cr, Si) ₂	50,20	8,012	4,903	1,634	[122]
Nb (Ni, Si) ₂	50,16	7,80	4,80	1,62	[117]
Ta (Ti, Co) ₂	33,33	8,140	4,982	?	
Ta (V, Co) ₂	33,33	7,909	4,893	?	
Ta (V, Ni) ₂	33,33	7,909	4,848	?	
Ta (V, Cu) ₂	50,16	8,206	5,032	?	[123]
Ta (V, Cu) ₂ *1	33,33	?	7,115	?	
Ta (Fe, Ni) ₂	33,33	?	6,717	?	
Ta (Ni, Si) ₂	50,16	7,99	4,75	1,68	
Mo (Mn, Si) ₂	47,28	7,75	4,77	1,63	
Mo (Co, Si) ₂	50,16	7,67	4,70	1,63	[117]
Mo (Ni, Si) ₂	50,16	7,66	4,70	1,63	
Mo (Fe, Ge) ₂	?	?	4,83	?	
Mo (Co, Ge) ₂	?	?	4,80	?	[38]
Mo (Ni, Ge) ₂	?	?	4,82	?	
W (Mn, Si) ₂	50,16	7,75	4,76	1,63	
W (Co, Si) ₂	50,16	7,63	4,70	1,62	[117]
W (Ni, Si) ₂	50,16	7,63	4,70	1,62	
Mn (Co, Be) ₂	26,40	?	6,20	?	[38]
Mn (Co, Si) ₂	38,25	7,467	4,748	1,572	
Mn (Ni, Si) ₂	38,25	7,507	4,792	1,576	[119]
Mn (Cu, Ga) ₂	42,24	8,005	4,941	1,620	
Mn (Cu, Ge) ₂	50,16	7,864	4,929	1,595	[38]
Mn (Cu, In) ₂	33,33	7,936	4,973	1,596	
(Mn, Sn)Cu ₂	66	?	6,955	?	[6]
Cu (Zn, Cd) ₂	33,33	?	7,164	?	

*1 Надо полагать, что это истинная тройная фаза, хотя и существует двойная фаза типа MgCu₂.

*2 По неопубликованным данным Дуайта.

*3 Типа MgNi₂.

результаты лишь для очень ограниченной группы фаз. Средняя электронная концентрация является полезным общим показателем электронных факторов, но детального анализа взаимодействий сделать не позволяет.

Упорядоченные структуры с плотной упаковкой состава AB₃

Существует шесть семейств фаз состава AB₃, которые поддаются классификации сообразно различным схемам укладки упорядоченных слоев плотной упаковки. Табл. 15, заимствованная из статьи Сайто и Бека [124] и дополненная новыми данными, иллюстрирует взаимосвязь между структурой и положением компонентов А и В в периодической системе элементов. Компонентом А являются элементы групп титана, ванадия и хрома, а компонентом В — элементы групп кобальта и никеля. В этой таблице фазы классифицируются сообразно шести структурным типам. В табл. же 16—21 приводятся структурные данные как для этих, так и для изоморфных им фаз.

Различные способы упаковки атомов плотноупакованного упорядоченного слоя, охарактеризованные Лавесом и Валлбаумом [134] и иллюстрируемые на рис. 18, а, дают четыре структуры, согласно зависи-

Таблица 15

УПОРЯДОЧЕННЫЕ СТРУКТУРЫ С ПЛОТНОЙ УПАКОВКОЙ СОСТАВА AB₃ [124]*1

B	A																	
	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	R, Å								
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,462	1,602	1,580	1,346	1,468	1,282	1,400	1,408
Rh	AuCu ₃	(AuCu ₃) ₃	(AuCu ₃) ₃	AuCu ₃	(AuCu ₃) ₃	(AuCu ₃) ₃	(AuCu ₃) ₃	(AuCu ₃) ₃	(AuCu ₃) ₃	(AuCu ₃) ₃	—	—	—	—	—	—	—	—
Ir	AuCu ₃	AuCu ₃	(AuCu ₃) ₃	AuCu ₃	(AuCu ₃) ₃	(AuCu ₃) ₃	(AuCu ₃) ₃	(AuCu ₃) ₃	(AuCu ₃) ₃	(AuCu ₃) ₃	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	TiNi ₃	TiNi ₃	—	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl ₃	—	—	—	—	—	—	—	—
Pd	TiNi ₃	TiNi ₃	—	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl ₃	—	—	—	—	—	—	—	—
Pt	AuCu ₃	—	—	TiAl ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*1 В К_α-излучении меди сверхструктурные линии ZrRh₃, NbRh₃, HfRh₃ и TaRh₃ не выявлялись, но их структура, вероятно, относится к типу AuCu₃. *2 Слабо упорядоченная тетрагональная.

Таблица 16

ФАЗЫ ТИПА AuCu₃ (L₁₂)

AB ₃	a ₀ , Å	R _A /R _B	Источник	AB ₃	a ₀ , Å	R _A /R _B	Источник
UAl ₃	4,287	1,089	[6]	PrIn ₃	4,670	1,099	[89]
NpAl ₃	4,262	1,086		NdIn ₃	4,655	1,095	
USi ₃	4,035	1,183		SmIn ₃	4,622	1,084	
HgTl ₃ * ¹	4,165	1,076		GdIn ₃	4,610	1,084	[78]
RhMn ₃	3,812	1,031		DyIn ₃	4,576	1,066	
IrMn ₃	3,788	1,041		UIn ₃	4,601	0,938	[6]
PtMn ₃	3,836	1,064		CaSn ₃	4,742	1,216	
PtFe ₃	3,758	1,089		LaSn ₃	4,782	1,157	[89]
AlNi ₃	3,567	1,149		CeSn ₃	4,721	1,057	
SiNi ₃	3,504	1,059		PrSn ₃	4,714	1,126	
CrNi ₃	3,551	1,029		NdSn ₃	4,705	1,122	
MnNi ₃	3,589	1,014		SmSn ₃	4,677	1,110	
FeNi ₃	3,552	1,023		USn ₃	4,626	0,961	[6]
GaNi ₃	3,585	1,132		PuSn ₃	4,630	0,980	
GeNi ₃	3,567	1,099		AlL ₃	5,093	0,763	[89]
PtNi ₃	3,639	1,113	AlCe ₃	4,980	0,785		
PtCu ₃	3,682	1,085	AlPr ₃	5,007	0,783		
AuCu ₃	3,748	1,128	AlSm ₃	4,901	0,795	[125]	
TiZn ₃	3,932	1,049	TiIr ₃	3,845	0,077		[127]
NbZn ₃	3,934	1,053	VIr ₃	3,812	0,992	[6]	
UGa ₃	4,247	1,106	CrIr ₃	3,801	0,945		
UGe ₃	4,206	1,140	ZrIr ₃	3,943	1,181	[127]	
PuGe ₃	4,223	1,162	NbIr ₃	3,895	1,082		
AlZr ₃	4,372	0,894	HfIr ₃ * ²	3,935	1,164	[126]	
URu ₃	3,988	1,165	TaIr ₃ * ²	3,889	1,081		
ScRh ₃	3,900	1,220	ScPt ₃	3,958	1,183	[127]	
TiRh ₃	3,822	1,087	TiPt ₃	3,898	1,054		[6]
VRh ₃	3,795	1,001	CrPt ₃	3,878	0,981	* ³	
ZrRh ₃ * ²	3,927	1,191	MnPt ₃	3,898	0,911		[6]
NbRh ₃ * ²	3,865	1,091	FePt ₃	3,88	0,919		
HfRh ₃ * ²	3,911	1,175	CoPt ₃	3,831	0,903	[126]	
TaRh ₃	3,86	1,091	ZnPt ₃	3,893	1,005		
ThRh ₃	4,139	1,337	GaPt ₃	3,892	1,017	[103]	
URh ₃	3,991	1,160	YPt ₃	4,075	1,299		[126]
ScPd ₃	3,981	1,193	AgPt ₃	3,898	1,042	[6]	
FePd ₃	3,840	0,926	CdPt ₃	1,131			
YPd ₃ * ²	4,074	1,309	SnPt ₃	3,993	1,114	[78]	
LaPd ₃ * ²	4,235	1,364	DyPt ₃	4,072	1,278		[126]
CePd ₃ * ²	4,136	1,326	HoPt ₃	4,064	1,273		
NdPd ₃ * ²	4,130	1,323	PbPt ₃ * ²	4,053	1,262	[6]	
GdPd ₃ * ²	4,090	1,310	PtAu ₃	3,926	0,962		
HoPd ₃ * ²	4,064	1,283	ZrHg ₃	4,365	1,018	[6]	
ErPd ₃ * ²	4,056	1,277	CaTl ₃	4,804	1,150		
LuPd ₃ * ²	4,027	1,260	LaTl ₃	4,806	1,094	[89]	
PbPd ₃	4,022	1,272	CeTl ₃	4,767	1,064		
PtAg ₃	3,895	0,960	PrTl ₃	4,747	1,065		
LaIn ₃	4,732	1,129	NdTl ₃	4,733	1,061	[89]	
CeIn ₃	4,688	1,097	SmTl ₃	4,708	1,050		

Продолжение табл. 16

AB ₃	a ₀ , Å	R _A /R _B	Источник	AB ₃	a ₀ , Å	R _A /R _B	Источник
UTl ₃	4,675	0,909	[6]	NdPb ₃	4,852	1,041	[89]
CaPb ₃	4,901	1,128		SmPb ₃	4,835	1,030	
LaPb ₃	4,903	1,073	[89]	UPb ₃	4,783	0,891	[6]
CePb ₃	4,874	1,043		PuPb ₃	4,808	0,909	
PrPb ₃	4,867	1,045		InPu ₃	4,703	1,045	

*¹ Устойчив при высоких температурах.*² Сверхструктурные линии не выявлялись, но предположительно структура была отнесена к типу Cu₃Au.*³ По неопубликованным данным Дуайта.

Таблица 17

ФАЗЫ ТИПА TiNi₃ (D0₂₂)

AB ₃	a ₀ , Å	c ₀ , Å	c/a	R _A /R _B	Источник
TiNi ₃	5,109	8,319	1,628	1,173	[6]
TiPd ₃	5,486	8,976	1,636	1,063	
ZrPd ₃	5,612	9,235	1,646	1,164	[127]
HfPd ₃	5,595	9,192	1,643	1,148	
ThPd ₃	5,856	9,826	1,678	1,307	[126]
UPd ₃	5,769	9,640	1,671	1,134	[6]
ZrPt ₃	5,644	9,226	1,635	1,155	
HfPt ₃	5,636	9,208	1,634	1,139	[127]

Таблица 18

ФАЗЫ ТИПА MgCd₃ (D0₁₉)

AB ₃	a ₀ , Å	c ₀ , Å	c/a	R _A /R _B	Источник
CdMg ₃	6,313	5,074	0,805	0,979	[6]
GdAl ₃	6,308	4,589	0,727	1,258	[78]
SmAl ₃	6,35	4,57	0,72	1,258	[89]
ThAl ₃	6,499	4,627	0,712	1,256	
InSc ₃	6,421	5,183	0,807	1,0134	[128]
AlTi ₃	5,77	4,62	0,801	0,980	[129]
SnTi ₃	5,916	4,764	0,805	1,057	[6]
InTi ₃				1,138	[130]

AB ₃	a ₀ , Å	c ₀ , Å	c/a	R _A /R _B	Источник	
SbTi ₃ *1	5,958	4,808	0,807	1,088	[6]	
PbTi ₃ *1	5,985	4,846	0,810	1,197		
GeMn _{3,25} *1	5,347	4,374	0,817	1,0831		
Sn ₂ Mn ₁₁ *1	5,661	4,515	0,798	1,222		
SnFe ₃	5,458	4,361	0,799	1,213		
MoCo ₃	5,13	4,12	0,803	1,118		
WCo ₃	5,130	4,128	0,805	1,125		
SnNi ₃	5,293	4,244	0,802	1,240		
InNi ₃	5,331	4,251	0,798	1,335		
MgCd ₃	6,231	5,045	0,809	1,022		
AlCe ₃	7,043	5,451	0,774	0,785		[131]
SiTa _{4,5} *1	6,105	4,919	0,806	0,899		[6]
UPt ₃	5,764	4,899	0,850	1,125		
LaHg ₃	6,822	4,960	0,727	1,193		[89]
CeHg ₃	6,755	4,957	0,734	1,160		
PrHg ₃	6,724	4,937	0,734	1,162		
NdHg ₃	6,695	4,929	0,736	1,158		
SmHg ₃	6,632	4,909	0,740	1,146		
ScCd ₃	6,33	4,85	0,766	1,047	*2	

*1 Обратите внимание на отклонение от стехиометрического состава AB₃.
*2 По данным Хасанова (Chasapov M. G.); частное сообщение.

Таблица 19

ФАЗЫ ТИПА PuAl₃

AB ₃	a ₀ , Å	c ₀ , Å	c/a	R _A /R _B	Источник
PuAl ₃	6,10	14,47	2,372	1,111	[133]
VCo ₃	5,032	12,27	2,438	1,075	[134]

Таблица 20

УПОРЯДОЧЕННЫЕ ФАЗЫ ТИПА TiCu₃

AB ₃	a ₀ , Å	b ₀ , Å	c ₀ , Å	R _A /R _B	Источник
TiCu ₃	5,162	4,347	4,531	1,144	[6]
GeCu ₃	5,29	4,198	4,55	1,071	[92]
NbNi ₃	5,116	4,260	4,565	1,178	
MoNi ₃	5,064	4,224	4,448	1,124	[124]
TaNi ₃	5,114	4,250	4,542	1,177	[6]
InAu ₃	5,864	4,746	5,168	1,153	[92]
HfAu ₃	6,022	4,775	4,868	1,096	[57]

Таблица 21

ФАЗЫ ТИПА TiAl₃ (DO₂₂)

AB ₃	a ₀ , Å	c ₀ , Å	c/a	R _A /R _B	Источник
TiAl ₃	3,85	8,60	2,234	1,021	[6]
VAL ₃	3,780	8,322	2,202	0,940	
NbAl ₃	3,845	8,601	2,237	1,025	
TaAl ₃	3,842	8,553	2,226	1,024	
VNi ₃	3,542	7,173	2,0362	1,080	
TiGa ₃	3,931	8,109	2,063	1,036	
ZrGa ₃	3,971	8,730	2,198	1,135	
VPd ₃	3,847	7,753	2,015	0,978	
NbPd ₃	3,895	7,913	2,032	1,067	
TaPd ₃	3,890	7,902	2,031	1,066	
VPt ₃	3,861	7,824	2,027	0,970	[126]

* По неопубликованным данным Дуайта.

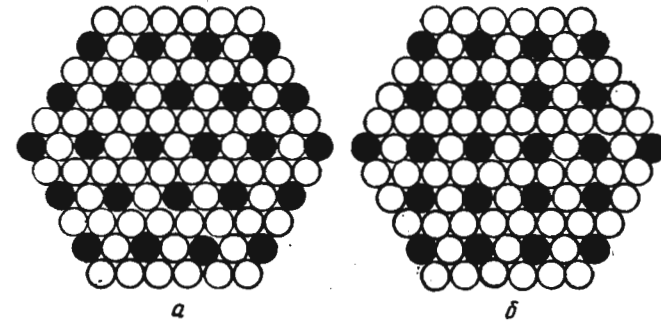


Рис. 18. Упорядоченные слои плотной упаковки в фазах AB₃.
Слой а существует в фазах типов AuCu₃, TiNi₃, MgCd₃ и PuAl₃; слой б характерен для фаз типов TiCu₃ и TiAl₃ [124]

Таблица 22

ПОРЯДОК УКЛАДКИ В ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУРАХ

Тип структуры	Слой	Порядок укладки
AuCu ₃	A	abcabc
TiNi ₃	A	
MgCd ₃	A	
PuAl ₃	A	abab
TiCu ₃	B	
TiAl ₃	B	abcacbabacab
		abab*
		abcdef*

* Пренебрегается слабым искажением.

мости, иллюстрируемой в табл. 22 [124, 127]. Остальные две структуры образованы из слоев с упорядоченным расположением атомов, показанным на рис. 18, б. Этот слой тоже относится к плотноупакованному, но здесь порядок упаковки такой, что гексагональной симметрии наружного слоя нет. Если пренебречь незначительным ромбическим искажением структуры типа $TiCu_3$ и небольшим тетрагональным искажением структуры типа $TiAl_3$, то соответствующие структуры создаются укладкой слоев в указанной в табл. 22 последовательности [124].

Все изменения укладки обоих атомных слоев дают координационный полиэдр, соответствующий координационному числу 12, в центре которого находится атом А с окружением только из атомов В. То обстоятельство, что отношение c/a у гексагональных фаз типов $MgCd_3$ и $TiNi_3$ обычно очень близко к идеальной величине, получающейся в случае плотной упаковки шаров единого размера, тогда как отношение радиусов R_A/R_B значительно отклоняется от единицы, доказывает, что эффективная величина атомов не совпадает с величиной их атомных радиусов¹, соответствующей координационному числу 12 (Бек, 1958). Поскольку ни та, ни другая структура не отличаются такой геометрией, которая позволила бы произвести независимое измерение d_A и d_B , из анализа эффективной величины радиусов нельзя определить, удовлетворяется ли требование $d_A/d_B = 1$ в результате одновременного изменения обоих радиусов или же изменяется величина атомов только одного компонента. В $TiNi_3$ средний атомный радиус равен по определению из периода решетки 1,26 Å, т. е. немного больше R_{Ni} (1,246 Å) и много меньше R_{Ti} (1,462 Å). В данном случае изменение величины атомов сводится главным образом к сжатию атомов титана (Бек, 1958).

Действие электронных факторов при определении типа структуры состава AB_5 иллюстрируется закономерностями, выявляющимися при анализе приводимых в табл. 15 данных. Две такие закономерности заключаются в следующем:

1) когда компонентом В является родий или иридий, преобладают фазы типа $AuCu_3$ [127];

2) все фазы типа $TiNi_3$ образуются при соединении элемента группы титана в качестве компонента А с элементом группы никеля в качестве компонента В [127].

Фазы состава AB_5 . Структуры типов UNi_5 и $CaCu_5$

Интересными структурными вариантами фаз Лавеса являются две структуры типов UNi_5 и $CaCu_5$ состава AB_5 . Кубическую структуру типа UNi_5 можно получить из кубической же структуры типа $MgCu_2$ простым замещением атомов А атомами В

¹ В кристаллах элементов. Прим. ред.

в четырех узлах решетки последней [136]. Контакты типа А—А такой заменой устраняются с сохранением контактов типа В—В, существующих в структуре $MgCu_2$. Структуру $CaCu_5$ можно получить из структуры $MgZn_2$, сочетая замещение атомов А атомами В в определенных позициях и трансляцией этих позиций

Таблица 23
ФАЗЫ СОСТАВА AB_5 И ТИПОВ UNi_5 И $CaCu_5$

AB_5	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	R_A/R_B	Источник	AB_5	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	R_A/R_B	Источник
Фазы типа UNi_5 ($C15_b$)					LaPt ₅	5,386	4,376	1,353	[105]
FeBe ₅	5,884		1,129	[6]	CeCo ₅	4,903	4,016	1,370	[105*, 6, 137]
PdBe ₅	5,994		1,220		CeNi ₅	4,887	4,003	1,376	[105*, 137]
AuBe ₅	6,083		1,278	[80*, 135]	CeCu ₅	5,146	4,108	1,342	[105]
ZrNi ₅	6,707		1,286		PrCo ₅	5,369	4,385	1,236	[105]
HfNi ₅	6,683		1,268	[105]	PrCu ₅	5,027	3,988	1,460	[105*, 137]
UNi ₅	6,783		1,252	[136]	PrNi ₅	4,964	3,975	1,467	[105*, 6, 137]
UCu ₅	7,033		1,221		PrPt ₅	5,122	4,109	1,430	[105]
Фазы типа $CaCu_5$ ($D2_d$)					NdCo ₅	5,353	4,386	1,318	[105*, 137]
CaNi ₅	4,960	3,948	1,584	NdNi ₅	5,031	3,977	1,454		
CaCu ₅	5,092	4,086	1,545	[6]	NdCu ₅	4,956	3,976	1,462	[105*, 137]
CaZn ₅	5,416	4,191	1,416		ErCo ₅	5,110	4,107	1,425	
SrAg ₅	5,675	4,619	1,489	[105*, 137]	NdPt ₅	5,345	4,391	1,313	[105]
YCo ₅	4,956	3,969	1,438		GdCo ₅	4,984	3,967	1,439	[105*, 137]
YNi ₅	4,891	3,961	1,445	[6]	GdNi ₅	4,899	3,973	1,446	[6, 137*]
YCu ₅	4,994	4,113	1,409		GdCu ₅	5,018	4,117	1,410	[137]
BaAg ₅	5,720	4,645	1,552	[6]	DyCo ₅	4,926	3,988	1,416	[105*, 137]
BaPt ₅	5,505	4,342	1,617	[6]	DyNi ₅	4,869	3,969	1,423	
BaAu ₅	5,67	4,58	1,555	[105]	ErCo ₅	4,960	3,981	1,403	[105*, 137]
LaCo ₅	5,108	3,976	1,499	[105*, 6, 137]	ErNi ₅	4,859	3,934	1,410	
LaNi ₅	5,016	3,982	1,506	[105*, 6, 137]	HoNi ₅	4,872	3,966	1,417	[105]
LaCu ₅	5,184	4,112	1,469	[105*, 6]	HoCu ₅	4,950	4,016	1,382	[105*, 6]
LaZn ₅	5,427	4,226	1,346	[6]	ThFe ₅	5,13	4,02	1,411	
					ThCo ₅	5,005	3,987	1,436	[105*, 6]
					ThNi ₅	4,921	3,990	1,443	[6]
					ThIr ₅	5,315	4,288	1,325	[105]

* Параметры решетки по данным из этого источника.

вдоль оси c [105]. При этом гексагональная симметрия сохраняется, а все контакты А—А заменяются контактами А—В.

В табл. 23 дается перечень всех известных к настоящему времени фаз, обладающих той или другой из этих двух структур.

Как уже отмечалось, взаимозависимость между двумя рассматриваемыми структурами заставляет предполагать возможность образования фаз Лавеса и фаз типа AB_5 в одной и той же двойной системе. Таких примеров должно быть очень много [105]. В действительности существует 23 двойных системы, в которых сосуществуют фазы обеих рассматриваемых категорий. Однако, насколько это известно, подобные сосуществующие фазы никогда не относятся к одной и той же кристаллической системе. Фазы

типа UNi_5 встречаются только вместе с фазами типа $MgZn_2$, а фазы типа $CaCu_5$ сосуществуют только с фазами типа $MgCu_2$.

Взаимосвязь между величиной атомов и эффективностью заполнения пространства можно проанализировать таким же образом, как это было сделано для фаз Лавеса, но анализ теперь будет отличаться в двух отношениях. Во-первых, идеальное значение отношения радиусов для структуры AB_5 не равно 1,225. Для структуры UNi_5 контакты А—В и В—В существуют тогда, когда отношение r_A/r_B равно 1,45. В структуре $CaCu_5$ имеются два разных расстояния В—В и А—В. Для отношения осевых единиц 0,80, являющегося средним для фаз типа $CaCu_5$, контакт А—В в направлении более короткого расстояния А—В наблюдается одновременно с контактами В—В тогда, когда отношение r_A/r_B равно 1,31. Второе отличие относится к определению эффективной величины атомных радиусов. Наличие контактов В—В позволяет непосредственно определять величину d_B из постоянных решеток, как это делалось нами для фаз Лавеса. Для d_A так делать уже нельзя, поскольку контактов А—А не существует.

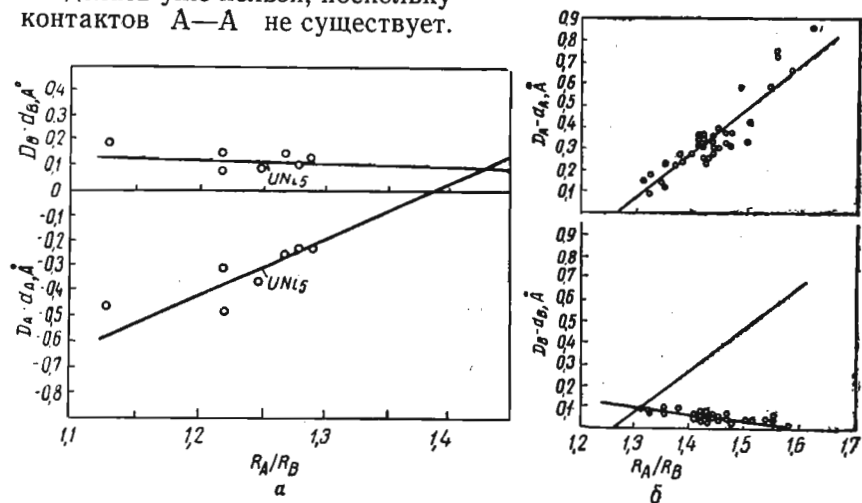


Рис. 19. Сжатие атомов в зависимости от величины отношения R_A/R_B для фаз: а — типа UNi_5 ; б — типа $CaCu_5$

Таким образом, величину d_A приходится определять из идеальной величины отношения радиусов. При этом предполагается, что эффективная величина атома В остается одинаковой в обоих направлениях В—В и А—В.

На рис. 19, а параметры $(D_A - d_A)$ и $(D_B - d_B)$ для фаз типа UNi_5 нанесены в зависимости от отношения R_A/R_B . Раньше эти же параметры использовались нами в качестве критерия изменения величины атомов для фаз Лавеса. Так как разность $(D_B - d_B)$ положительна, а другая разность отрицательна, их значения

удобно нанести на один и тот же график. Возможности сопоставления ограничиваются немногочисленностью точек и значительным разбросом, но через нанесенные точки можно провести две прямые, пересекающиеся при значении отношения R_A/R_B , которое приблизительно равно 1,45.

Поскольку величину d_A нельзя определить непосредственно из периода решетки, значение разности $(D_A - d_A)$ зависит от предпосылки в отношении идеальной величины отношения радиусов и не может считаться имеющей тот же смысл, что и в случае фаз Лавеса. В настоящем случае разность $(D_A - d_A)$ характеризует изменение величины атома А при одновременном сохранении контактов В—В и А—В. Примечательная особенность заключается в том, что атомы В претерпевают небольшое сжатие почти независимо от величины отношения R_A/R_B . Поэтому изменение величины атомов, требующееся для эффективного заполнения пространства, происходит в результате соответствующего расширения атомов А. На рис. 19 отмечены точки, относящиеся к прототипной фазе UNi_5 , для сопоставления с точками для фаз Лавеса типа UNi_2 , указанными на рис. 17. Если для фаз Лавеса отношение R_U/R_{Ni} близко к идеальной величине и фактически взаимного изменения величины атомов здесь не требуется (см. рис. 17), это отношение R_U/R_{Ni} для структуры UNi_5 гораздо меньше идеальной величины, так что в данном случае атом урана должен расширяться.

Положение с фазами типа $CaCu_5$ иллюстрируется гораздо более многочисленными данными, представленными на рис. 19, б. Как и в случае с фазами типа UNi_5 , значения разности $(D_A - d_A)$ не выражают результатов измерения, независимых от отправной предпосылки в отношении идеальной величины отношения радиусов. Сжатие атомов В зависит от величины отношения R_A/R_B уже сильнее, чем в случае фаз типа UNi_5 , но все же остается менее чувствительным к изменению этой величины, чем для фаз Лавеса. Если сохраняются контакты В—В и А—В, то все атомы А должны уже сжиматься, а не расширяться, как это наблюдается в случае фаз типа UNi_5 .

Таблица 24

СЖАТИЕ ДЛЯ СТРУКТУР ТИПОВ UNi_5 и $GdNi_5$

Структура типа	UNi_5 ($R_A/R_B = 1,252$)		$GdNi_5$ ($R_A/R_B = 1,446$)	
	$(D_A - d_A), \text{Å}$	$(D_B - d_B), \text{Å}$	$(D_A - d_A), \text{Å}$	$(D_B - d_B), \text{Å}$
UNi_5	-0,35	0,10	0,13	0,09
$CaCu_5$	-0,02	0,11	0,39	0,05

Трудно понять, почему элементы А образуют ту или иную структуру типов UNi_5 и $CaCu_5$, поскольку, как это ни парадоксально, с точки зрения величины атомов они выбирают структуру, которая в этом отношении представляется менее всего подходящей. Это обстоятельство иллюстрируется в табл. 24 на примерах UNi_5 и $GdNi_5$. Фаза UNi_5 выбирает прототипную структуру, хотя для сохранения контактов А—В расширение атома урана должно составлять величину того же порядка и даже больше, чем при образовании структуры типа $CaCu_5$. Вместе с тем в $GdNi_5$ устойчива структура типа $CaCu_5$, хотя атом гадолиния по величине более подходил бы для образования структуры типа UNi_5 . Рис. 19, а и б показывает, что эту странность следует считать скорее тенденцией, чем отдельным примером. Как отметил Дуайт [105], фазы типа UNi_5 образуются тогда, когда отношение R_A/R_B бывает меньше 1,30, тогда как для фаз типа $CaCu_5$ это отношение должно быть больше 1,30. Таким образом, для этих двух структур существует критическое значение отношения R_A/R_B , но явной связи между этим значением и идеальной величиной отношения радиусов не существует.

Вполне вероятно, что требования в отношении величины атомов, налагаемые устойчивостью структуры, играют второстепенную роль по сравнению с требованиями иного рода, которые пока остаются невыясненными. Обобщения, выражаемые через закономерности периодической системы элементов, свидетельствуют только о том, что соединения типа $CaCu_5$ образуются преимущественно при сочетании элементов групп кальция и скандия в качестве компонентов А с элементами групп никеля и меди в качестве компонентов В, а для малочисленных фаз типа UNi_5 никаких явных закономерностей пока обнаружить не удается. Эти интересные структурные типы нуждаются в новых исследованиях.

Автор выражает свою признательность ряду исследователей, давших ему свое согласие на то, чтобы он сообщил о полученных ими результатах до их опубликования в печати.

ЛИТЕРАТУРА

- Hume-Rothery W., Coles B. R. *Advances in Phys.*, 3, 149 (1954).
- Dwight A. E. *Nature*, 187, 505 (1960).
- Laves P. In *Theory of Alloy Phases*, ASM, Cleveland (1956).
- Teatum E., Gschneidner K., Jr., Waber J. Los Alamos Scientific Laboratory Report № LA-2345 (1960).
- Lam D. J., Darby J. B., Jr., Downey J. W., Norton L. J. *Nature*, 192, 744 (1961).
- Pearson W. B. *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, New York (1958).
- Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т. II. Металлургия (1962).
- Duwez P. In *Theory of Alloy Phases*, ASM, Cleveland (1956).
- Greenfield P., Beck P. A. *Trans. AIME*, 206, 265 (1956).
- Тылкина М. А., Поварова К. В., Савицкий Е. М. *ДАН СССР*, 131, 332 (1960).
- Knapp A. G. J. *Inst. Metals*, 87, 28 (1958).
- Gupta K. P. *Trans. AIME*, 221, 1047 (1961).
- Goldschmidt H. J. *Research*, 10, 289 (1957).
- Das B. N., Beck P. A. *Trans. AIME*, 218, 733 (1960).
- Newitt M. V., Downey J. W. *Trans. AIME*, 209, 1072 (1957).
- Raub E. R., Beeskow H., Menzel D. Z. *Metallk.*, 52, 189 (1961).
- Nemetz Y., Tshebiatovskii V. *Bull. Polskoj Akad. Nauk.*, 4, 9 (1956).
- Greenfield P., Beck P. A. *Trans. AIME*, 200, 253 (1954).
- Gupta K. P., Rajan N. S., Beck P. A. *Trans. AIME*, 218, 617 (1960).
- Aronsson B., Lundström T., *Acta Chem. Scand.*, 11, 365 (1957).
- Агеев Н. В., Шехтман В. С. *ДАН СССР*, 135, 309 (1960).
- Kasper J. S. In *Theory of Alloy Phases*, ASM, Cleveland (1956).
- Bardos D. I., Gupta K. P., Beck P. A. *Nature*, 192, 744 (1961).
- Waterstrat R. M., Kasper J. S. *Trans. AIME*, 209, 872 (1957).
- Brown P. J., Forsyth J. B. *Acta Cryst.*, 14, 362 (1961).
- Compton V. B., Corenzwit E., Maita J. P., Matthias B. T., Morin J. F., *Phys. Rev.*, 123, 1567 (1961).
- Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Поварова К. В. *ЖНХ*, 6, 1962 (1961).
- Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Цыганова И. А. *Атомная энергия*, 7, 231 (1959).
- Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Поварова К. В. *Атомная энергия*, 7, 740 (1959).
- Levesque P., Bekebrede W. R., Brown H. A. *Trans. ASM*, 53, 215 (1961).
- Giessen B. C., Nordheim R., Grant N. J. *Trans. ASM*, 221, 1009 (1961).
- Dickenson J. M., Richardson L. S. *Trans. ASM*, 51, 1055 (1959).
- Brophy J. H., Schwarzkopf P., Wulff J. *Trans. AIME*, 218, 910 (1960).
- Dickenson J. M., Richardson L. S. *Trans. ASM*, 51, 758 (1959).
- Knapp A. G. J. *Less-Common Metals*, 2, 113 (1960).
- Борискина Н. Г., Корнилов И. И. *ЖНХ*, 4, 986 (1959).
- Kasper J. S. *Acta Met.*, 2, 456 (1954).
- Гладышевский Е. И., Крипьякевич П. И., Теслюк М. Ю., Заречнюк О. И., Кузьма Ю. Б. *Кристаллография*, 6, 267 (1961).
- Frank F. C., Kasper J. S. *Acta Cryst.*, 11, 184 (1958); 12, 483 (1959).
- Агеев Н. В., Шехтман В. С. *Изв. АН СССР*, 127, ч. 5, 1011 (1959).
- Крипьякевич П. И., Тылкина М. А., Савицкий Е. М. *Труды Высшей школы*, 1, 12 (1960).
- Parthé E. Z. *Krist.*, 115, 51 (1961).
- Das D., Rideout S. P., Beck P. A. *Trans. AIME*, 194, 1071 (1952).
- Rideout S. P., Manly W. D., Kamen E. L., Lement B. S., Beck P. A. *Trans. AIME*, 191, 872 (1951).
- Waterstrat R. M. *Trans. AIME*, 221, 687 (1961).
- Shoemaker D. P., Shoemaker C. B., Wilson F. C. *Acta Cryst.*, 10, 1 (1957).
- Komura T., Sly W. G., Shoemaker D. P. *Acta Cryst.*, 13, 575 (1960).
- Shoemaker C. B., Shoemaker D. P. *Annual Meeting, Am. Crystal Assoc.*, 1961 (Abs.).
- Kuo K. *Trans. AIME*, 206, 97 (1956).
- Goldschmidt H. J. *Acta Cryst.*, 10, 769 (1957).
- Evans D. A., Jack K. H. *Acta Cryst.*, 10, 769 (1957).
- Крипьякевич П. И. *Кристаллография*, 5, 273 (1960).
- Kjekshns A. *Scientific Paper № 418, 10th Inter-Scand. Chem. Conf.*, Stockholm, 1959.

54. Koster W., Haehl W. Z. Metallk., 49, 647 (1958).
55. Wood E. A., Compton V. B., Matthias B. T., Corenzwit E. Acta Cryst., 11, 604 (1958).
56. Waterstrat R. M., Kasper J. S. Trans. AIME, 209, 872 (1957).
57. Schubert K., Anantharaman T. R., Ata H. O. K., Meissner H. G., Pöttschke M., Rossteutscher W., Stolz E. Naturwissenschaften, 47, 512 (1960).
58. Nevitt M. V. Trans. AIME, 212, 349 (1958).
59. Geller S. Acta Cryst., 9, 885 (1956).
60. Geller S. Acta Cryst., 10, 380 (1957).
61. Pauling L. Acta Cryst., 10, 374 (1957).
62. Berry R. L., Raynor G. V. Acta Cryst., 6, 178 (1953).
63. Nevitt M. V., Downey J. W., Morris R. A. Trans. AIME, 218, 1019 (1960).
64. Nevitt M. V., Schwartz L. A. Trans. AIME, 212, 700 (1958).
65. Yurko G. A., Barton J. W., Parr J. G. Acta Cryst., 12, 909 (1959).
66. Mueller M. H., Knott H. W. Pittsburgh Diff. Conf. Abs., 22, 1960.
67. Rostoker W. Trans. AIME, 203, 113 (1955).
68. Wang C. C., Grant N. J. Trans. AIME, 200, 200 (1954).
69. Маквиллэн А. Д., Маквиллэн М. К. Титан. Металлургиздат (1958).
70. Kuo K. Acta Met., 1, 301 (1953); сообщается о неопубликованных результатах, полученных Карлссоном Н.
71. Schönberg N. Acta Chem. Scand., 8, 932 (1954).
72. Schönberg N. Acta Met., 3, 14 (1955).
73. Karlsson N. Nature, 168, 558 (1951).
74. Nevitt M. V. Trans. AIME, 218, 327 (1960).
75. Nevitt M. V., Downey J. W. Trans. AIME, 224, 195 (1962).
76. Schablaske R. V., Tani B. S., Chasanov M. G. Trans. AIME, 224, 867 (1962).
77. Schubert K., Bhan S., Burkhardt W., Gohle R., Meissner H. G., Pöttschke M., Stolz E. Naturwissenschaften, 47, 303 (1960).
78. Baenziger N. C., Moriarty J. L., Jr. Acta Crystal., 14, 948 (1961).
79. Nevitt M. V., Downey J. W. Trans. AIME, 221, 1014 (1961).
80. Kirkpatrick M. E., Larsen W. L. Trans. ASM, 54, 580 (1961).
81. Kirkpatrick M. E., Bailey D. M., Smith J. F. Acta Cryst., 15, 252 (1962).
82. Dwight A. E. Trans. AIME, 215, 283 (1959).
83. Taylor A., Kagle B. J., Doyle N. J. J. Less-Common Metals, 3, 333 (1961).
84. Гшнейдер К. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во «Мир» (1965).
85. Philip T. V., Beck P. A. Trans. AIME, 209, 1269 (1957).
86. Coffinberry A. S., Miner W. N. The Metal Plutonium, Univ. of Chicago Press, Chicago (1961).
87. Compton V. B. Acta Cryst., 11, 446 (1958).
88. Крипякевич П. И., Гладышевский Е. И. Кристаллография, 5, 557 (1960).
89. Iandelli A. In The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, vol. 1, Chemical Publishing, New York, 1960.
90. Gibson E. D., Carlson O. N. Trans. ASM, 52, 1084 (1960).
91. Obrowski W. Naturwissenschaften, 47, 14 (1960).
92. Schubert K., Breimer H., Burkhardt W., Günzel E., Hauffer R., Lukas H. L., Vetter H., Wegst J., Wilkins M. Naturwissenschaften, 44, 228 (1957).
93. Esslinger P., Schubert K. Z. Metallk., 48, 126 (1957).
94. Muldower L., deBergevin F. Compt. rend., 252, 1347 (1961).
95. Schubert K., Lukas H. L., Meissner H., Bhan S. Z. Metallk., 50, 534 (1959).
96. Beck P. A., Darby J. B., Arora O. P. Trans. AIME, 206, 148 (1956).
97. Nevitt M. V. J. Appl. Phys., 31, 155 (1960).
98. Schröder K., Cheng C. H. J. Appl. Phys., 31, 2154 (1960).
99. Chandross R., Shoemaker D. P. Int. Conf. on Magnetism and Crystallography, Kyoto (1961), Japan (Abs.).
100. Shull C. G. In Theory of Alloy Phases, ASM, Cleveland (1956).
101. Sands D. E., Zaikin O. H., Krikorian O. H. Acta Cryst., 12, 461 (1959).
102. Wernick J. H., Geller S. Trans. AIME, 218, 866 (1960).
103. Schulze G. E. R. Z. Krist., 104, 257 (1942).
104. Haszko S. E. Trans. AIME, 218, 958 (1960).
105. Dwight A. E. Trans. ASM, 53, 479 (1961).
106. Elliott R. P. In Reactive Metals ed. by Clough W. R., Metallurgical Society Conferences, vol. 2, Interscience, New York—London, 1959.
107. Elliott R. P. Trans. ASM, 53, 321 (1961).
108. Wernick J. H., Haszko S. E. J. Phys. Chem. Solids, 18, 207 (1961).
109. Stadelmaier H. H., Yun T. S. Z. Metallk., 52, 477 (1961).
110. Vold C. L. Acta Cryst., 14, 1289 (1961).
111. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 12, 651 (1959).
112. Wood E. A., Compton V. B. Acta Cryst., 11, 429 (1958).
113. Rough F. A., Bauer A. A. Constitution Diagrams of Uranium and Thorium, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1958).
114. Макаров Е. С. Кристаллохимия простых соединений урана, тория, плутония и нептуния. Атомиздат (1958).
115. Elliot R. P., Rostoker W. Trans. ASM, 50, 617 (1958).
116. Laves F., Witte H. Metallwirtschaft, 15, 840 (1936).
117. Bardos D. I., Gupta K. P., Beck P. A. Trans. AIME, 221, 1087 (1961).
118. Schulze G. E. R., Wieting J. Z. Metallk., 52, 743 (1961).
119. Черкасин Е. Е., Гладышевский Е. И., Крипякевич П. И., Кузьма Ю. Б. ЖХХ, 3, 166 (1958).
120. Brook G. B., Williams G. I., Smith E. M. J. Inst. Metals, 83, 271 (1954).
121. Kuo K. Acta Met., 1, 720 (1953).
122. Goldschmidt H. J., Brand J. A. J. Less-Common Metals, 3, 34 (1961).
123. Dwight A. E. In Columbium Metallurgy, ed. by Douglass D. L. and Kunz F. W. Metallurgical Society Conferences, vol. 10, Interscience, New York—London (1960), p. 383.
124. Saito S., Beck P. A. Trans. AIME, 215, 938 (1959).
125. Vold C. L. Acta Cryst., 13, 743 (1960).
126. Dwight A. E., Downey J. W., Conner R. A. Acta Cryst., 14, 75 (1961).
127. Dwight A. E., Beck P. A. Trans. AIME, 215, 976 (1959).
128. Compton V. B., Matthias B. T. Acta Cryst., 15, 94 (1962).
129. Goldak A. J., Parr J. G. Trans. AIME, 221, 639 (1961).
130. Anderko K., Sagel K., Zwiker U. Z. Metallk., 48, 57 (1957).
131. van Vucht J. H. N. Z. Metallk., 48, 253 (1957).
132. Runnalls O. J. C., Can. J. Chem., 34, 133 (1956).
133. Saito S. Acta Cryst., 12, 500 (1959).
134. Laves F., Wallbaum H. J. Z. Krist., 101A, 78 (1939).
135. Smith E., Guard R. W. Trans. AIME, 209, 1189 (1957).
136. Baenziger N. C., Rundle R. E., Snow A. E., Wilson A. S. Acta Cryst., 3, 34 (1950).
137. Wernick J. H., Geller S. Acta Cryst., 12, 662 (1959).
138. Гладышевский Е. И., Тылкина М. А., Савицкий Е. М. Кристаллография, 5, 877 (1960).
139. Крипякевич П. И., Гладышевский Е. И., Пылаева Е. Н. Кристаллография, 7, 212 (1962).
140. Taylor A., Doyle N. J., Kagle B. J. J. Less-Common Metals 3, 265 (1961).

Кристаллохимия боридов, карбидов, нитридов, алюминидов и силицидов переходных металлов

Г. НОВОТНЫЙ

(H. NOWOTNY)

University of Vienna, Vienna, Austria

Введение

Химия сплавов — обыкновенная часть неорганической химии твердого тела, хотя многие металлические фазы нельзя привести в соответствие с понятием об обычной химической валентности. Принято считать, что чем сильнее в той или иной фазе, в том или ином соединении превалирует металлическое состояние, тем больше химии приходится полагаться на успехи физики. Поскольку же мы далеки от достижения конечной цели, когда можно будет предсказать теоретически характер двойной, тройной или многокомпонентной системы, т. е. математически охарактеризовать кристаллическую структуру, величину свободной энергии и прочие существенные характеристики существующих в такой системе фаз, постольку нам сейчас приходится по-прежнему говорить на полезном языке простой химии или упрощенной квантовой химии, пользуясь наряду с тем многими надежно проверенными эмпирическими правилами. Если для солеподобных соединений разработан более или менее удовлетворительный количественный метод, позволяющий предсказывать их кристаллическую структуру и даже величину энергии последней, то в случае сплавов-соединений существует очень много разнообразных типичных особенностей, каждая из которых и определяет в первую очередь структурную особенность той или иной группы. Основная трудность при этом заключается, вероятно, в том, чтобы как можно правильнее оценить роль следующих факторов: 1) размерного или, вообще говоря, геометрического, 2) электрохимического, сильно связанного с переходом электронов и 3) так называемой концентрации валентных электронов, источником которой чаще всего бывает делокализация электронов.

Однако эти три важные особенности не принадлежат к единой категории: их нужно трактовать, пожалуй, как разные концепции, не обязательно взаимоисключающие друг друга. Когда

речь идет о концентрации валентных электронов, тогда встает вопрос о том, какой валентностью надо пользоваться применительно к металлическим фазам. Известен ряд схем валентностей, помимо обычной химической валентности. «Металлические» валентности по Полингу, с одной стороны, а также по Тросту [1] и Энгелу [2] (на основе общего числа электронов связи), — с другой, охарактеризованы в табл. 1. Бывает, что валентность иногда понимают по-разному — в зависимости от природы образующего соединения элемента. Так, нормальная валентность относится к соединениям водорода¹ или кислорода, тогда как металлические валентности определяют главным образом либо по взаимодействию атомов внутри самого элемента в твердом состоянии, либо же в металлических растворах на основе магнитных свойств (Полинг) или орбитального строения полос (Трост). Любопытно, например, сколь разные валентности приписывались раньше переходным металлам подгруппы VIIIa в предположении постоянства концентрации валентных электронов в случае γ -фаз². Так, отправляясь от γ -фазы Fe_5Zn_{21} , железо наделяли нулевой валентностью.

Таблица 1
ВАЛЕНТНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ

Валентные электроны	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Металлические валентности</i>												
По Полингу . . .	1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	5,6	4,6
По Тросту . . .	1	2	3	3,9	5	6	7	7	4,57	3,76	3	2
По Энгелу . . .	1	2	3	4	5	6	6,8	6,4	6	5,4	4,1	2

Анализ возможностей размещения атомов на основе одной геометрии не позволяет сделать определенного вывода. Как известно, благородные газы в твердом состоянии имеют ту же самую структуру, что и металлы в типичном случае, т. е. плотноупакованную кубическую или гексагональную структуру. Но, помимо разной величины атомов, есть еще и далеко не одинаковая природа химической связи. Другой пример являет собой алмазоподобная структура вируса желтой мозаики турнепса. В данном случае частица, занимающая место углерода в алмазной структуре, имеет очень сложную природу и представляет собой сферу сравнительно большого диаметра, равного приблизительно 200 Å.

Есть еще довольно много других, весьма удивительных примеров особенно в части, касающейся так называемых типичных «металлических структур». Так, гетерополикислота $(H_3 \cdot 29H_2O)^{3+}(PW_{12}O_{40})^{3-}$ имеет структуру NaTl, а различные клараты образуют структуру типа β -W (Cr_3O). Как будет пока-

¹ Соединения переходных элементов с водородом (гидриды), по данным самого же автора статьи, не отвечают «нормальным» валентностям. *Прим. ред.*

² Т. е. фаз со структурой γ -латуни. *Прим. ред.*

зано ниже, еще одним таким примером является структура граната $M^I_3X_2M^{II}_3O_{12}$, в случае которой «подрешетка», образуемая катионами, соответствует упоминавшейся выше структуре типа β -вольфрама. Замещение анионов O^{2-} электронами позволяет установить корреляцию с пространственным распределением электронов.

Многочисленные металлические фазы кристаллизуются в солеподобных структурах (табл. 2). Этот факт служит веским доводом в пользу структурной устойчивости подобных решеток,

Таблица 2
ПРИМЕРЫ ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СПЛАВАХ ФАЗ С СОЛЕПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Тип структуры	Фазы с составом по формуле		
	AB	A_2B и ABC	A_3B
NaCl	LaBi, TiC . . .		
CsCl	LiAg, MgHg . . .		
ZnS	InSb . . .		
NiAs	IrSn . . .		
CaF ₂		Mg ₂ Pb, PtSn ₂ . . .	
AcOF		LiMgBi, CuMgSb . .	
PbCl ₂		Co ₂ P . . .	
PbFCl		CuMgAs, Cu ₂ Sb . .	
LaF ₃			Na ₃ Sb . . .
BiF ₃			Li ₃ Sb, (Cu, Ni) ₃ Sb, Fe ₃ Al

а последнее обстоятельство обычно в достаточной степени не подчеркивается. Интересно отметить, что образование в сплавах ряда таких фаз с солеподобной структурой (LaBi, Mg₂Pb и CuMgSb) легко объяснимо на основе представлений о так называемой нормальной валентности, тогда как в других случаях подобное объяснение неприемлемо. В последнем случае пользу приносит иное представление, предполагающее сопоставление имеющих одну и ту же структуру изоэлектронных соединений или областей гомогенности родственных фаз по месту, занимаемому компонентами в периодической системе элементов (об этом речь пойдет ниже). Одним из самых ярких примеров, иллюстрирующих промежуточное положение таких фаз между солеподобными структурами, размещение атомов в которых определяется кулоновыми силами, и металлическим состоянием, является весьма гибкая структура NiAs со всем множеством ее видоизменений. Этой проблеме посвящено много статей. Если предположить, что переходным металлам присуща переменная валентность, то нет труда в разработке удовлетворительной схемы связи.

Уже давно известно, что и неметаллические фазы могут не отвечать стехиометрическому составу. Примером тому служит вюстит $Fe_{1-x}O$. Число аналогичных соединений, называемых низ-

шими окислами или сульфидами, все расширяется. Одновременно определяют и их структуру. Если развивать эти рассуждения дальше в направлении к богатым металлом окислам, нитридам и карбидам, то с учетом наличия множества дефектных структур (особым случаем является «двойной» дефект окисла $Nb_{1-x}O_{1-x}$) нельзя не признать, что часто вопрос о том, имеет ли интересующая нас фаза металлическую или же неметаллическую природу, можно и не решить экспериментальным путем. Достигнуты успехи и в неорганической химии благодаря открытию неметаллических соединений с необычной валентностью, например $BiCl_{1.16}$. Понятие о валентности переходных металлов особенно расширилось, когда были обнаружены комплексы с валентностью —1, 0 и иной для центральных комплексообразующих атомов. И хотя в настоящей статье обсуждение не выходит за рамки агрегатов атомов ограниченных размеров, нельзя забывать об особой системе связи бора и водорода в боранах, равно как и о весьма своеобразных формах связи между атомами переходных элементов и делокализованными π -связями в ферроценах и аналогичных соединениях.

Современная кристаллохимия оперирует, как правило, понятиями об изотипичности групп. Нет никаких сомнений в том, что наиболее важными из этих групп следует считать те группы, к которым относятся наиболее многочисленные фазы и для которых справедливы критерии, определяющие предположительную вероятность образования новых фаз.

В настоящей статье рассматриваются преимущественно недавние исследования о двойных и тройных соединениях переходных металлов M и элементов X, соответствующих следующей части периодической системы элементов:

(Be) B C N (O)

Al Si (P)

(Ge).

Особое внимание при этом уделяется тройным системам типов $M^I - M^{II} - X$ и $M - X^I - X^{II}$. Таким образом, группа X состоит из неметаллов, полупроводниковых элементов, равно как из так называемых «металлоидов». Очень много данных о фазовых диаграммах двойных систем и кристаллической структуре критически обобщено Хансенем [3] и Пирсоном [4]. Однако число новых соединений возрастает день от дня. Сравнительно недавно был опубликован обзор Бережного [5] по двойным силицидам, включая некоторые системы $M^I - M^{II} - Si$.

По кристаллохимии боридов и силицидов ценный анализ составил Аронссон [6] с обобщением всех данных до 1960 г. В деталях рассмотрены общие особенности структурных типов, межатомные расстояния и атомное окружение, некоторые свойства

силицидов, боридов, карбидов и нитридов с учетом результатов дискуссии по вопросам связи в этих соединениях. Само собой разумеется, что к упоминавшейся выше обзорной статье надлежит обращаться в тех случаях, когда речь идет о направлении дальнейших исследований в рассматриваемой области. Много интересных тем ставит кристаллохимия фаз $M-Si-X$, где $X = V, C, N, O$, причем тематика новых обстоятельных исследований должна расширяться еще больше за счет рассмотрения систем $M-V-Si$ и $M-Al-Si$. В результате исследований выявилось, что часто небольшие добавки металлоидов с малым порядковым номером (бор, углерод, азот и кислород) стабилизируют многие двойные фазы. Поэтому возникла необходимость повторного изучения ряда систем с учетом возможных загрязнений. О роли кислорода в образовании интерметаллических фаз обстоятельно говорится в обзорной статье Невитта (см. предыдущую статью в сборнике).

Как уже отмечалось, пока нет возможности рассчитать ту или иную двойную систему с участием двух металлов. Поэтому может показаться парадоксальной попытка рассчитать тройную или четверную систему. Однако совсем не исключена возможность того, что нам удастся приобрести новые сведения хотя бы для двойных фаз, поскольку мы стараемся расширять область устойчивости путем изменения известных параметров. Как уже отмечалось свыше 20 лет тому назад Лавесом, часто двойные металлические фазы по своей структуре родственны структуре металлических элементов, тогда как тройные фазы имеют часто решетку, типичные для двойных соединений.

Как видно из всего изложенного, в последующем будут излагаться лишь отдельные задачи по собственному выбору автора. Нет никаких сомнений в том, что наиболее важны для нас сравнительно простые структуры. Правда, этот подход не исключает возможности того, что окончательное решение выявится при попытках объяснить весьма сложные структуры.

Общая особенность всей группы рассматриваемых в настоящем обзоре фаз заключается в том, что определенному виду структуры приписывается своя конкретная формула M_aX_b , т. е. предполагается почти всякое отсутствие изменчивости состава. Такая особенность приводит в явное противоречие со сведениями о типичных электронных соединениях, например о фазах Юм-Розери или о σ -фазах. Однако для некоторых интересующих нас фаз иногда характерно наличие довольно широкой концентрационной области гомогенности.

Карбиды и нитриды переходных металлов

При рассмотрении двойных карбидов, образуемых переходными элементами первого большого периода, сразу становится ясно, что их число возрастает с переходом от подгруппы IIIa к подгруппе VIIa. Затем для подгруппы VIIIa оно сокращается.

Такая же картина наблюдается и для нитридов. В отношении состава карбидов можно говорить о совершенно явно выраженной тенденции к уменьшению содержания углерода с переходом от элементов подгруппы IIIa к элементам подгруппы VIIa [для наиболее устойчивых карбидов оно уменьшается приблизительно от 50 до 25% (ат.)]. Как уже отмечалось, объяснить, почему в данной системе образуется столько-то карбидов, пока не представляется возможным. Однако можно предположить, что кривые свободной энергии имеют довольно единообразную огибающую при определенной температуре. Если взять кривые свободной энергии Δg по Ричардсону [7] для карбидов $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 и Cr_3C_2 и проэкстраполировать огибающую в направлении повышения содержания углерода, то отнюдь нельзя исключать возможности образования монокарбида хрома. Однако Блум и Грант [8] никаких признаков такого соединения не обнаружили. Это противоречие в первом приближении можно объяснить, воспользовавшись точкой зрения Хэгга [9] о внедрении атомов X с учетом структурных особенностей. При подобном подходе за критерий, благоприятствующий образованию простых структур, выбирают отношение атомных радиусов, значение которого должно лежать в пределах $0,41 < r_X/r_M < 0,59^*$. Возникающая при этом трудность заключается в том, что понятие «величина частицы» в данном случае недостаточно ясно. Радиус частицы данного элемента зависит от координационного числа и ее состояния. Как с ростом координационного числа, так и соответственно с ростом числа электронов для того или иного элемента величина радиусов должна возрасть ($r_A^+ < r_A < r_A^-$). Представление о фазах внедрения довольно хорошо согласуется с фактом высокой электропроводности карбидов переходных металлов. Более того, образуемая атомами металла исходная решетка и отсюда число и природа межатомных пустот объясняют появление таких простых формул, как M_4X , M_3X , M_2X , MX и MX_2 .

Остановимся подробнее на монокарбиде и родственном ему фазах со структурой, подобной структуре NaCl. Как видно из данных табл. 3, таких соединений, образуемых соседними неметаллическими компонентами

V, C, N, O

P, S

Ge, As, Se

Sb, Te,

* Следует иметь в виду, что верхний предел отношения $r_X/r_M = 0,59$ — величина, установленная Хэггом чисто эмпирически. Из особенностей упаковки атомов при образовании структур внедрения ее вывести нельзя. *Прим. ред.*

туры. В этом состоянии период ее решетки a_0 равняется 4,27 Å, т. е. полностью соответствует сообщавшемуся раньше значению. Как оказалось, стабилизации решетки α -Mo с периодом, близким к этому значению, способствуют небольшие добавки как металлов, например $(Mo_{\infty,0,95} Hf_{\infty,0,05})C_{1-x}$, так и неметаллов, например $MoC_{1-x}V_{0,03}$. Как следует и из термодинамических данных, и из узкого интервала устойчивости MoC, свободная энергия образования этой фазы имеет не очень большую величину — она даже еще меньше, чем для более устойчивого карбида Mo_2C ($\Delta g = -4500 - 2,1 T \text{ кал}$). Взаимодействие гафния с углеродом характеризуется величиной приблизительно в 10 раз больше. К сожалению, не существует надежных данных об объемном изменении, которые позволили бы произвести оценочное сопоставление энергии $P\Delta v$. Как это будет видно ниже, бориды тоже отличаются большой устойчивостью, например MoB.

Отсюда можно понять возрастающую устойчивость. В недавней статье о системах $M^I - Mo - C$ Руди с сотрудниками [16] приходят к такому выводу, что карбиду α -MoC и сложному карбиду γ -MoC, отличающимся весьма большим недостатком углерода [13], надо приписать формулу $MoC_{1-1/3}$. Другой характерной особенностью этих фаз является, как это давно известно, недостаток неметалла, о чем можно судить хотя бы по существованию широкого интервала гомогенности TiC_{1-x} , где x удовлетворяет соотношению $\sim 0 < x \leq 0,67$. Интересно отметить, что многие из таких фаз не охватывают стехиометрический состав. И хотя Брауэр с Лессером [17], равно как и Кемптер с Надлером [18] утверждают, что ими был получен истинный монокарбид тантала, Робинс же [19], напротив, характеризует эту фазу как карбид с нехваткой углерода $TaC_{0,96}$. Такая же картина вырисовывается и в отношении монокарбида ниобия по данным Кемптера с сотрудниками [20]. И в этом случае можно предполагать, что состав монокарбида ниобия несколько не доходит до стехиометрической величины. То же самое верно и для монокарбидов циркония и гафния, которые были предметом недавнего исследования со стороны Руди с сотрудниками [21]. Затронутая здесь проблема и, следовательно, связь в этих фазах носят, однако, гораздо более сложный характер, выходящий за рамки геометрии, предполагающей простое внедрение атомов в решетку по междоузлиям. Так, например, теоретическая плотность в интервале гомогенности NbC_{1-x} , как это было показано [20], проходит через минимум для карбида приблизительного состава $NbC_{0,82}$, что не совпадает с максимальной нехваткой углерода (рис. 1)*. Карбид TiC_{1-x} , по-видимому, охватывает стехиометрический состав, но в данном случае надо учитывать необыкновен-

ное поведение этого соединения в магнитном отношении. Обычно о монокарбиде титана пишут, что он парамагнитен. Однако, как показало одно более подробное исследование, его магнетизм сильно зависит от содержания углерода, точнее от его нехватки. TiC_{1-x} в широкой области фактически парамагнитен, но в окрестности стехиометрического состава он ведет себя, по-видимому, как диамагнетик (рис. 2). Это наблюдение позволяет объяснить ранее обнаруженные диамагнитные минимумы $(Ti, Ta)C$ [22], исходя из предположения, что в твердых растворах

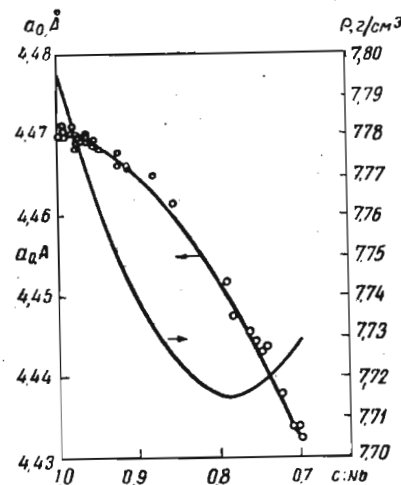


Рис. 1. Период решетки и теоретическая плотность карбида NbC в зависимости от молярного отношения C : Nb

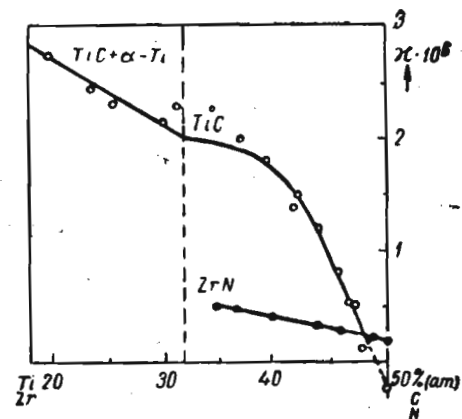


Рис. 2. Магнитная восприимчивость TiC и ZrN

углерода содержится больше, чем в TiC_{1-x} . Важно также отметить и то, что по результатам измерений коэффициента Холла и термо-э. д. с. карбидов TiC и VC, проведенных Такаги с сотрудниками [23] и Ногучи с Сато [24], соответствующие кривые имеют необычную форму. В приближении модели свободных электронов число электронов проводимости получилось соответственно равным 0,18 для TiC и 1,21 для VC. Ногучи и Сато вычислили энергию Ферми, откуда число свободных электронов получилось равным 0,31 для TiC и 1,31 для VC, т. е. в карбиде VC на один электрон больше. Подобные же исследования провели и Биттнер с Горецким¹.

Наличие тесного родства между соответствующими карбидами, нитридами и даже окислами подтверждается изучением многих псевдодвойных и псевдотройных систем. Так, в рамках объемных ограничений (15%) монокарбиды и мононитриды образуют непрерывный ряд твердых растворов. Хорошо известны и факт полной смешиваемости $TiC - TiN - TiO$ в слу-

¹ Неопубликованные данные.

* Возможно, этот состав отвечает минимальному содержанию углерода в высокоуглеродистом карбиде ниобия с г.ц.к. решеткой металлических атомов. Прим. ред.

чае титана [4]. Отсюда можно сделать вывод либо об очень большом сходстве связи, либо же, по меньшей мере, о непрерывности ее изменения в рамках одного и того же структурного типа. Помимо замечательной способности углерода и азота замещать друг друга, можно говорить и об интересном обмене углерода на кислород и обратно. Как показали Ормонт с со-трудниками [25], в процессе карбюризации HfO_2 происходит образование $\text{Hf}(\text{C}_{\sim 0,9}\text{O}_{\sim 0,1})$ ¹. Во всяком случае пока не решено, налицо ли здесь дефект в карбидной структуре или же дефекты неметаллических и металлических позиций в твердом растворе $\text{M}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$. Как это известно для окисла NbO , который в действительности обладает разновидностью структуры каменной соли, возможна упорядоченная структура с дефектами по позициям обоих видов. Именно поэтому было бы весьма интересно сопоставить параметры решеток этих фаз. И хотя кислород явно электроотрицательнее по сравнению с азотом и углеродом, период решетки TiO меньше периодов решеток TiN и TiC . По сообщению Эрлиха [26], дефектность стехиометрического окисла TiO равна 15%.

С учетом того, что атом бора крупнее атома углерода, надо полагать, что боридов ZrB и HfB со структурой NaCl не должно быть, как это теперь стало известно [27], хотя об их существовании раньше писалось. Более того, экстраполяция периода решетки $\text{Hf}(\text{N}, \text{B})$ к мнимому бориду HfB со структурой NaCl дает величину, значительно превышающую и период решетки HfC , и период решетки HfN .

Надо также отметить, что интервал существования структур типа NaCl расширяется при замещении атомов бора атомами азота в большей степени, чем при замещении их атомами соседнего углерода. Последний случай интересен и в отношении «конкуренции» между структурами типов NaCl , WC и родственными им фазами, например типов NiAs и анти- NiAs . Недавно Куделька с Роде [28] обнаружили карбосульфиды $\text{TiC}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ и $\text{ZrC}_{0,5}\text{S}_{0,5}$, обладающие структурой, тесно связанной со структурой TiP , $\epsilon\text{-NbN}$ и $\gamma\text{-MoS}$.

Выявлены разногласия и относительно существования монокисных фаз актинидов $\{\text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}\}\text{O}$, об образовании которых сообщал Захариасен [29]. Для стабилизации этих фаз, по-видимому, необходим углерод либо азот. Вогэн с со-трудниками [30] получили $\text{UC}_{0,57}\text{O}_{0,43}$ при взаимодействии UO_2 с UC при 1600°C . Робертс [31] высказывает ту точку зрения, что эти окислы имеют характер полуметаллической фазы внедрения, родственной фазам MC и MN (поэтому их легко спутать с последними), и не являются истинными окислами, в которых металл

находится в двухвалентном состоянии. Твердые растворы типа $(\text{Th}, \text{U})(\text{C}, \text{O})$ наблюдали и Новотный с Лаубе [32].

И хотя для некоторых фаз со структурой NaCl характерно уменьшение периода решетки с ростом содержания металла (это можно объяснить нехваткой углерода, наблюдающейся, например, в случае TiC_{1-x} , ZrC_{1-x} и т. д.), для нитрида циркония или окисла титана наблюдается увеличение этого периода. Аналогичная картина получается и для фазы VO при содержании $>50\%$ (ат.) O , поскольку возможен недостаток и металла. Эти наблюдения показывают, что важную роль может играть нехватка как неметалла, так и металла.

Наконец, следует отметить и то, что в TiC растворяется много Cr_3C_2 , в результате чего образуется сложный карбид $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{C}$, хотя, вероятно, простого карбида CrC не существует [8]*. Единственным примером, когда не наблюдается смешиваемости, несмотря на благоприятный объемный фактор, является система $\text{HfN} - \text{NbN}$. Однако совсем не исключена возможность того, что в данном случае большое влияние оказывает небольшая примесь кислорода. С другой стороны, в случае системы $\text{HfN} - \text{VN}$ наблюдается значительная смешиваемость, хотя в системе $\text{HfC} - \text{VC}$, обладающей почти таким же объемным фактором, карбиды практически не растворяются друг в друге.

Мы длительное время ведем речь о таких геометрических условиях, как эффективность заполнения пространства и величина отношения радиусов. Недавно Парте [33] сопоставил коэффициенты заполнения пространства для различных структурных типов, рассматривающихся в настоящем обзоре. Как видно из рис. 3, где иллюстрируется заполнение пространства для различных MX -типов, действительно можно сделать вывод о том, что при малых значениях отношения r_x/r_m , близких к 0,414, структура NaCl оказывается устойчивее монокридной или моносилцидной структуры благодаря более эффективному заполнению пространства. Однако приложимость последнего критерия без какой-то дополнительной концепции ограничена и не распространяется, например, на такие фазы, перечисленные в табл. 3, как ThGe или ThAs . Нет никаких сомнений в том, что смещение величины отношения радиусов в направлении взаимной подгонки атомов друг к другу кое-что дает в случае частично ионной связи. Во всяком случае заполнение пространства в NbO гораздо хуже, чем во всех других структурных типах с формулой MX . В данном случае опять-таки наилучшее заполнение пространства приходится либо на интервал фаз внедрения, либо же, если речь идет о катионах ниобия и анионах O^{2-} , на интервал, соответствующий тому же отношению для r_m/r_x .

¹ Аналогичные данные в отношении карбюризации TiO_2 (правда, качественные) были получены ранее (см. Г. А. Меерсон, Я. М. Липкес. ЖТФ, 14, 291, 1941 и 18 и 24, 1945). Прим. ред.

* Впервые данные об образовании твердых растворов $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{C}$ с широким интервалом гомогенности были получены Л. П. Мальковым и И. В. Виккер [Вестник металлопромышленности, № 6, 75, 1936]. Прим. ред.

Как уже отмечалось, малая величина отношения r_X/r_M (это характерно для карбидов металлов подгрупп IIIa—VIa) дает основания полагать, что исходная металлическая решетка относится к кубической с плотной упаковкой.

Кислинг [34] и Робинс [35], исходя из этого предположения, говорят о сильном взаимодействии М—М. Оба автора доказывают, что передача электронов от углерода металлу должна приводить к росту общего числа электронов связи. Это предполагает, что углерод должен являться донором¹. С этим предполагаемым переходом электронов согласуется смещение

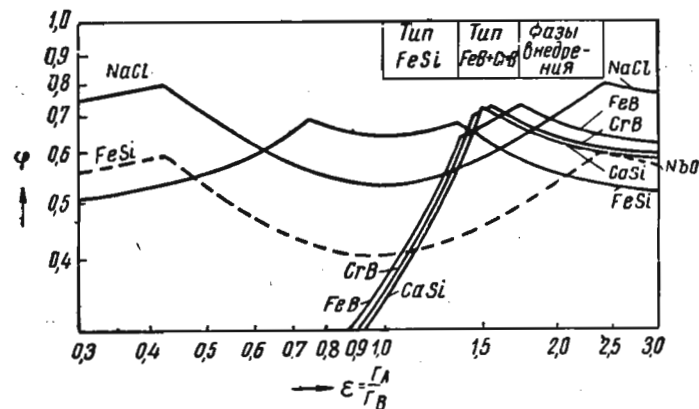


Рис. 3. Эффективность заполнения пространства, характерная для моносилцидных и моноборидных структур [33]

исходной металлической решетки с плотной упаковкой (в том числе и гексагонального типа) с формулой MX для металлов подгруппы IVa к фазам состава M_2X для металлов подгруппы VIa. Однако нельзя забывать и о том, что большая величина расстояний М—М (в случае титана она равна $3,04 \text{ \AA}$, т. е. много больше, чем для чистого металла) еще далеко не подтверждает прочности связи М—М. Необходимо подчеркнуть, что в большей части теорий относительно природы связи в монокарбидах предполагается сильное взаимодействие между металлом и углеродом. Более того, сравнительно малая величина координационного числа 6 для структур типа NaCl, равно как и то, что многие такие фазы можно отнести к категории валентных соединений, дают основания предполагать скачкообразное изменение связи в результате образования следующих соединений:

¹ Это представление было впервые сформулировано Уббелоде [Успехи химии, 7, 1692, 1938] и развито Я. С. Уманским [Известия сектора физико-химического анализа, 16, вып. 1, 127, 1943]; Карбиды твердых сплавов. Metallurgizdat, 1947. Прим. ред.

$K^+F^- \rightarrow Ca^{2+}O^{2-} \rightarrow Sc^{(3+)}N^{(3-)} \rightarrow Ti^{(+)}C^{(-)}$. Подобный изоэлектронный ряд иллюстрирует переход от почти чисто ионной структуры к металлической или же к структуре, в которой существует в какой-то мере металлическая связь. О более или менее непрерывном изменении свидетельствует и ступенчатое изменение свойств. Изложенную выше мысль можно уточнить на примере еще одного, но уже не изоэлектронного ряда: K^+Br^- , $Sr^{2+}Se^{2-}$, $La^{(3+)}As^{(3-)}$, $Th^{(+)}Ge^{(-)}$. Этот ряд характеризует переход от структуры соли к германиду.

Поскольку вычисления на основе простого представления об электростатическом притяжении и отталкивании по Борну—Мейеру давали применительно к галогидным соединениям щелочных металлов, щелочноземельным халькогенидам и нитридам трехвалентных металлов вполне удовлетворительные результаты, ясно, что употребление термина «полуионные» соединения для карбидов в смысле $M^{(+)}C^{(-)}$ правомерно. Доводы в пользу такого предположения можно усмотреть в уменьшении периода решеток (соответственно 5,33; 4,80; 4,44 и 4,31 kX для KF, CaO, ScN и TiC) с ростом валентности, а также в разнице электроотрицательностей, т. е. в электрохимическом факторе. Воспользовавшись значениями электроотрицательности по Полингу, для приведенного выше ряда получаем числа 3,2; 2,5; 1,7 и 1. Суть дела состоит не в точном знании величины заряда ионов, изменяющейся весьма своеобразно и определяемой только в рамках электронной теории, а в том, чтобы узнать, становятся ли ионы металла электроположительнее или электроотрицательнее. Как уже отмечалось, нитриды и карбиды отличаются довольно большим сходством связи, так как они образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Надо отметить и то, что распространение критерия Полинга [36] $\Delta h_{обр} = 23,07 Z(EN_X - EN_M)^2$, в котором Z — валентное число, на сплавы, что было проделано Кубашевским [37], дает подходящие теплоты образования карбидов и нитридов. Хорошо установлена частично ионная природа и соединений с формулой AB_2 , обладающих структурой CaF_2 [38], т. е., иными словами, для соединений со средним координационным числом 6.

Говоря об идее частично ионной связи в монокарбидах, нитридах и т. п. или электронном подходе к этому вопросу, нельзя не упомянуть о попытках Шуберта [39] установить корреляцию с пространственным распределением электронов. В основу корреляции было положено предположение о том, что в элементарной ячейке с решеткой гранецентрированного куба имеется четыре электрона титана и четыре электрона углерода. И хотя это предположение более или менее согласуется с тем фактом, что частицы, т. е. ионы, имеют, как это показали Круг с сотрудниками [40], для электронной плотности NaCl совсем несферическую форму, никаких выводов о роли взаимодействия ближайших соседних атомов типа М—Х сделать не удалось.

По-видимому, столь же трудно воспользоваться корреляцией с пространственным распределением электронов для надежного предсказания или объяснения свойств фаз внедрения. Однако предположение о том, что несоблюдение предложенной корреляции для пространственного распределения электронов неблагоприятно отражается на устойчивости структур типа NaCl, согласуется с образованием монокарбидов металлов подгруппы Va или TiO с дефектной структурой. Пространственная корреляция годится также и для соединения MoN_{1-x} ($x = 1/2$); так, в случае электронной концентрации свыше 8 можно ожидать большой нехватки.

Рандл [41] разработал новую теорию связи в соединениях внедрения, введя полусвязь (одноэлектронную связь). Согласно теории резонанса по Полингу, для системы ковалентной связи в случае TiC 6 ближайших соседних атомов должны иметь от четырех до трех пар общих электронов, что дает $2/3$ или $1/2$ электрона связи в зависимости от того, участвуют ли в ней орбиты s и p или же только одни p -орбиты. Особенно хорошие результаты получаются, если исходить из простого условия, предполагающего наличие только p -орбит, для такого электронного распределения p_x , p_y и p_z (в прямоугольной системе координат), которое точно соответствует октаэдрическому окружению либо одних (M), либо других (X) частиц. Следовательно, приращение величины радиусов необходимо относить к координационному числу 6. Подобным же образом к этой задаче подходили Юм-Розери [42] и Кребс [43], предполагавшие прочную связь между соседними атомами металла и углерода. Числа электронов связи для нитрида и карбида получаются типично равными $2/3$ и $1/2$ соответственно. Более того, Кребс вводит мезомерическую систему между ковалентными связями M—C и такие ионные состояния, как $\text{M}^{(+)}$ и $\text{C}^{(-)}$. В основу расчетов Юм-Розери заложено предположение о заполнении $2p$ -оболочки азота тремя электронами, что означает $3/6$ электрона связи; оболочка же углерода имеет 4 электрона, т. е. число электронов связи равно $2/3$. Таким образом, опять выявляется локализация электронов в смысле мезомерической формы ионов. Кребс вводит не только σ -связи, но и π -связи между $3p$ - и $3d$ -функциями с учетом расщепления пяти вырожденных d -состояний в октаэдрическом окружении на d_e и d_T . Билл [44] отдает предпочтение d_T -функциям, которые гораздо лучше выражают условия решаемой задачи. Из гибридов $6sp^3d^2$ важную роль играет только один в направлении M—X. Помимо одной нелокализованной s —X-функции ($1/6$), в остальном существует соответствие с теорией Рандла, так что для числа электронов связи в TiC получается, что $1/2$ (полусвязь) + $1/6 = 2/3$. Билл вычислил значения энергии в направлениях [100], [110] и [111], воспользовавшись девятью атомными функциями $5(3d)$ и $1(4s)$ для M и $3(2p)$ для X. Вследствие этого σ -связь M—X несколько изменяется под

влиянием взаимодействия M—M, а электропроводность объясняется перекрытием полос проводимости и валентности. Плотность состояния имеет минимум при 8,5 электронах, что доказывает большую устойчивость твердых растворов NiC—TaC или TiC—TiN. Более того, надо полагать, что гафний в соединениях данного семейства обладает электронной концентрацией, несколько превышающей 4. Билл [44], отправляясь от свойств карбида TiC, отрицает важность роли ионной связи в этом соединении, хотя при одинаковом весе волновых функций для M и X применительно к молекулярно-орбитальной связи получается состояние, соответствующее Ti^+C^- . Вместе с тем он же предполагает наличие такого же состояния Ti^+O^- для TiO [44].

Интересно остановиться на вопросе о «конкуренции» между монокарбидами со структурой NaCl, с одной стороны, и монокарбидами типа WC или NiAs — с другой. Хорошо известно большое сходство между этими гомотектическими структурами. Более подробные сведения о заполнении пространства в монокарбидах типов WC и NiAs можно найти в статье Парте [33]. Сравнительно недавно Земани [45] вычислил постоянную Маделунга для монокарбидов со структурой NiAs в функции отношения c/a .

Координационные числа для этих структур одинаковы, поскольку существуют окружения XM_6 и M_6X . Единственная разница между кубической и простой гексагональной (WC) структурами заключается в том, какие атомы являются ближайшими соседями. В случае структуры NiAs образуются призма XM_6 и октаэдр MX_6 . О разнице в расположении атомов в WC и NiAs можно судить по тому обстоятельству, что интервал преобладания контакта M—X одинаков только между $r_X/r_M = 0,524$ и $1,0,524$. Надо отметить, что чем больше величина отношения радиусов и чем меньше отношение c/a , тем менее благоприятны условия для образования структуры типа WC (рис. 4). Как недавно было показано методами нейтронной дифракции [46], карбид WC обладает известной структурой типа WC, а не является конкретной разновидностью структуры типа NiAs, как это предполагал Шёнберг [47]. С точки зрения заполнения пространства можно сделать вывод о том, что для структур типов WC и NiAs коэффициент заполнения пространства имеет большую величину при $r_X/r_M \approx 1$ и $c/a \approx 1,6$; однако подобное расположение атомов идентично с плотноупакованной структурой. С учетом всего вышеизложенного видно, что структуры типа NiAs должны характеризоваться значительной изменчивостью.

Изменяющееся в широких пределах электрохимическое влияние можно оценить по величине расстояния M—M в структурах типов WC и NiAs с учетом того факта, что при заданной величине расстояния M—X электростатически наиболее благоприятным значением отношения c/a является 1,77. В данном случае постоянная Маделунга несколько меньше (на 1%), чем

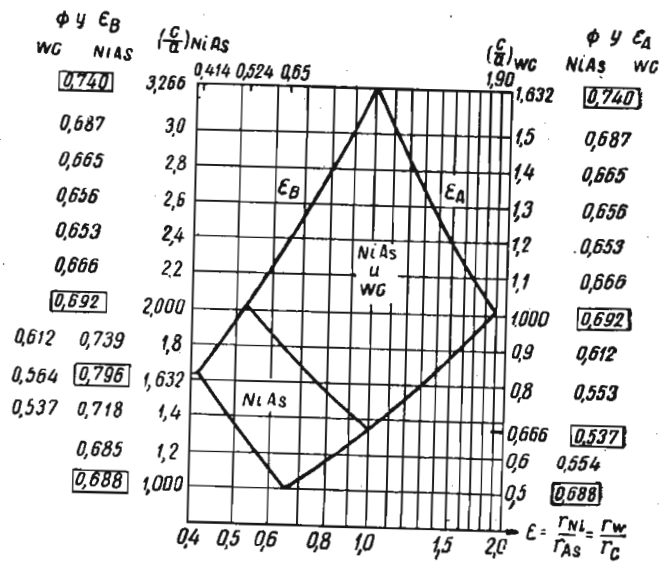


Рис. 4. Диапазон изменения величины расстояния М—Х для структур типов NiAs и WC [33]

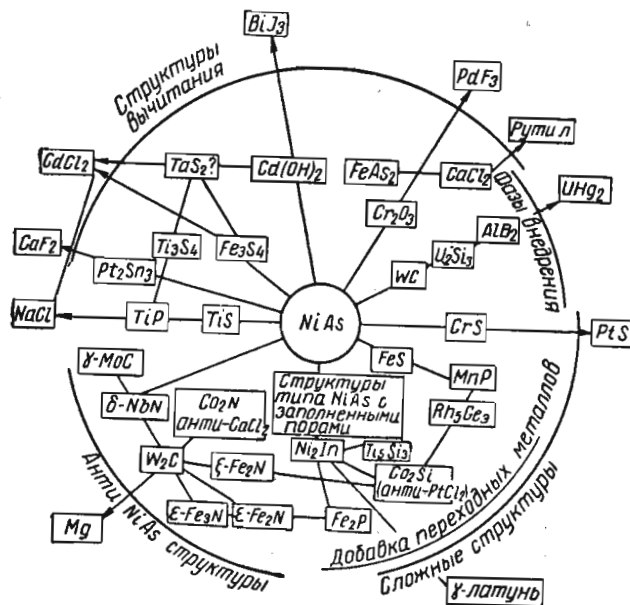


Рис. 5. Структурный тип NiAs и его разновидности [48]

для структур типа NaCl. Еллинек [48] детально изучил взаимосвязь между структурой типа NiAs с другими структурами. На рис. 5 видно положение структуры типа NiAs в самом центре круга. Как следует из этой диаграммы, в большинстве случаев родственные типы относятся к сочетаниям следующего вида:

М (переходный металл) — Х (неметалл или «метаметалл») ¹.

Все попытки получить карбид WC кубической структуры [например, при высоком давлении, достигавшем 9 Гн/м^2 (90 кбар)] до сих пор не удавались, хотя твердый раствор ($\text{Ti}_{\sim 0,8} \text{W}_{\sim 0,7}$) с кристаллизуется в решетке NaCl. Существует ряд монокарбидов и нитридов со структурой WC [$\gamma\text{-MoC}$, ($\text{Ti}_{0,7} \text{Co}_{0,3}$) N, NbN, MoN, WN]. Сравнительно недавно сообщалось о существовании изотипных карбидов RuC и OsC [49]; однако по предположению Наптона ², эти фазы, вероятно, должны быть в структурном отношении идентичны монокарбиду вольфрама. В то же время известно, что карбида рения не существует.

Что же касается возможностей образования твердых растворов внедрения, то для WC в отличие от W_2C типичной плотноупакованной исходной («родительской») металлической решетки ³ не существует. Вместе с тем отношение радиусов для этого карбида близко к отношению радиусов для карбидов со структурой типа NaCl. По-видимому, более важную роль для него, равно как и для структур типа NiAs, играет более высокая электронная концентрация; иными словами, как это подсказывается образованием таких фаз, как MoP, Ti_3S_2 , $\text{Zr}_3(\text{S, Se, Te})_2$ и NbS_{1-x} , в эти структуры входят азот, фосфор и другие элементы подгруппы Vб, а также сера и элементы подгруппы VIб, которые способствуют повышению электронной концентрации ⁴.

¹ Автор называет «метаметаллами» металлы подгрупп IIб, IIIб и IVб периодической системы элементов Д. И. Менделеева. *Прим. ред.*

² Неопубликованный доклад (ноябрь 1961 г.).

³ Атомы металла образуют в карбиде WC простую гексагональную решетку, не являющуюся плотноупакованной. *Прим. ред.*

⁴ В работах З. Т. Пинскера и В. И. Хитровой [Кристаллография, 6, 882 (1961)] и Н. В. Троицкой и З. Г. Пинскера [Кристаллография, 8, 548 (1963)] изучались электронографические структуры нитридов вольфрама и молибдена, в которых атомы металла образуют, как и в монокарбиде вольфрама, простую гексагональную решетку (слегка искаженную в некоторых нитридах молибдена). Установлено, что в некоторых из этих фаз решетка, образуемая металлическими атомами (например, вольфрама или молибдена), дефектна. Именно поэтому такие фазы по своему составу в большинстве случаев не соответствуют простому стехиометрическому соотношению.

В случае некоторых нитридов вольфрама атомы азота располагаются подобно атомам бора в некоторых боридах, что свидетельствует о наличии заметной ковалентной связи в этих фазах.

Атомы вольфрама в некоторых фазах располагаются в призмах атомов азота подобно тому, как атомы металла располагаются по отношению к атомам серы в сульфидах MoS_2 и WS_2 . Поскольку кристаллохимию этих сульфи-

С другой стороны, кислород из-за высокой электроотрицательности оказывает несколько иное действие. Как хорошо известно, повышение электронной концентрации за счет металлов также расширяет интервал существования структур типа NiAs на элементы подгрупп IIIб и IVб. Что же касается сульфидов, то здесь можно сделать вывод о том, что избыток числа электронов слишком велик; благодаря этому наблюдается образование частично неметаллической дефектной решетки. Большая величина отношения r_X/r_M ведет к преимущественному образованию структур типа NiAs по сравнению со структурами NaCl (например, ZrTe и ZrS). Большой интерес вызывает расширение интервала образования структур типа NiAs в сторону более крупных атомов X, легко образующих анионы благодаря своей большой электроотрицательности¹.

Что касается богатых металлом карбидов и нитридов, то здесь следует остановиться лишь на отдельных других структурах. Мейнхардт и Кризент [50] недавно методами нейтронной дифракции заново определили положение углерода в Cr_3C_2 .

Оказалось, что атомы углерода окружены тригональной призмой атомов металла, подобно тому, как это есть в WC или цементите. Подобное окружение, как это подчеркивает Аронссон [6], является довольно типичной особенностью для структурных семейств боридов и карбидов. Таким образом, существование цепочек C—C в Cr_3C , как это раньше предполагалось, подтверждения не получило. Структура вновь открытого карбида Ta_3C_2 [17] еще не определена. Как установлено [51], новая фаза Nb_4N_3 ($NbN_{1-1/4}$) имеет тетрагонально деформированную структуру поваренной соли. Небольшая примесь кислорода способна отразиться на укладке атомов металла, приводя к образованию такого, например, соединения, как $NbN_{0,9}O_{0,1}$.

Дов. Полинг достаточно обоснованно истолковал с позиций гибридизации $s-p-d$ -орбит, это представление сохраняет свою справедливость и в кристаллохимии соответствующих нитридов.

Эти же авторы обнаружили нитриды вольфрама и молибдена с дефектными структурами NaCl (в первом был дефицит азота, а во втором — молибдена). *Прим. ред.*

¹ Глубокий кристаллохимический анализ строения фаз в сплавах переходных металлов с элементами подгрупп IIIб, IVб, Vб и VIб периодической системы элементов Д. И. Менделеева дал Е. С. Макаров [Строение фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке. Изд-во АН СССР, 1947]. Он обратил внимание на роль электронной концентрации в образовании фаз с никельарсенидной структурой. На примере сплавов никеля с элементами второго длинного периода он показал непрерывный переход от открытой им структуры Ni_2In через дефектную по отношению к ней структурную фазу в системе Ni—Sn [от 37 до 45% (ат.) Sn] к структуре никельарсенида (в сплавах Ni—Sb) и далее к слоистой структуре CdI_2 у фазы $NiTe_2$. Во всех этих структурах крупные атомы элементов второго длинного периода образуют компактный гексагональный каркас, тогда как атомы никеля внедряются между ними. С ростом валентности тяжелого компонента число внедренных атомов уменьшается, ослабляя металлическую связь. *Прим. ред.*

Недавно Куделька с Мёллером¹ изучили интересный пример цементитной структуры. Используя эффект аномальной дисперсии, они показали, что хром в процессе частичного упорядочения замещает атомы железа только в 8-кратной позиции. Как известно, хром благодаря своему сильному сродству к углероду стабилизирует цементит в виде $(Cr, Fe)_3C$.

Богатое металлом соединение W_2C , а также найденные Спеддингом с сотрудниками [52] многочисленные карбиды редкоземельных элементов с кубической решеткой, отвечающие формуле $(PZ)_3C$, дополнительно подтверждают ту точку зрения, что довольно высокая плотность упаковки в исходной решетке приводит к образованию твердых растворов внедрения. Вместе с тем известно по нитриду LaN, что для сочетания редкоземельный металл — неметалл характерна сильная ионная связь; однако в карбидах $\{Sm, Gd, \dots\}_3C$ величина расстояния M—M близка к межатомному расстоянию в чистом металле. Можно полагать, что $Y_{0,25-0,40}C$ занимает промежуточное положение между этими соединениями и ScC.

Если речь идет о природе связи в карбидах, то нельзя не остановиться на исследовании Реннера с сотрудниками [53], воспользовавшихся эмиссионными рентгеновскими спектрами серии L для выяснения характера связи. Форма линии $NbL\beta_2$ для металлического ниобия и его соединений Nb_2C , NbC и Nb_2O_5 выявляет большое сходство Nb_2C с самим металлом, а NbC с Nb_2O_5 .

Надо упомянуть и о результатах Ландера и Гермера [54], обнаруживших признаки существования кубической гранецентрированной модификации Mo_2C с периодом $a = 4,15 \text{ \AA}$. По их данным, фаза MoC_{1-x} обладает структурой NaCl, но родственной кубической структуре монокарбида молибдена. Очень точные измерения для нормальной фазы Mo_2C были выполнены Фризом и Кемптером [55]. Действительный состав этой фазы отвечал формуле $Mo_{2,08}C$. Как показали методами нейтронной дифракции Парте и Садагопан², истинная структура оказалась гораздо сложнее, чем это считалось раньше. Теперь можно считать установленным, что Mo_2C имеет ромбическую структуру, в которой каждый атом молибдена окружен тремя атомами углерода³.

¹ Статья напечатана позднее: см. Kudielka H., Möller H. Arch. Eisenhüttenwesen, 34 (3), 181, 1961.

² См. Parthé E., Sadagopan V. Acta Cryst., 16 (3), 202, 1963.

³ Интересные данные о многообразии типов размещения внедренных атомов в междоузлия компактной гексагональной решетки получены в работах по электронографическому исследованию нитридов металлов железной группы. З. Г. Пинскер и С. В. Каверин [ДАН СССР, 96, 519 (1954)], азотируя тонкие пленки железа, полученные в результате конденсации из пара на поверхности кристалла NaCl, обнаружили электронографически четыре нитрида железа с гексагональной компактной решеткой из металлических атомов с различным размещением атомов азота.

Уже давно стало известно о существовании многочисленных двойных карбидов. Проблему η -карбидов, например, детально исследовал Куо [56]. Парные сочетания металлов в η -карбидах иллюстрируются на рис. 6. Однако, по-видимому, остались еще и нерешенные вопросы. Наиболее ярким тому примером может служить сходство карбидов с двойными окислами, например, M_3Ti_3O , о чем говорится в статье Дюве [57]. Вкратце нельзя не остановиться на новых сложных карбидах и нитридах, образующихся в системах $M^I - M^{II} - X$ и $M - X^I - X^{II}$. К категории таких систем относится и группа M_3MeX (Me — метаталл) со структурой перовскита, равно как и фазы $M^I M^{II} C_2$.

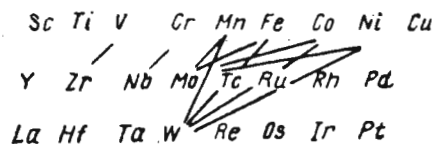


Рис. 6. Парные сочетания металлов в η -карбидах [56]

Все они представляют большой интерес. Новотный с сотрудниками [58] обнаружили карбиды, отвечающие формулам $UCrC_2$, $UMoC_2$ и UWC_2 . Они определили структуру этих изотипных соединений. По всей вероятности, в этой структуре образуются пары C_2 . Решетка же, образуемая атомами металла, характеризуется наличием упорядоченных плотноупакованных слоев, которые укладываются друг на друга сообразно тетрагональным ямкам, чередующимся с тригональными. Подобное строение объединяет обычную плотную упаковку с дисилицидным структурным элементом, рассматриваемым несколько ниже. Единственным тройным соединением в этой системе является UWC_2 — весьма устойчивая фаза, плавящаяся конгруэнтно. По данным вычислений Руди с сотрудниками [59], свободная энтальпия образования UWC_2 при $1500^\circ C$ лежит в пределах от -158 до -172 кдж/моль ($-37,7$ до $-41,2$ ккал/моль). Этим авторам не удалось обнаружить фазу, аналогичную $ThWC_2$; более того, ими не наблюдалось никакой растворимости $ThWC_2$ в UWC_2 .

Если обозначить через a_m и c_m периоды этой компактной решетки, то два нитрида состава Fe_2N имеют элементарную ячейку с теми же периодами. Один из них обладает слоистой структурой типа CdI_2 , тогда как во втором атомы азота размещены в октаэдрических промежутках статистически. У третьего нитрида того же состава с упорядоченным размещением атомов азота $c = c_m$, но $a \neq \sqrt{3}a_m$. В ячейке находятся шесть атомов железа и три атома азота. Четвертый нитрид в такой же увеличенной элементарной ячейке содержит шесть атомов железа и два атома азота, что отвечает формуле Fe_3N . Нитрид никеля Ni_3N с такой же структурой, как и описанный выше нитрид Fe_3N , обнаружил Терао (Терао N. J. Phys. Soc. of Japan, 17, 238, 1962). В той же работе показано существование нитрида никеля Ni_4N , изоморфного γ' -фазе системы $Fe-N$. При азотировании монокристалльной тонкой пленки состава $Fe-Ni$ с периодом решетки $a = 3,56$ Å образуется на базе тетрагональной гранцентрированной решетки металлических атомов нитрид $(Ni, Fe)_2N$, в котором атомы азота занимают середины ребра a элементарной ячейки (Терао N. J. Phys. Soc. of Japan, 17, 242, 1962). Прим. ред.

Стаделмайер [60] недавно проанализировал вопрос об образовании карбидов со структурой перовскита и критериях их устойчивости. Существует около 40 таких карбидов (табл. 4), отвечающих общей формуле M_3MeC_x , где x изменяется в пределах от 0,3 до 1,0. Он высказывает ту точку зрения, что условия образования этих соединений опять-таки связаны с величиной отношения радиусов r_X/r_M по Хеггу. Однако верхнюю границу изменения этого отношения нужно отодвинуть приблизительно до 0,65. С переходом через эту границу возникает антипризматическое окружение, в очень многих случаях типичное для сложных карбидов и боридов. Сопоставив структуру перовскита с $\gamma'-Fe_4N$, Mn_4C [61], аустенитом или $UC_{0,25-0,40}$, можно рассмотреть строение карбида со структурой перовскита, если выбрать упорядоченную металлическую исходную решетку (типа Cu_3Au). Как правило, можно полагать, что более крупные атомы метаталла расширяют октаэдрические пустоты, образуемые атомами таких переходных элементов, как марганец, железо, никель, палладий и платина. Поскольку существует ряд двойных фаз, отвечающих формуле M_3Me (см. табл. 4) и погло-

Таблица 4

КАРБИДЫ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА¹

	Mg	Al	Zn	Ga	Ge	Cd	In	Sn	Hg	Tl	Pb
Mn	—	*	*	*	*	—	*	*	—	—	—
Fe	—	*	*	*	*	—	*	*	—	—	—
Co	*	*	*	*	*	—	*	*	—	—	—
Ni	*	*2	*	*2	*2	—	*	—	—	—	—
Pd	—	*2	—	—	—	—	*	—	—	—	*
Pt	*	*	*2	—	—	—	*	*	*2	—	*

¹ Данные заимствованы из статьи [60].

² Раствор углерода в двойных фазах, отвечающих формуле M_3Me .

щающих металлоиды (углерод или азот), такие фазы со структурой перовскита можно считать соединениями, которые стабилизированы металлоидами. Подобная трактовка тем более верна, что содержание стабилизатора изменяется в широких пределах. Необходимое для стабилизации количество неметалла убывает в следующей последовательности: $Mn \rightarrow Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$. Это наблюдение можно увязать с ослаблением взаимодействия переходных металлов с углеродом в той же самой последовательности. Для одного и того же переходного металла содержание стабилизатора должно быть тем больше, чем меньше валентность атомов металла Me . И хотя, как это предполагается, устойчивость соединений данной группы обусловлена электронным взаимодействием, параметры решеток соответствующих ни-

тридов в среднем несколько больше параметров решеток карбидов. Нет никаких сомнений в том, что электронная теория объясняет экспериментальные данные лучше, чем следующее выражение для перовскита:

$$r_M + r_{Me} = \sqrt{2}(r_{Me} + r_X).$$

Однако здесь вновь встает вопрос о том, какова надлежащая величина радиусов. Ясно, что в данном случае радиусы должны быть иными, чем в типичных фазах MX со структурой $NaCl$ из-за взаимодействия $M-M$. Нам придется выбрать дополнительную связь $M-X$ подобно тому, как мы делали в отношении соединений внедрения типа MX . По Стаделмайеру [60], углерод мешает переходу электронов к переходному металлу, тогда как добавка метаметалла способствует устойчивости электронной фазы типа α -латуни, хотя валентность метаметалла, по-видимому, не играет особой роли, о чем можно судить по факту существования карбидов Mn_3ZnC и Mn_3AlC . Кроме того, необходимо рассмотреть упорядоченные электронные соединения, соответствующие надлежащим двойным фазам (Ni_3Al или Pt_3Zn), которые образуют соединения со структурой перовскита, кристаллизуясь в решетке типа Cu_3Au . Интересно отметить очевидное чисто формальное соответствие солеподобному перовскиту при выборе таких антитипов, как $M_3^{(II)}Me^{(III)}C^{(IV)}$ или $M^{(II)}_3Me^{(II)}N^{(III)}$ (II, III и IV — обычная химическая валентность). Во всяком случае роль электрохимического фактора здесь незначительна, так что ожидать заметной ионной доли не приходится.

Бориды и силициды

Проблема боридов приобретает особый интерес в связи с представлением о внедрении, потому что для боридов значения отношения радиусов близки к критическим величинам 0,59 или 0,65. Именно по этой причине моноборидам посвящено так много исследований. Верно и то, что по наибольшей устойчивости дибориды соответствуют монокарбидам. Наконец, как выяснилось, если не считать PuB , то моноборидов с решеткой $NaCl$ не существует. Между прочим имеет смысл проверить эти наблюдения повторно и на PuB .

Основу строения моноборидов типа CrB , MoB и FeB детально изучил Кислинг [62]. Для них характерно образование цепочек $B-B$. Так, NiB аналогичен TiB , причем оба они имеют структуру FeB [63], но NiB стабилизируется небольшой добавкой углерода. Примечательно, что до сих пор не удалось наблюдать ZrB со структурой FeB . Наиболее ярким примером служит разрез $TiB-MoB$, в котором существуют все три моноборида. Монобориды охватывают широкий класс структур, химически родственных алюминидам, галлидам, силицидам и германидам. Связь в моноборидах обусловлена в основном взаимодействием

$M-X$ и $X-X$, тогда как взаимодействие $M-M$ играет явно второстепенную роль. О роли связи $X-X$ дает ясное представление довольно малая величина расстояний $B-B$ или $Si-Si$. Ниже приведены расстояния $X-X$ в моноборидных структурах.

Монобориды	CrB	MoB	MnB	CaSi	TiSi	ZrSi
Расстояние, Å	1,74	1,86	1,80	2,47	2,17	2,27

Вопреки явно выраженному образованию цепочек координационное число для атомов X остается равным 6, как и для монокарбидов или мононитридов. Надо предполагать наличие промежуточного состояния между изолированным положением частиц X и структурно связанным положением элементов X в карбидах бора. Таким образом, структуру тройной фазы UBC (единственное тройное соединение в системе уран — бор — углерод) можно опять вывести из CrB -типа. Расстояние $B-B$ оказалось равным 1,95 Å; атомы углерода преимущественно внедряются в междоузлия, редко замещая другие атомы. Как обычно, окружение углерода характеризуется координационным числом 6, тогда как окружение бора состоит из обычной тригональной призмы. Родственно близок к этой структуре и аналог $ThBC$; фаза Mo_2BC тоже, видимо, связана родством с моноборидами.

Тенденция к образованию комплексов $X-X$ в смысле принципа связи [64] по отношению к подрешетке наглядно проявляется в богатых элементом X -фазах. Дикарбиды, о которых мы еще ничего не говорили, обнаруживают явно выраженную тенденцию к образованию пар MX_2 ; подход с точки зрения образования фаз внедрения подсказывает, что дикарбиды должны образовываться только крупными атомами M . Результаты нейтронографического исследования [65] дают основания полагать, что с постепенным расширением расстояния $X-X$ ионная связь должна ослабевать; иными словами, ионная связь ослабевает вдоль изотипного ряда $Ca^{2+}C_2^{2-} - La^{(+)}C_2^{(2-)} - UC_2$, а расстояние $C-C$ возрастает, приобретая соответственно значения 1,191—1,278—1,340 Å. Это дает ключ к пониманию того, как образуется модификация UC_2 со структурой полевого шпата.

Еще более типичный элемент связи, чем цепочки $X-X$, обнаруживается в структуре AlB_2 . Сетки бора, уже до этого образовавшиеся в структуре M_3B_4 с наличием двойных цепочек, соответствуют сеткам графита. С геометрической точки зрения семейство структур типа AlB_2 можно подразделить на несколько ветвей сообразно разным схемам связи. Сетки могут соприкасаться с соседними слоями металла и могут быть от них изолированными. Возможность разных схем связи объясняет, почему такой структурой обладает множество фаз. Пределы допустимого изменения отношения c/a в данном случае такие же, как и для структуры типа $NiAs$. Недавно сообщалось [66] об обнару-

ФАЗЫ ТИПА AlB_2

NaHg ₃	MgB ₂ CaGa ₂	ScB ₂ YB ₂ La{(Hg, Ga)} ₂	TiB ₂ Zr{(Be, B)} ₂ Hf{(Be, B)} ₂ CeGa ₂ , PrGa ₂ Th{(Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Si)*}	VB ₂ NbB ₂ TaB ₂	CrB ₂ MoB ₂	MnB ₂	RuB ₂ , ... OsB ₂ , ...	PtZn ₂	Pu{(B, Si, Ge)*}	MgB ₂	AlB ₂
-------------------	---------------------------------------	--	--	---	--------------------------------------	------------------	--	-------------------	------------------	------------------	------------------

* Дефектные структуры.

¹ По неопубликованным данным Г. Новотного и Ф. Бенесовского.

жении новых изотипных двойных фаз, а именно RuB₂ и OsB₂. Верно, что дибориды переходных металлов представляют собой весьма стойкие соединения; однако Обровским [67] были открыты и такие дибориды элементов соседней группы, как AgB₂ и AuB₂. Для некоторых диборидов (NbB₂ и TaB₂) характерен широкий интервал гомогенности, чего нельзя сказать о других соединениях этого класса [68]. В табл. 5 перечислены все двойные фазы со структурой AlB₂. Недавно Браун сообщил [69] об открытии ряда торийсодержащих фаз с диборидной структурой. Считается, что интерметаллид TiU₂ к типу AlB₂ отнести нельзя из-за того, что отношение c/a для него близко к 0,58. По этой же причине такие фазы, как UHg₂, а равно и торневые фазы, подробно здесь не рассматриваются. Если отношение c/a меньше 0,87, атомы металла образуют цепочки, пронизывающие сетки из атомов X.

Известно, что дибориды образуют твердые растворы типа M^I—M^{II}, если этому благоприятствует объемный фактор. Более того, как оказалось, диборид (Zr, Pt)B₂ существует в широком интервале состава, хотя борида PtB₂, по-видимому, не бывает¹. Недавно был изучен еще один случай [70], так или иначе связанный с диборидами: оказалось, что HfBeSi изотипен с ZrBeSi, а структура последнего раньше считалась относящейся к укомплектованным структурам типа NiAs. Однако отношение c/a гораздо лучше отвечает упорядоченной структуре типа AlB₂, поскольку величина отношения $c/2a = 0,965$ (для элементарной ячейки подрешетки) попадает в многочисленную группу фаз данной структуры. Отсюда становится понятным и замещение комплекса Be^(III)Si^(IV) комплексом B^(III)V^(III). Из

сопоставления ZrBe₂ с ZrBeSi или HfBe₂ с HfBeSi можно усмотреть, что отношение c/a сдвигается в сторону больших значений. Однако, как известно по закономерности, управляющей заполнением в структурах типа NiAs, в этом случае надо было бы ожидать особенно малой величины отношения c/a . Идеальное значение c/a для M₂X равно $\sqrt{3/2}$.

В какой-то мере родственной с диборидами структурой обладает, как было недавно установлено [71], боркарбид ThB₂C. В отношении параметров элементарной ячейки это соединение близко к алюминиду ThAl₂. Атомы тория занимают в обоих случаях одинаковое положение, тогда как для атомов бора и углерода рассматривался ряд размещений. Изменение периодов решетки заставляет предполагать, что в данном случае образуется твердый раствор внедрения.

Известны такие родственные AlB₂ структуры, как Mo₂B₅ и W₂B₅ [62]. Их можно получить при иной упаковке. Если ограничиться только рассмотрением слоев, построенных из атомов металлов, то бориду AlB₂ соответствует последовательность АААААА..., бориду W₂B₅ — ААВВААВВ..., а бориду Mo₂B₅ — ААВВССААВВСС... Кемптер и Фриз недавно открыли бориды Ru₂B₅ и Os₂B₅, изотипные Mo₂B₅ [66]. Однако нам не удалось подтвердить [7] существование TiB₅, о чем сообщалось раньше. Недавно Шретэн¹ с сотрудниками сообщили об обнаружении ими богатого бором соединения с формулой MoB₄.

Что касается природы связи, то лучше остановиться на самых устойчивых соединениях. Так, при попытке решить эту проблему в отношении диборидов переходных металлов было выдвинуто несколько разных теорий. Мюттертис [72] в предположении перехода электронов от атомов металла к бору высказал применительно к диборидам догадку о том, что здесь нужно говорить о тригональной sp^2 -орбите. Этим он объясняет связи между атомами бора, образующими сетки. Четвертая p -орбита в перпендикулярном направлении используется им для объяснения взаимодействия M—B. Верно, что для фаз MX₂ (здесь X—элемент подгруппы IIIб) характерна большая величина отношения c/a . Это согласуется с наличием подобной орбиты, а также и с близкими контактами B—B и M—B. Измерения квадрупольного момента ядра, проведенные Сильвером и Бреем [73], позволяют непосредственно доказать существование подобного гибрида sp^2 . Это отвечает графитовой системе с π -электронами в сетках атомов бора. На этой основе авторы предполагают ионную связь, согласно $Ti^{2+}B_2^-$ и $Zr^{2+}B_2^-$. Такую же мысль до них высказывал и Новотный [74]. Несмотря на то, что дибориды (подобно монокарбидам переходных металлов) характеризуются весьма высокой электропроводностью, превышающей, между

¹ Частное сообщение.

прочим, электропроводность чистых металлов, было бы неправильно судить о природе связи на основе оценки электрических свойств. Так, существуют изотипные с силицидами и близко родственные им фазы, которые отличаются малой электропроводностью (CrSi_2 представляет собой, например, полупроводник, хотя NbSi_2 имеет металлическую природу). В случае моноборидов перекрытие p -орбит бора с p - и s -орбитами атомов металла приводит к образованию у атомов бора гибрида sp^3 . Отсюда получается двойное взаимодействие, а именно $\text{B} - \text{B}$ и $\text{M} - \text{B}$. Вопросом о прочности связи в моноборидах занимался Кисслинг [75], убедительно доказавший, что эта прочность ослабевает с переходом от моноборида марганца к монобориду никеля. Нет никаких сомнений в том, что малую величину расстояний $\text{B} - \text{B}$ можно увязать с ростом электронной плотности в окрестности цепочек $\text{B} - \text{B}$ или сеток из атома бора. То же самое следует сказать и о силицидах.

Надо вкратце остановиться и на некоторых других боридах. Особенно интересно сопоставить бориды с карбидами, с одной стороны, и бориды с силицидами — с другой. Как показали Аронссон с Рундквистом [76], существует много боридов переходных металлов подгруппы VIIA с формулой M_3X , M_5X_2 и M_7X_3 , по своей структуре родственных соответствующим карбидам; особенно хорошо известен случай цементита.

Ниже приведены фазы со структурой цементита [6]:

Mn_3C	Ni_3B
Fe_3C	Pd_3B
$\text{Fe}_3(\text{B}, \text{C})$	Pd_3Si
$\text{Fe}_3(\text{B}, \text{Si})$	Pd_3P
Co_3B	(NiAl_3)

Общие черты у боридов с силицидами встречаются гораздо реже для фаз с формулой MX_2 , хотя некоторые дисилициды, как $\beta\text{-ThSi}_2(\text{ThSi}_{1,5})$, $\beta\text{-USi}_2(\text{USi}_{1,5})$ или $\beta\text{-PuSi}_2(\text{PuSi}_{1,5})$, кристаллизуются в решетке AlB_2 . Надо отметить весьма слабую взаимную растворимость соединений MB_2 и MSi_2 , где M — цирконий или гафний [77], а также ниобий и тантал [78].

Большой класс структурных типов принадлежит к семейству CuAl_2 или анти- CuAl_2 . По Франку и Касперу [79], для U_3Si_2 самое простое расположение в плоскости образуется двумя трехгранными и одной квадратной призмами (рис. 7). Элементарную ячейку можно также построить сложением объемноцентрированного куба (2M) с ячейкой $\text{AlB}_2(\text{MB}_2)$, согласно формуле $2\text{M} + \text{MB}_2 = \text{M}_3\text{B}_2$. Среди боридов и силицидов можно найти множество представителей подобного семейства. Как было сравнительно недавно показано [80], в такой решетке кристаллизуются силициды Zr_3Si_2 и Hf_3Si_2 (табл. 6). Ясно, что бориды сходны с силицидами, а алюминиды с германидами. Надо ли в таком слу-

чае удивляться широкому интервалу гомогенности $\text{Hf}_3(\text{Al}, \text{Si})_2$, простирающемуся до соотношения $\text{Al} : \text{Si} = 1/4$ *.

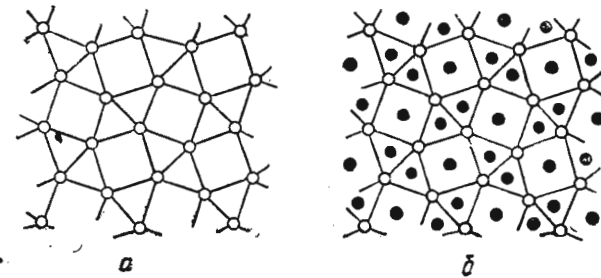


Рис. 7. Позиции кубических и трехгранных призматических пустот, характеризующие структуру U_3Si_2 в проекции на базовую плоскость; атомы в пустотах находятся на среднем уровне между соседними слоями А:

а — типичная картина для $3^2 \cdot 4 \cdot 3^2 \cdot 4$ [79]; б — заштрихованные кружки характеризуют положение атома в кубическом промежутке; зачерненные кружки указывают положение атома в призматическом трехгранном промежутке [6]

Таблица 6

ФАЗЫ ТИПА U_3Si_2			
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a
Nb_3Be_2	—	—	—
V_3B_2	5,73 ₆	3,02 ₆	0,528
Nb_3B_2	6,17 ₃	3,27 ₄	0,530
Ta_3B_2	6,17 ₂	3,28 ₀	0,532
Mo_3B_2	5,99	3,14 ₀	0,524
$\text{Ti}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{B}_2$	5,99	3,15	0,526
$\text{M}^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{II}}\text{B}_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Ti}, \text{Mo}, \text{Al}; \text{M}^{\text{II}} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$)	5,72 ₀ —5,78 ₃	3,11 ₀ —3,13 ₄	0,543—0,542
Mo_2NiB	—	—	—
Mo_2CoB	—	—	—
Th_3Al_2	8,13	4,22	0,518
Zr_3Ga_2^*	7,334	3,685	0,5025
Zr_3Si_2	7,068	3,707	0,5245
Hf_3Si_2	9,986	3,664	0,5245
Th_3Si_2	7,820	4,146	0,530
U_3Si_2	7,315	3,892	0,532
Th_3Ge	7,995	4,161	0,532

* Schubert K., Anantharaman T. R., Ata H. O. K., Melssner H. G., Pöttschke M., Rossteutscher W., Stolz E. Naturwissenschaften, 47, 512 (1960).

* По данным Шоба, Новотного и Бенесовского; их статья напечатана позднее: см. Schob O., Nowothy H., Benesovsky F. Planseeber. Pulvermet., 10 (1/2), 65, 1962.

Уже давно известно о широкой распространенности фаз типа CuAl_2 и его антипода. Квадратная призма типа U_3Si_2 заменяется антипризмой, что лежит, как уже отмечалось, в основе строения сложных карбидов. Геометрия такого строения была подробно рассмотрена Лавесом [64]. Для позиции атома алюминия выбирается довольно большое координационное число (11), хотя для дистаннидов, например, характерно образование парных комплексов или сотовых сеток [81]. Вместе с тем существенную роль при этом играет образование цепочек атомов, занимающих позиции атомов меди. Для соединений с формулой M_2X хорошо установлен тот критерий, что отношение радиусов $r_{\text{X}}/r_{\text{M}}$ должно быть близко к единице. Надо отметить, что существуют фазы обоего рода, т. е. M_2X и MX_2 . То же самое относится и к фазам со структурой полевого шпата. На самом деле семейство CuAl_2 называют группой полевого шпата из-за тесной структурной взаимосвязи. С точки же зрения природы связи фазы типа CuAl_2 отличаются более сильно выраженным металлическим характером по сравнению с фазами подсемейства полевого шпата. В случае последних коэффициент заполнения пространства меньше.

Образование цепочек атомов В — В в боридах Ta_2B , Cr_2B , Mo_2B , W_2B , Mn_2B , Fe_2B и Ni_2B выражено не очень отчетливо, а расстояния В — В имеют довольно большую величину. Однако можно сделать вывод о том, что для силицидов Zr_2Si , Hf_2Si [82] и Ta_2Si надо говорить о наличии взаимодействия Si — Si. Со всей определенностью можно утверждать, что борида « Ti_2B » не существует [83]. То же самое, очевидно, распространяется и на такие алюминиды, как Th_2Al . Изучение систем Zr — Al — Si и Hf — Al — Si показало, что алюминиды Zr_2Al и Hf_2Al изотипны CuAl_2 . Это вызывает определенный интерес, поскольку алюминид Zr_2Al кристаллизуется и в «укомплектанной» структуре типа NiAs (как у Ni_2In)*. Более того, можно показать, что в системе $\text{Zr}_2\text{Al} - \text{Zr}_2\text{Si}$, равно как и в системе $\text{Hf}_2\text{Al} - \text{Hf}_2\text{Si}$, силицид образует с алюминидом непрерывный ряд твердых растворов. Малая величина расстояния Al — Al (2,74 и 2,69 Å) позволяет сделать вывод о том, что элементарная цепочка образуется атомами алюминия.

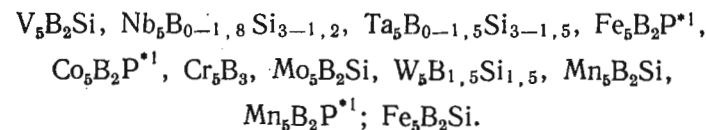
О «конкуренции» между тетрагональным семейством CuAl_2 и гексагональным семейством NiAs можно с определенностью судить на примере фаз M_5X_3 , включающем стабилизированные тройные соединения подобного рода. Фазы M_5Si_3 интересны в химическом отношении наряду с дисилицидами, поэтому остановимся на них несколько подробнее. Такие фазы, как правило, устойчивее для переходных металлов подгрупп IIIa и IVa, в то время как дисилициды преобладают в случае элементов групп с большими номерами. Богатые металлом соединения, как это

* См. примечание к стр. 184.

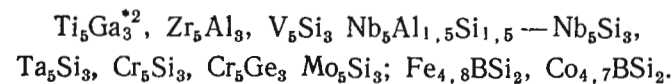
будет показано ниже, чувствительнее в этом отношении из-за влияния бора и небольших примесей металлоидов, тогда как дисилициды взаимодействуют с алюминидами по типичной схеме. Рассматриваемые фазы трех типов, а именно Cr_5B_3 , W_5Si_3 и Mn_5Si_3 ($D8_8$), охватывают к настоящему времени свыше 50 двойных и тройных фаз.

Фазы, отвечающие формуле M_5X_3

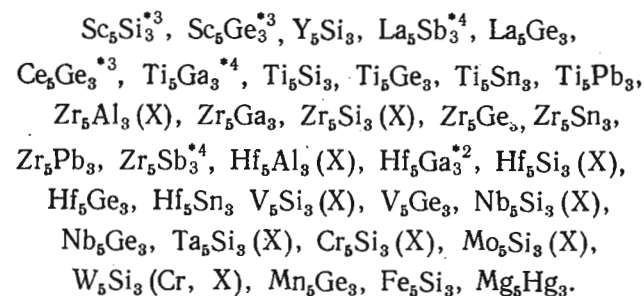
Фазы типа Cr_5B_3



Фазы типа W_5Si_3



Фазы типа Mn_5Si_3



Как установлено [84], тип Cr_5B_3 тесно связан с типом U_3Si_2 , т. е., следовательно, со структурой CuAl_2 . Как оказалось, структуру W_5Si_3 (T_1) надо поместить между структурами Cr_5B_3 (T_2) и Mn_5Si_3 ($D8_8$) (рис. 8). Как уже отмечалось, последнюю структуру легко получить из структуры типа NiAs, удвоив период a , если в элементарной ячейке NiAs оставить только один ряд атомов металла. Существуют две возможности замещения: либо атомов металла атомами кремния, либо же атомов кремния атомами бора, углерода, азота и кислорода; это открывает инте-

*1 Rundqvist S. Acta Chem. Scand., 16, 1 (1962).

*2 Schubert K., Meissner H. G., Pöttschke M., Rosstetscher W., Stolz E. Meeting of Crystallization Section, Hamburg, March 1961.

*3 Arbuckle J., Parthé E. Acta Cryst., в печати.

*4 Parthé E., Boller E. (частное сообщение).

ресные возможности стабилизации фазы $M_5Si_3(X)$. Если атомы металла крупные, возникает любопытная форма внедрения: как это и предполагалось Парте, заполняются образовавшиеся октаэдрические промежутки, т. е. отсутствующий ряд атомов металла в малой ячейке (NiAs) (рис. 9). Примечательно, что осуществление этих трех возможностей закономерным образом зависит от природы и количества стабилизатора, а также от номера

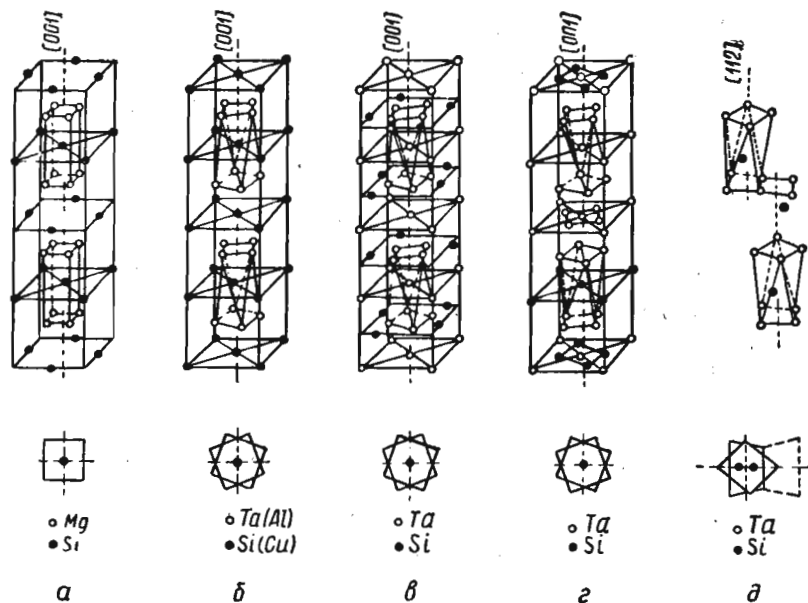


Рис. 8. Кристаллические решетки разных модификаций силицидов Me_5Si_3 в сопоставлении с Mg_2Si и Ta_2Si :
 а — Mg_2Si ; б — Ta_2Si ; в — Me_5Si_3 типа T_1 ; г — Me_5Si_3 типа T_2 ;
 д — Me_5Si_3 типа D_8 (показаны и проекции нормально оси c или направлению $[112]$)

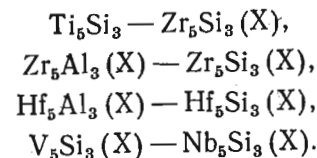
группы металла. Например, фаза типа Cr_5B_3 смещается от силицида тем меньше, чем выше номер периода ($Cr_5B_2 - Mo_5SiB_2 - W_5Si_{1,5}B_{1,5}$). Такая же картина наблюдается и для элементов подгруппы Va, равно как и в случае с $Fe_{4,8}Si_2B$ и Fe_5SiB_2 , о чем сообщают Лундгрэн с Аронссоном [85]. Более того, как оказалось, бор встраивается в фазу $Nb_5Si_3(B)$ со структурой типа Mn_5Si_3 , располагаясь по междоузлиям, тогда как в структуре Cr_5B_3 он замещает кремний. Как это видно из диаграммы рис. 10, структура Mn_5Si_3 устойчива в системах $Zr - Al - Si$ и $Hf - Al - Si$, хотя в них явно никаких двойных фаз не существует.

Вероятная высокотемпературная модификация Nb_5Si_3 , будучи структурой типа T_1 , должна стабилизироваться при комнатной

температуре в виде $Nb_5Al_{1,5}Si_{1,5}$. Однако надо отметить, что замещение $(Nb, Cr)Si_3$ также приводит к образованию структуры типа W_5Si_3 , как об этом сообщают Гольдшmidt с Брандом [86]*.

Особый случай являет собой фаза $W_5Si_3(X)$, относящаяся к классу D_8 . Как уже отмечалось Парте с сотрудниками [87], никакой фазы D_8 для системы $W - Si - C$ в очень чистых образцах им обнаружить не удалось. Ее существование обусловлено лишь наличием примесей. Поэтому ей была приписана формула $W_{5-x}Si_{3-y}(C, N, O)_{x-y}$. Маткович с Роджерсом [88] обстоятельно исследовали образование фаз D_8 с формулой $M_{5-x}Si_{3-y}C_{x+y}$ для хрома, молибдена и вольфрама. Им не удалось получить чистого W_4Si_3C даже при содержании до 22% C. Из результатов их исследований вытекает, что небольшая добавка хрома или молибдена может привести к образованию $(W, Cr)_4Si_3C$ или $(W, Mo)_4Si_3C$. При молярном отношении $W_4Si_3C : Cr_4Si_3C = 10$ все еще наблюдается фаза D_8 . Соответствующее соединение Mo_4Si_3C столь сильного стабилизирующего эффекта, однако, не имеет.

Подобно боридам и карбидам, изотипные силициды образуют непрерывный ряд твердых растворов, если этому не мешает объемный фактор. В бедных кремнием фазах такой ряд образуется даже соответствующими силицидами и алюминиды. Некоторые примеры твердых растворов типа Mn_5Si_3 указаны ниже:



Даже в случае весьма неблагоприятного объемного фактора поразительно широкий интервал существования твердых растворов был обнаружен для сочетаний $Zr_5Si_3(X) - V_5Si_3(X)$ с наличием небольшого диапазона несмешиваемости, простирающегося от 20 до 50% (мол.) $Zr_5Si_3(X)$ при $1500^\circ C$. Более того, фазы

* Введение 20% (мол.) W_5Si_3 также стабилизирует высокотемпературную β -модификацию Nb_5Si_3 (Н. В. Докукина, Е. И. Гладышевский, Ф. И. Шамрай. Журнал неорганической химии, 1964, № 8, с. 1905).
 Прим. ред.

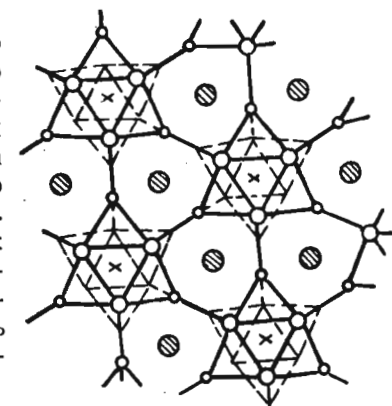


Рис. 9. Структура Mn_5Si_3 в проекции на базовую плоскость:
 ○ — атомы в позициях $Z = 1/4$;
 — — — атомы в позициях $Z = 3/4$;
 заштрихованными кружками указаны атомы в позициях $Z = 0$; × — позиции октаэдрических пустот [6]

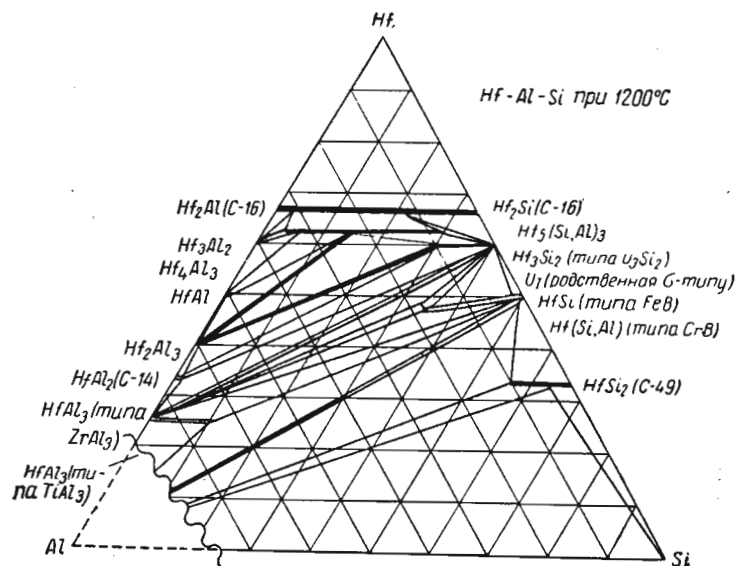
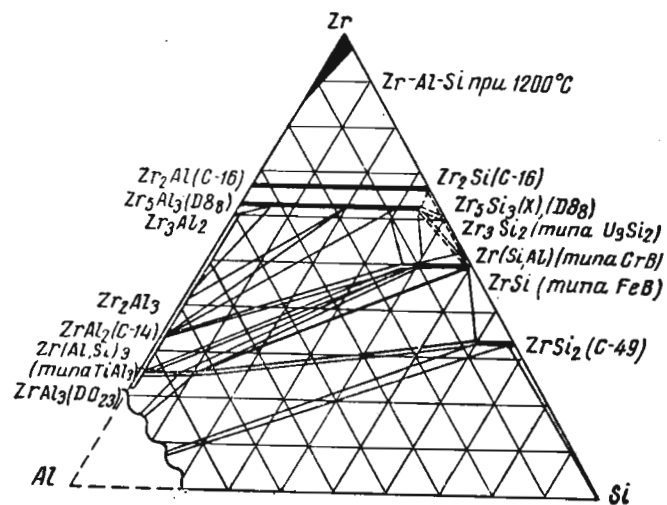


Рис. 10. Тройные системы Zr — Al — Si и Hf — Al — Si при 1200°С

типа Mn_5Si_3 способны растворять большое количество фаз M_5Si_3 типа W_5Si_3 . Так, например, Ti_5Si_3 растворяет при 2000°С приблизительно до 50% (мол.) $Mo_5Si_3(T_1)$, а Ti_5Si_3 с соединением $Mo_5Si_3(X)$, относящимся к типу Mn_5Si_3 , образует, вероятно, непрерывный ряд твердых растворов. Любопытно, что у состава $Ti_3Mo_2Si_3$ наблюдалась упорядоченная структура. Отношение $Ti:Mo$ соответствует 6- и 4-кратным позициям в структуре Mn_5Si_3 . Подобные же наблюдения вынесены и в отношении тройных фаз типа Cr_5B_3 , например Mo_5SiB_2 [6] или Fe_5PB_2 [89].

Дисилициды и родственные им фазы

Интересную группу соединений, по устойчивости сходную с фазами M_5Si_3 , образуют дисилициды. Это сходство проявляется в том, что они встречаются во многих системах, число которых почти достигает 40. Какова бы ни была трактовка на основе валентности, она требует в классическом смысле, чтобы металлическая валентность всегда была одинакового рода при переходе от металлов подгруппы IIа к металлам подгруппы VIIа. Хотя элементы подгруппы IIа не принадлежат к переходным металлам, их дисилициды хорошо вписываются в это структурное семейство. В результате структурного анализа почти во всех дисилицидах выявляется тенденция кремния к образованию сеток следующих разновидностей:

1. Сетка может быть плоской с атомами металла вне сетки. Это соответствует вышеупомянуемому типу AlB_2 ($\beta-USi_2 = USi_{1,5}$, $ThSi_{1,5}$, $PuSi_{1,5}$ [90, 91]). Особо следует отметить чрезвычайно малую величину расстояния Si — Si для $\beta-USi_2$, равную 2,22 Å.

2. Сетка может быть и складчатой (*цис*, *транс*); атомы металла на такой складчатой поверхности располагаются вне сетки атомов, а размещение кремния и родственных ему элементов проявляет признаки алмазной структуры ($CaSi_2$).

3. Кроме того, центром такой сетки может быть атом металла; это — весьма важная группа, образуемая гексагональными и псевдогексагональными ячейками сетки (дисилициды элементов групп IV—VIIа).

4. Сетка может, кроме того, быть образована ячейками кремния, располагающимися на складчатой поверхности (*цис-цис*) и имеющими в центре атомы металла (например, $HfSi_2$, $HfGe_2$).

5. Наконец, сетка может быть трехмерной, относящейся к типу $ThSi_2$ [92] и близко родственной типу $GdSi_2$ [93]. Проблема состава фаз с такой структурой еще не решена (меньше кремния, например, в M_3Si_5)*. Исключительно малая величина расстояний Si — Si в $\beta-USi_2$ и т. п. может быть, бесспорно, увяза-

* По данным частного сообщения Лундина.

на с нехваткой кремния; то же самое верно и в отношении $GdSi_{1,37}$, обладающего очень малой плотностью. Вместо U_2Si_3 и т. п. в статье [91] предлагается приписывать формулы U_3Si_5 и Th_3Si_5 в предположении, что 1/6 часть кремния покидает сетку.

Более обстоятельное рассмотрение показывает, что тип сетки слабо, но не характерно зависит от отношения атомных радиусов, поскольку более крупные атомы металлов располагаются вне кремниевой сетки, а более мелкие атомы металлов находятся внутри нее. Такие очень большие атомы, как атомы кальция, бария (стронций, вероятно, принадлежит либо к типу $CaSi_2$, либо же к типу AlB_2), редкоземельных металлов и актинидов находятся вне сетки. Эти элементы в большинстве случаев сильно электроположительны. В случае дисилицида циркония наблюдается промежуточная величина атомов. Это означает предварительное формирование трехмерной сетки, но, как мы это увидим позднее, с сохранением сильной зависимости от главной разновидности (случай 3), проявляющейся в виде смешанной сетки из атомов металла и кремния. Так, можно показать, что $ZrSi_2$ растворяет большое количество $TiSi_2$ вопреки небольшой разнице в их структурных мотивах. Эта проблема приобретает особый интерес с топомической точки зрения. Складчатый кремниевый лист дисилицида $CaSi_2$ представляет собой всего лишь слой (111) самого чистого кремния, а слой металла является аналогом структурного элемента в плоскости (111) решетки металла с плотной упаковкой атомов. С другой стороны, элемент кремниевого слоя в случае 1 соответствует ячее графитовой сетки в плоскости (0001).

Сопоставление бикарида CaC_2 с гомологическим дисилицидом $CaSi_2$ интересно еще и в отношении важности структуры $MoSi_2$, так как в этом случае разница заключается лишь в величине свободного параметра углерода и кремния. Отсюда в других кремниевых сетках получают пары C_2 . Во всяком случае представления о внедрении применительно к силицидам утрачивают свою силу.

Если об устойчивости различных силицидов можно приближенно судить по температуре их плавления, то она должна возрастать при перемещении по гомологическому ряду. Отсюда можно сделать вывод о том, что значительные связи $M-Si$ в дисилицидах сходны по прочности со связями $M-M$ в чистых металлах. О различии между изолированными внедренными группами неметалла и развитыми сетками можно судить также и по гидролизу CaC_2 и $CaSi_2$. В первом случае образуется ацетил, ибо ацетил-ион уже существует в решетке, во втором случае образуется конденсированный $(SiH)_x$.

Особо надо отметить два момента. Первый из них касается стехиометрического состава. Практически никакой области гомогенности для силицидов не наблюдается, если не считать редких исключений ($\beta-USi_2$). Во-вторых, для дисилицида VSi_2

особенно характерен независимый от температуры парамагнетизм. Это означает, что у ванадия d -оболочка либо заполнена целиком, либо же совершенно пуста¹. То же самое наблюдалось Робинсом [94] и для силицидов других переходных металлов.

Нельзя не обратить особого внимания на дисилициды типов $TiSi_2$, $TaSi_2$ и $MoSi_2$, потому что структурный мотив этой группы по сути дела одинаков [95]. Эти типы создают разную укладку одного и того же структурного элемента. Порядок его укладки для указанных дисилицидов характеризуется следующими последовательностями: 1) $ABAB\dots$; 2) $ABCABC\dots$; 3) $ABCDABCD\dots$. Однако данная укладка отличается от укладки для плотноупакованных структур, поскольку здесь фигурируют тригональные, а не тетрагональные пустоты. Поэтому плотность упаковки ниже компактной. Аналогично можно охарактеризовать и объемноцентрированную кубическую решетку через упаковку в плоскости (110). Если радиусы почти равны, то заполнение пространства хуже, чем при плотной упаковке, но лучше, чем для объемноцентрированной кубической решетки. Хотя понятие об укладке слоев рассматривалось до сих пор, как известно, применительно к плотноупакованным структурам — элементам или фазам Лавеса, а структуры $TiSi_2$ и $MoSi_2$ всего лишь псевдогональны, справедливость этих представлений подтверждается многими тройными системами.

Самым убедительным примером является система $TiSi_2(ABCD) + MoSi_2(AB) = (Ti, Mo)Si_2(ABC)$. Та же последовательность при упаковке справедлива и для системы $WSi_2 + TiSi_2 = (Ti, W)Si_2$. Между фазами $(Ti, Mo)Si_2(ABC)$ и $CrSi_2(ABC)$ существует непрерывный ряд твердых растворов. Более того, псевдокубическая упаковка (ABC) , как оказалось, обычно растворяет другие упаковки в большем количестве, чем в обратном случае. Само собой разумеется, что такие изотипные соединения, как $MoSi_2 - WSi_2$ или $VSi_2 - CrSi_2$, образуют растворы. Однако в системе $CrSi_2 - TaSi_2$ существует область несмешиваемости, что опять-таки можно объяснить величиной атомов.

Есть разнообразные доводы в пользу того, что в этих стехиометрических соединениях какую-то частичную роль играет довольно типичный электронный фактор. Как правило, уменьшение средней электронной концентрации можно увязывать со смещением от элементов подгрупп VIa к IVa. В этой связи следует рассмотреть некоторые системы $M-Si-Al$. Изучение системы $Mo-Al-Si$ или же системы $W-Al-Si$ показывает, что $MoSi_2$ претерпевает такое же превращение, какое нами было уже рассмотрено для $(Ti, Mo)Si_2$; так, при замещении кремния алюминием опять возникает тип $TaSi_2$. То же самое можно сказать и о WSi_2 . Еще более интересно, что дальнейшее замещение крем-

¹ Частное сообщение Фёкса.

0,732. Возможен резонанс $[\text{SiCo}]^{4+}\text{Si}^{4-} \leftrightarrow \text{Si}^{4-}[\text{CoSi}]^{4+}$. Структура FeSi_2^* , которую изучил Аронссон [101], явно занимает промежуточное положение между дисилицидами элементов подгруппы IIa—VIa, структура которых определяется принципом связи Si—Si, и принципом изолированных атомов Si в структуре плавикового шпата. Этим объясняется образование пар Si_2 . Вопрос о близком родстве между структурой FeSi_2 и структурой плавикового шпата был рассмотрен Витманном с сотрудниками [102]. По данным Шуберта [103], FeSi_2 принадлежит к структурам, восходящим к полифлюориту. Такую же структуру, как и FeSi_2 , должен иметь и дисилицид MnSi_2 , хотя ничего большего, кроме факта существования силицидов разных элементов подгруппы VIIIa с весьма сходными формулами, достоверно утверждать нельзя. Баддери с Уэлчем [104] упоминают о изотипности фаз Ru_2Si_3 и Os_2Si_3 .

Недавно был исследован и вопрос о взаимном поведении дисилицидов хрома, марганца, железа, кобальта и никеля [105]. Само собой разумеется, что CoSi_2 и NiSi_2 образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов, тогда как FeSi_2 характеризуется очень высокой растворимостью в CoSi_2 и в NiSi_2 .

О большой устойчивости среди дисилицидов металлов подгруппы VIIIa структур типа плавикового шпата свидетельствует и их относительная распространенность. Типы Ir_3Ge_7 и Ni_2Al_3 близко родственны упоминавшейся структуре плавикового шпата. Как оказалось, $\text{Co}_3\text{Al}_3\text{Si}_4$ и $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Si})_7$ изотипны с Ir_3Ge_7 , а Co_2AlSi_2 имеет структуру Ni_2Al_3 [105]. Здесь опять проявляется эффект замещения алюминия кремнием.

Замещение алюминия кремнием в фазах, содержащих переходные металлы — широко распространенное явление. Например, в двойной системе Hf—Al встречаются оба структурных типа TiAl_3 и ZrAl_3 , выводимых из сверхструктуры Cu_3Au . Как было сравнительно недавно установлено, алюминид HfAl_3 кристаллизуется в структурах обоих этих типов. Если замещение алюминия кремнием в фазах TiAl_3 и HfAl_3 со структурой типа TiAl_3 достигает 0,19, то в фазах со структурой ZrAl_3 никакого замещения не наблюдается. Изучение аналогичной фазы системы Zr—Al показывает наличие тройной фазы $\text{Zr}(\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{0,1})_3$, относящейся к TiAl_3 [106]. Эти фазы надлежит сопоставить с силицидом USi_3 ($\gamma\text{-USi}_2$), тоже обладающим структурой Cu_3Au .

Некоторые другие силициды

Моносилициды, как это уже частично изучено, более близки к моноборидам. Сначала Хеллнером [107] было показано, что CaSi отвечает типу CгВ. Здесь типична малая величина расстоя-

ния Si—Si (2,47 Å) в зигзагообразной цепочке. Позднее Парте [108] открыл изотипный силицид YSi , причем вопреки данным Агеева с Самсоновым [109] эту же структуру надо приписать TiSi , как это уже было установлено для ZrSi и HfSi . Что касается TiSi , то здесь надо отметить крайне малую величину расстояния Si—Si (2,17 Å). Как известно, эту же структуру имеют ThSi , USi и PuSi .

Если не считать CrSi , то моносилицидов металлов подгрупп Va и VIa не существует. Для моносилицидов рассматриваемых далее переходных металлов предстоит делать выбор между тремя возможностями, а именно — между структурными типами FeSi , CsCl и MnP , причем некоторые моносилициды кристаллизуются в двух решетках. Структура FeSi находится где-то между структурами, соответствующими координационным числам 6 и 8, тогда как структура MnP , характерная для $\{\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}\}\text{Si}$, родственна структуре NiAs . Наблюдается изменение структурных элементов, поскольку в моносилицидах первого рода существуют цепочки Si—Si, тогда как в других моносилицидах появляются цепочки M—M. Структуру NiSi типа FeSi , первоначально описанную Борэном [110], уточнить не удалось, однако при изучении таких систем, как FeSi — NiSi или CoSi — NiSi , обнаружилась широкая область существования структур типа FeSi . Любопытно, что замещение алюминия кремнием приводит к возникновению решетки типа FeSi , соответствующей формуле $\text{Ni}(\text{Al}_{0,5}, \text{Si}_{0,5})$. Более того, изотипные моносилициды CrSi — MnSi , CrSi — FeSi , CrSi — CoSi , а также MnSi — FeSi или MnSi — CoSi обладают неограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии. Примечательно, что период решетки MnSi меньше периода решетки CrSi . Моносилициду марганца, имеющему предположительно дефектную структуру, отвечает формула $\text{Mn}_{0,8}\text{Si}$. Образование NiAs -подобных структур уже заставляет ожидать заполнения пор, т. е. возникновения родственных соединений типа Me_{1+x}Si . То, что силициды RhSi и RuSi кристаллизуются в структурном типе CsCl , а не в FeSi , объясняется, безусловно, большой величиной отношения радиусов $r_{\text{M}}/r_{\text{Si}}$.

За исключением тугоплавкого ZrSi ($T_{\text{пл}} 2100^\circ\text{C}$), моносилициды нельзя считать очень устойчивыми фазами. Общий анализ показывает, что с переходом от дисилицидов к моносилицидам устойчивость понижается по мере уменьшения номера группы переходных элементов. Поскольку $\text{Rh}_3\text{Si}_2(h)$ и $\text{Ir}_3\text{Si}_2(h)$, где h — высокотемпературная модификация, представляет собой структуру типа NiAs с частично заполненными порами, они относятся скорее к моносилицидам.

В случае моносилицидов важную роль, по-видимому, играет и электронное влияние при замещении кремния алюминием. Сравнительно недавно удалось установить, что ранее упоминавшаяся нами в связи с системой Zr—Si фаза U_{II} с формулой

* Состав FeSi_2 не точно соответствует стехиометрическому соотношению [66% (ат.)], а содержит 70% (ат.) кремния!

Zr_6Si_5 изотипна CrV . Можно показать, что замещение кремния алюминием стабилизирует фазу типа CrV до $Zr(Al_{0,3}Si_{0,7})$, тогда как фаза $ZrSi$, относящаяся к типу FeV , при подобном замещении остается неизменной. Снижение концентрации валентных электронов приводит к смещению типа $FeV \rightarrow CrV$, хотя верно и то, что более крупные атомы металла относятся к фазе типа CrV . Интересно отметить, что гафниева фаза аналогичной структуры образуется только в виде тройной фазы $Hf(Al_{0,35}Si_{0,65})$. Как правило, для гафния приходится предполагать валентность свыше 4. Существует еще один весьма родственный моноалюминид $HfAl$ со структурой, как у фазы типа CrV . Однако превращения $Hf(Al_{0,35}Si_{0,65})$ в последнюю фазу обнаружить не удалось. Замечательной особенностью является образование цепочек $Al-Si$ и $Al-Al$, но она, как известно, распространяется также на $ThAl$ и моногаллиды редкоземельных элементов.

Структура богатых металлом силицидов и алюминидов, равно как и их тройных фаз, определяется преимущественно металлической природой этих соединений, что предполагает наличие электронных фаз или плотной упаковки. Проблемой стабилизации кремнием σ -фаз занимались Гупта с сотрудниками [111]. Так, особенно интересна, например, фаза $\sigma-(Cr-Ni-Si)$, поскольку двойной фазы $\sigma-(Cr-Ni)$ не существует вообще. В таких, например, σ -фазах, как $V_{49}Fe_{34}Si_{17}$ или $\sigma-Cr-Fe-Si$, кремний, как оказалось, занимает по сути дела позиции D (координационное число 12). Как полагает Аронссон [6], структурное сходство так называемых сложных фаз сплавов (для которых справедлива теория Франка и Каспера) с типичными силицидами очень существенного значения не имеет. Тем не менее упоминавшиеся выше силициды (упорядоченные по кремнию) $Cr_{13}Mn_{65}Si_{22}$ и $V_{49}Fe_{34}Si_{17}$ можно сравнить с силицидами, обладающими структурой β -вольфрама (как у Cr_3Si), в которых кремний окружен 12 соседями. Аронссон [6] рассмотрел вопрос о структурном взаимоотношении между σ -фазами и структурными типами Me_5Si_3 . И хотя алюминий проявляет тенденцию скорее к дестабилизации σ -фаз в вышеупомянутых сочетаниях, тем не менее $Nb_{2-3}Al$ и $Ta_{2-3}Al$, как оказалось [112], являются σ -фазами. Вместе с тем до сих пор в системах переходный металл — кремний не удалось обнаружить ни одной σ -фазы. Однако существуют доводы в пользу того, что изотипные фазы $TiSi_x$ и $ZrSi_x$ (раньше U_I) и $HfSi_x$ ($x \approx 0,85$), возможно, родственны σ -фазам¹. Близко примыкают к рассматривавшимся выше σ -фазам, особенно с точки зрения координационных полиэдров, некоторые силициды переходных металлов общей формулы $M_x^I x_y^{II} Si_z$ со структурой α -марганца. Как установили Гладышевский с Крипякевичем [113], ряд таких тройных фаз, как $V-Co-Si$,

$V-Co-Si$ и $Cr-Co-Si$, обладают структурой α -марганца. Делингер указал на характерное различие атомов в решетке типа α -марганца в зависимости от того, являются ли частицы марганца только нейтральными или же они частично несут на себе отрицательный заряд.

Как оказалось, существует множество электронных фаз с низким содержанием кремния. По вопросу о новых R -фазах читателю надлежит обратиться к статье Бардоса с сотрудниками [114]. Формулу таких фаз можно приближенно выразить в виде $(M^I, M^{II})_4Si$. Еще одной типичной электронной фазой, соответствующей концентрации валентных электронов, равной $3/2$, является Cr_2Ni_3Si со структурой β -марганца.

Если в двойных системах с участием кремния фаз Лавеса не образуется, то в тройных и псевдодвойных кремниевых системах они встречаются, примером чему может служить давно известная фаза Cu_3Mg_2Si со структурой, как у $MgZn_2$ [115]. Кузьма с Гладышевским обнаружили тройные силициды переходных металлов и в системах $Mo-Co-Si$, $Mn-Co-Si$ и $Mn-Ni-Si$ [116]. Бардос с сотрудниками тоже сообщают о многочисленных фазах Лавеса, стабилизированных кремнием [117]. В таких соединениях важную роль играет электронная концентрация. В случае довольно общей формулы $M^I M_y^{II} Si_{1/2}$, где $M^I - Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo$ и W , а $M^{II} - Fe, Co$ и Ni , входящая на атом среднее число электронов вне замкнутой оболочки, не должно превышать $7\frac{1}{3}$ или $7\frac{2}{3}$. О многих таких фазах сообщают Гладышевский с сотрудниками [118].

О том, что двойные силициды ведут себя иначе, чем двойные алюминиды, можно судить по плотноупакованным фазам. В противоположность двойным силицидам уже известны двойные алюминиды, являющиеся фазами Лавеса. Такие фазы, как $LaAl_2$, $CeAl_2$, $ZrAl_2$ или недавно открытый алюминид $HfAl_2$, относятся к одной и той же группе соединений $CaAl_2 \rightarrow LaAl_2 \rightarrow HfAl_2$. Еще одной интересной плотноупакованной структурой обладают Zr_4Al_3 и Hf_4Al_3 [119]. Объемный фактор для такой структуры можно вывести из условия, что два атома циркония или два атома гафния должны замещаться тремя атомами алюминия, что приводит к соотношению $r_M/r_{Al} \approx \sqrt[3]{\frac{3}{2}}$. Таким образом, настоящий обзор завершается типично геометрической трактовкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Frost W. R. «Orbital Theory in the Transition Metals», Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa, Mines Branch Research Rept. R 42 (1958).
2. Engel N. Powder Met. Bull., 7, 8 (1954).
3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т. II. Металлургиядат (1962).

¹ По неопубликованным данным Шоба, Новотного и Бенесовского.

4. Pearson W. B. Handbook of Lattice Parameters, Pergamon Press, N. Y., (1958).
5. Бережной А. С. Кремний и его бинарные системы, Киев (1958).
6. Aronsson B. Arkiv Kemi, **16**, 379 (1960).
7. Richardson F. D. J. Iron Steel Inst., **175**, 53 (1953).
8. Bloom D. S., Grant N. J. Trans. AIME, **188**, 41 (1950).
9. Hägg G. Z. Physik. Chem. **12B**, 33 (1931).
10. Rudy E., Benesovsky F. Monatsh. Chem., **92**, 415 (1961).
11. Auer-Welsbach H., Nowotny H. Monatsh. Chem., **92**, 198 (1961); Nowotny H., Auer-Welsbach H. Monatsh. Chem., **92**, 789 (1961).
12. Гшнейдер К. Слavy редкоземельных металлов. Изд-во «Мир» (1965).
13. Nowotny H., Kieffer R. Z. anorg. u. allgem. Chem., **267**, 261 (1952).
14. Nowotny H., Parthé E., Kieffer R., Benesovsky F. Monatsh. Chem., **85**, 255 (1954).
15. Saito S. Acta Cryst., **12**, 500 (1959).
16. Rudy E., Benesovsky F., Sedlatschek K. Monatsh. Chem., **92**, 841 (1961).
17. Brauer G., Lesser R. Z. Metallk., **49**, 622 (1958).
18. Kempter C. P., Nadler M. R. J. Chem. Phys., **32**, 1477 (1960).
19. Robins D. A. NPL Symposium 9, Teddington, 1958.
20. Kempter C. P., Storms E. K., Fries R. J. J. Chem. Phys., **33**, 1 (1960); Storms E. K., Krikorian O. H., Kempter C. P. J. Chem. Phys., **33**, 1873 (1960); Storms E. K., Krikorian O. H. J. Phys. Chem., **64**, 1471 (1960).
21. Rudy E., Nowotny H., Benesovsky F., Kieffer R., Neckel A. Monatsh. Chem., **91**, 176 (1960).
22. Bittner H., Goretzki H. Monatsh. Chem., **91**, 616 (1960).
23. Takagi H., Mekata M., Tsuchida A. Meeting of the Physical Soc. Japan., Nov. (1959).
24. Noguchi S., Sato T. J. Phys. Soc. Japan, **15**, 2359 (1960).
25. Желанкин В. И., Куцев В. С. Ормонт Б. Ф. Журнал физической химии, **33**, 1988 (1959).
26. Ehrlich P. Z. Elektrochem., **45**, 362 (1930).
27. Nowotny H., Rudy E., Benesovsky F. Monatsh. Chem., **92**, 393 (1961).
28. Kudielka H., Rohde H. Z. Krist., **114**, 447 (1960).
29. Zachariassen W. Acta Cryst., **5**, 19 (1952).
30. Vaughan D. A., Melton C. W., Gonds A. F. U. S. Atomic Energy Commission Report, BMI-1175 (1957).
31. Roberts L. E. J. Quart. Revs., **15**, 442 (1961).
32. Nowotny H., Laube E. Monatsh. Chem., **89**, 312 (1958).
33. Parthé E. Z. Krist., **115**, 52 (1961).
34. Kiessling R. Met. Rev., **2**, 77 (1957).
35. Robins D. A. Powder Met., **1/2**, 172 (1958).
36. Pauling L. Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca (1948); есть в переводе (первое издание); Паулинг Л. Природа химической связи. Госхимиздат (1947).
37. Kubaschewski O. NPL Symposium 9, Teddington, 1958.
38. См. Nowotny H. Z. Metallk., **37**, 38 (1946); Nowotny H., Holub F., Wittmann A. NPL Symposium 9, Teddington, 1958.
39. Schubert K. Z. Metallk., **46**, 100 (1955).
40. Krug J., Wagner B., Witte H., Wölfel B. Naturwissenschaften, **40**, 599 (1953).
41. Rundle R. E. Acta Cryst., **1**, 180 (1948).
42. Hume-Rothery W. Phil. Mag., **44**, 1154 (1953).
43. Krebs H. Acta Cryst., **9**, 95 (1956).
44. Bilz H. Z. Physik, **153**, 338 (1958).
45. Zemann J. Acta Cryst., **11**, 55 (1958).
46. Parthé E., Sadagopan V. Monatsh. Chem., **93**, 263 (1962).
47. Schönberg N. Acta Met., **2**, 427 (1954).

48. Jellinek F. Oestr. Chemiker-Ztg., **60**, 311 (1959).
49. Kempter C. P., Nadler M. R. J. Chem. Phys., **33**, 1580 (1960).
50. Meinhardt D., Kriselement O. Z. Naturforsch., **15a**, 880 (1960).
51. Brauer G. J. Less-Common Metals, **2**, 131 (1960).
52. Spedding F. H., Gschneidner K., Jr., Daane A. H. J. Am. Chem. Soc., **80**, 4499 (1958).
53. Renner H., Brauer G., Faessel A. Z. Naturforsch., **10a**, 171 (1955).
54. Lander J. J., Germer L. H. Trans. AIME, **175**, 660 (1948).
55. Fries R. J., Kempter C. P. Anal. Chem., **32**, 1848 (1960).
56. Kuo K. Acta Cryst., **3**, 301 (1953).
57. Duwez P. In Theory of Alloy Phases, ASM, Cleveland, 1956.
58. Nowotny H., Kieffer R., Benesovsky F., Laube E. Monatsh. Chem., **89**, 692 (1958).
59. Rudy E., Rudy E., Benesovsky F. Monatsh. Chem., **93**, 522 (1962).
60. Stadelmaier H. H. Z. Metallk., **52**, 758 (1961).
61. Получено Морганом закалкой: см. J. Metals, **6**, 983 (1954).
62. Kiessling R. Fortsch. chem. Forsch., **3**, 61 (1954).
63. Nowotny H., Braun H., Benesovsky F. Radex Rundschau, **367**, 1960.
64. Laves F. In Theory of Alloy Phases, ASM, Cleveland, **124**, (1956).
65. Atodji M. Am. Crystallization Ass., Univ. of Colorado, Boulder, 1961.
66. Kempter C. P., Fries R. J. J. Chem. Phys., **34**, 1994 (1961).
67. Obrowski W. Naturwissenschaften, **48**, 428 (1961).
68. Nowotny H., Kieffer R. Z. Metallk., **50**, 417 (1959).
69. Brown A. Acta Cryst., **14**, 860 (1961).
70. Rudy E., Benesovsky F., Nowotny H., Toth L. E. Monatsh. Chem., **92**, 692 (1961).
71. Toth L. E., Benesovsky F., Nowotny H., Rudy E. Monatsh. Chem., **92**, 956 (1961); Post B., Glaser F. W. J. Chem. Phys., **20**, 1050 (1952).
72. Muetterties E. L. Z. Naturforsch., **12b**, 411 (1957).
73. Silver A. H., Bray P. J. J. Chem. Phys., **33**, 288 (1960).
74. Nowotny H. Berg-Hüttenmänn. Mh., **95**, 109 (1950).
75. Kiessling B. J. Inst. Metals, **81**, 57 (1952/53).
76. Aronsson B., Rundqvist S. Platinum Metals Rev., **5**, 93 (1961).
77. Rudy E., Benesovsky F., Nowotny H., Toth L. E. Monatsh. Chem., **92**, 692 (1961).
78. Nowotny H., Benesovsky F., Rudy E., Wittmann A. Monatsh. Chem., **91**, 975 (1960).
79. Frank F. C., Kasper J. S. Acta Cryst., **12**, 483 (1959).
80. Schob O., Nowotny H., Benesovsky F. Monatsh. Chem., **92**, 1218 (1961).
81. Nowotny H., Schubert K. Z. Metallk., **37**, 17 (1946).
82. Nowotny H., Laube E., Kieffer R., Benesovsky F. Monatsh. Chem., **89**, 701 (1958).
83. Wittmann A., Nowotny H., Boller H. Monatsh. Chem., **91**, 608 (1960).
84. Nowotny H., Wittmann A. Monatsh. Chem., **89**, 220 (1958); Parthé E., Lux B., Nowotny H. Monatsh. Chem., **86**, 859 (1955).
85. Lundgren G., Aronsson B. Acta Chem. Scand., **13**, 433 (1959).
86. Goldschmidt H. J., Brand J. A. J. Less-Common Metals, **3**, 34 (1961).
87. Parthé E., Schachner H., Nowotny H. Monatsh. Chem., **86**, 182 (1955).
88. Matkovich V. E., Rogers H. H. J. Electrochem. Soc., **108**, 261 (1961).
89. Rundqvist S. Acta Cryst. Scand., **16**, 1 (1962).
90. Brown A., Norreys J. J. Nature, **183**, 673 (1959).
91. Runnalls O. J. C., Bouchet R. R. Acta Cryst., **8**, 592 (1955).
92. Brauer G., Mitius A. Z. anorg. u. allgem. Chem., **249**, 325 (1942).

93. Perri J. A., Banks E., Post B. J. Phys. Chem., **63**, 2073 (1959).
94. Robins D. A. Phil. Mag., **3**, 313 (1958).
95. Laves F., Wallbaum H. J. Z. Krist., **101**, 78 (1939).
96. Brukl C., Nowotny H., Benesovsky F. Monatsh. Chem., **92**, 967 (1961).
97. Cotter P. G., Kohn J. A., Potter R. A. J. Am. Ceram. Soc., **39**, 11 (1956).
98. Kiessling R. Plansee Proc. 2nd Seminar, Reutte/Tyrol, 1955.
99. Сб. «Физико-химические исследования по металлургии редких металлов». Изд. иностр. лит. (1963), стр. 138.
100. См. Mayer S. E., Mlawski A. I. In Properties of Elemental and Compound Semiconductors, ed. by H. C. Gatos, Metallurgical Society Conf. vol. 5, Interscience, N. Y.—London, 1960.
101. Aronsson B. Acta Chem. Scand., **14**, 1414 (1960).
102. Wittmann A., Burger K. O., Nowotny M. Monatsh. Chem., **92**, 961 (1961).
103. Schubert K. Z. Naturforsch., **12a**, 310 (1957).
104. Buddery J. H., Welch A. J. E. Nature, **167**, 362 (1951).
105. Wittmann A., Burger K. O., Nowotny H. Monatsh. Chem., **93**, 674 (1962); Burger K. O., Wittmann A., Nowotny H. Monatsh. Chem., **93**, 9 (1962).
106. Schob O., Nowotny H., Benesovsky F. Monatsh. Chem., **92**, 1218 (1961).
107. Hellner E. Z. anorg. u. allgem. Chem., **261**, 226 (1950).
108. Parthé E. Acta Cryst., **12**, 559 (1959).
109. Агеев Н. В., Самсонов Г. В. ЖНХ, **4**, 1950 (1959).
110. Borén B. Arkiv Kemi, Min. Geol., **11A**, № 10 (1933).
111. Gupta K. P., Rajan N. S., Beck P. A. Trans. AIME, **218**, 617 (1960).
112. McKinsey C. R., Faulring G. M. Acta Cryst., **12**, 701 (1959); Nowotny H., Brukl C. Monatsh. Chem., **91**, 313 (1960); Edshammar L. E., Holmberg B. Acta Chem. Scand., **14**, 1219 (1960).
113. Гладышевский Е. И., Крипьякевич П. И. Восьмой Менделеевский съезд, М. (1959).
114. Vardos D. I., Gupta K. P., Beck P. A. Nature, **192**, 744 (1961).
115. Witte H. Metallwirtschaft, **18**, 459 (1939).
116. Кузьма Ю. Б., Гладышевский Е. И. Восьмой Менделеевский съезд, М. (1959).
117. Vardos D. I., Gupta K. P., Beck P. A. Trans. AIME, **221**, 1087 (1961).
118. Гладышевский Е. И., Кузьма Ю. Б. Журнал структурной химии, **1**, 66 (1960); Гладышевский Е. И., Крипьякевич П. И., Теслюк М. Ю., Заречнюк О. И., Кузьма Ю. Б. Кристаллография, **6**, 267 (1961).
119. Boller H., Nowotny H., Wittmann A. Monatsh. Chem., **91**, 1174 (1960).

Термодинамическая устойчивость и природа связи в зависимости от электронной структуры и кристаллического строения

Л. БРЮЭР

(LEO BREWER)

University of California, Berkeley, Calif.

Несмотря на то что все свойства металлов можно в принципе вывести из решения уравнения Шредингера, практически же рассчитывать на то, что в обозримом будущем свойства всего разнообразия металлических систем удастся вывести из одних общих начал, не приходится. Невозможность трактовки металлов с позиций точной квантовой теории заставляет прибегать к различным упрощенным способам выявления корреляции для свойств металлов. Так, теория электронного газа и модели энергетических зон оказались полезными полумпирическими представлениями при рассмотрении некоторых электрических свойств металлов [1]. Однако они имеют малую ценность, когда требуется предсказать устойчивость металлических систем или в общем случае определить кристаллическую структуру. Поскольку в настоящей статье рассматриваются главным образом вопросы устойчивости металлических фаз и их структуры, мы пользуемся теорией валентных связей в качестве наиболее разумной основы при составлении суждений о сравнительной устойчивости и структурных взаимосвязях применительно к металлическим системам, которые необходимы в практических целях.

Из квантовой механики ясно, что именно электроны образуют тот клей, который связывает атомы друг с другом. Химики, сталкивающиеся в своей работе с огромным множеством металлических и неметаллических материалов, накопили много сведений по вопросу о том, как электроны связывают атомы. Поскольку весь этот опыт выражается в понятиях валентных связей, рассмотрение металлов в свете теории валентных связей позволяет воспользоваться всеми накопленными данными относительно всевозможной связи между атомами. Первоначально метод валентных связей на металлы распространил Полинг [2—5]. В основу проводимого здесь анализа положен тот же

метод Полинга, правда, видоизмененный с учетом рекомендаций Энгела [6].

О приложимости теории валентной связи лучше всего судить по фактам. В табл. 1 приведены данные о теплоте атомизации

Таблица 1
ТЕПЛОТА АТОМИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ККАЛ/Г-АТОМ)¹ ПРИ 298, 15° К
ИЛИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТОГО,
КОТОРАЯ ИЗ НИХ НИЖЕ
(По системе СИ 1 ккал = 4,1868 кдж)

Li	Be	B											C	N	O	F	Ne	
38,4	77,9	1,35											170,9	113,7	60,4	19,7	0,50	
Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl	Ar	
25,9	35,6	77,5											108	79,8	66	32,2	1,84	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
21,5	42,2	88	112,7	123	95	66,7	99,5	101,6	102,8	81,1	31,2	69	90	69	49,4	28,1	2,55	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
19,5	39,1	98	146	173	157,5		155	133	91	68,4	26,75	58	72,0	62	46	25,5	3,57	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
18,7	42,5	102	160	186,8	200	187	187	155	135,2	87,3	15,32	43,0	46,8	49,5	34,5			
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			97	80	77		50	42	84	80	62	70	66	58	40	95		
			±3	±4	±1		±3	±3	±2	±7	±4	±3	±4	±2	±5	±10		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		Lw		
			136,6	126	125	105	92	66										

она по сравнению с типично металлической связью довольно слаба, она здесь не рассматривается. В следующей колонке приводятся данные о теплоте атомизации галогенов, иллюстрирующие прочность связей, создаваемых одной парой электронов. У атомов всякого галогена имеется по семь электронов. Эти атомы объединяются попарно в двухатомные молекулы двумя электронами, по одному от каждого атома, которые и удерживают их в виде двухатомной молекулы. Как показывают табличные данные, энергия связи, создаваемая одной парой электронов, составляет ~83,74 — 125,61 кдж (20—30 ккал). У элементов группы VI существует только по шесть валентных электронов, благодаря чему они способны, следовательно, образовывать по две связи. Образуются структуры бесконечным повторением цепочек или колец, в которых каждый атом серы или селена связан с двумя другими, причем любая связь образуется одной парой электронов. Ясно, что для создания одного свободного атома (атомизация) путем разрыва связи между двумя парами электронов требуется приблизительно вдвое больше энергии, чем в случае связи, образуемой одной парой электронов. Нетрудно заметить, что для элементов первого периода от бора до кислорода существует иная возможность осуществления связи посредством электронов, а именно путем образования многократных связей между атомами. Так, в случае кислорода две пары электронов образуют связь между единственной парой атомов кислорода. В табл. 2, где указаны также структуры элементов, структурное отличие иллюстрируется одной черточкой между двумя атомами в случае галогенов, показывающей, что связь образована одной парой электронов; в случае серы, селена и теллура связь характеризуется двумя черточками, идущими от одного атома, что должно характеризовать образование всяким атомом двух связей, каждая из которых создается одной парой электронов. У конца каждой черточки должен находиться, разумеется, другой атом серы или селена, который в свою очередь связан со следующим, благодаря чему образуется бесконечная цепочка или кольцо, если концевой атом в конечном итоге попадает в исходную точку. В случае кислорода характер двойной связи указан парой параллельных черточек между двумя атомами, свидетельствующих об участии в образовании связи двух пар электронов. У элементов группы V из полных октетов отсутствует по три электрона, вследствие чего в случае фосфора, мышьяка и более тяжелых элементов возможно образование связей тремя парами отдельных электронов в бесконечной плоскости, в какой-то мере напоминающей плоскость в графите, хотя, быть может, и несколько искаженную складками, тогда как в случае азота, а также и других элементов первого ряда образуется многократная связь тремя парами электронов, группирующихся между парой атомов. Такое отличие элементов первого ряда от элементов

элементов в твердом состоянии. В тех случаях, когда элементы находятся при комнатной температуре в твердом состоянии, приводимые в этой таблице значения выражают теплоту испарения 1 г-атом вещества до газообразного атомарного состояния. В случаях же, когда вещества при комнатной температуре пребывают в газообразном или жидком состоянии, теплоты атомизации даются для твердой фазы при температуре плавления. Если рассматривать правую часть таблицы, то видно, что для атомизации благородных газов, находящихся в твердом состоянии, требуется очень мало теплоты, количество которой соответствует величине ван-дер-ваальсовых сил, действующих между атомами с полными октетами электронов. Ван-дер-ваальсова связь важна во многих химических системах, но, поскольку

ной парой невозможно. Однако для галогенов, у которых на одной из четырех орбит один электрон отсутствует, можно создать единичную связь парой электронов с перекрытием двух заполненных наполовину орбит, так что одна пара электронов занимает обе перекрывающиеся орбиты. Поскольку между парой атомов галогенов возникла такая связь, никаких дополнительных орбит для установления новой связи не остается, так что связь посредством электронной пары ограничивается данной парой атомов. Напротив, для щелочных металлов ни на одной из наружных орбит пары электронов не существует, благодаря чему все орбиты годятся для образования связи между атомами, так что связь какой-либо одной пары атомов не ограничивается. Следовательно, можно представить, что связь посредством пары электронов устанавливается между данным атомом натрия и его соседом, а затем между ним и уже другим соседом. Разумеется, что резонанс делает все соседние атомы эквивалентными в отношении образования связи с ними. Подобный резонанс делает связь в щелочных металлах прочнее, чем в двухатомной молекуле газа. Однако в образовании единичной связи участвует одна пара электронов и такая связь имеет почти такую же прочность, что и связь за счет пары электронов в галогене. Это легло в основу утверждения Полинга о том, что связи в металлах с участием *s*- и *p*-электронов по сути дела эквивалентны ковалентным связям, столь знакомым нам по металлическим соединениям. И справа от щелочных металлов, и слева от галогенов энергия связи приближенно пропорциональна числу электронов, приходящихся на атом, или числу электронов, образующих электронные пары связи.

Анализ спектров атомов газов в настоящее время достаточно полон, поэтому почти для всех элементов известна и относительная устойчивость электронов с различным угловым моментом, известно и сколько *s*-, *p*- и *d*-электронов существует в каждом атоме газа. До сих пор мы вели речь только о *s*- и *p*-электронах, которые в алмазной структуре, например, образуют смесь или гибридизируют с возникновением четырех эквивалентных гибридов sp^3 . Существование четырех *s*- и *p*-электронов, гибридизованных в конфигурации sp^3 , дает алмазную структуру или иную, ей эквивалентную, независимо от того, какова природа ядер. Именно электроны определяют прочность связи и именно они определяют взаимное размещение атомов, обусловленное этой связью.

Например, у германия имеется по четыре электрона на атом, благодаря чему он образует алмазную структуру. В соединении, называемом арсенидом галлия, каждый атом галлия отдает три своих электрона, а каждый атом мышьяка — четыре, так что в среднем получается по четыре электрона на атом и таким образом получается алмазоподобная структура, в которой каждый атом галлия и каждый атом мышьяка образуют четыре

пары электронов связи, тетраэдрически ориентированных по отношению к своим соседям. Если взять селенид цинка, в котором опять-таки существует по четыре электрона на атом, то мы вновь получим точно такую же структуру. Даже для такого далеко неродственного соединения, каким является бромистая медь, наличие четырех электронов на атом приводит к образованию такой же структуры. Для всех этих соединений межъядерное расстояние имеет почти совершенно одинаковую величину. В германии электронная пара располагается симметрично между атомами. В бромистой меди электронные пары должны поляризоваться с тем, чтобы расположиться ближе к бромю, чем к меди. У атома меди должен существовать некоторый положительный заряд, тогда как атом брома должен быть носителем отрицательного заряда. Энергию связи удобно охарактеризовать, представив ее в виде суммы двух составляющих, одна из которых обусловлена ковалентной связью пары электронов, а другая создается кулоновским притяжением между положительными и отрицательными ионами. Предельным случаем такого соединения является $NaGa$. Здесь опять-таки мы встречаемся с алмазным расположением атомов. Галлий, обладающий только тремя электронами, забирает один электрон у атома щелочного металла, что дает необходимые четыре электрона на атом, и приводит к возникновению алмазной структуры. Благодаря этому атомы галлия приобретают отрицательный заряд, а положительные заряженные атомы щелочного металла удерживаются в решетке кулоновским притяжением.

В совокупности всех химических соединений можно обнаружить все разновидности между двумя крайними случаями связи от фтористого натрия, в котором электрон натрия фактически полностью переходит к фтору, оставляя конфигурации инертных газов для обоих ионов, и энергия связи которого обусловлена главным образом кулоновским притяжением между положительными и отрицательными ионами, до хлора или кремния, в которых не может быть разделения заряда из-за эквивалентности всех атомов для которых связь имеет исключительно ковалентную природу. Между этими двумя предельными случаями возможны любые градации, причем большая часть металлических соединений попадает в промежуточный класс, в котором существует оба вида связи — ковалентная, создаваемая связыванием атомов парами электронов, и кулоновская, обусловленная существованием заряженных ионов. Для металлических соединений ковалентный и кулоновский вклады в общую энергию связи играют важную роль [7, 8].

При исследовании переходных металлов требуется знать, как именно образуют связь *d*-электроны в отличие от *s*- и *p*-электронов, рассматривавшихся ранее. Ознакомление с теплотами атомизации металлов в последовательности от калия до цинка или от рубидия до кадмия показывает, что *d*-электроны дают

существенный вклад в связь. Так, ванадий с его пятью электронами в валентной оболочке, в число которых входят и *d*-электроны, обладает гораздо более высокой энергией связи по сравнению с кремнием, у которого имеется только четыре *s*- и *p*-электрона. Тот факт, что *d*-электрон может быть даже эффективнее *s*- и *p*-электронов, можно усмотреть при сопоставлении титана с германием или циркония с оловом, так как у всех этих элементов имеется по четыре электрона. Для атомов газов известно точное распределение *s*-, *p*- и *d*-электронов. Так, у скандия имеется два *s*-электрона и один *d*-электрон; у титана существует по два *s*- и *d*-электрона; у ванадия есть три *d*-электрона и т. д. Из возбужденных состояний электронов в атомах известно также и иное распределение *s*-, *p*- и *d*-электронов для этих элементов без заметного изменения энергии. Таким образом, возможно существование множества электронных конфигураций в зависимости от окружения. При рассмотрении соединений переходных металлов это обстоятельство всегда учитывается и тщательно выясняется в результате изучения спектров, магнетизма и устойчивости соединений и фаз этих металлов.

Для всех переходных элементов характерна множественность состояний их окисления. Поэтому есть все основания предполагать, что такая же картина должна наблюдаться и в металлических системах и что окисляемость или валентность этих элементов должна изменяться в зависимости от окружения. Для многих соединений переходных металлов часто удается по одному только спектру судить о результирующей электронной конфигурации. К сожалению, такого точного диагностического прибора для металлов не существует. Однако по данным, накопленным для разнообразных соединений и комплексов, можно сделать некоторые выводы относительно сравнительной устойчивости *d*-, *p*- и *s*-электронов элементов разных периодов.

Для определения электронной структуры переходных металлов нам приходится пользоваться по большей части методами индукции. Приведенные в табл. 2 данные о кристаллической структуре элементов показывают, что между положением в периодической системе и структурой существует довольно хорошая корреляция. Мы уже ознакомились с положением в этой части на самом правом краю системы, где число электронов, приходящихся на атом, определенным образом связано с той или иной конкретной структурой. С левой стороны системы структура изменяется в зависимости от положения в периодической системе, что нагляднее всего иллюстрируется примерами с натрием, магнием, алюминием и кремнием. Изменение структуры с ростом отношения числа электронов к числу атомов происходит в последовательности решеток от объемноцентрированной кубической к гексагональной плотноупакованной, затем к кубической плотноупакованной и, наконец, к алмазной. Все данные свидетельствуют о том, что число электронов на атом, участвующих

в образовании ковалентной или металлической связи, соответственно равно 1, 2 и 3 для натрия, магния и алюминия. Все четыре электрона, приходящиеся на каждый атом кремния, участвуют в образовании связи. Поэтому такие структуры, соответствующие 1, 2, 3 и 4 электронам связи на атом, обозначены римскими цифрами *I*, *II*, *III* и *IV*. Для всех щелочных металлов, у которых существует по одному электрону связи на атом, мы имеем объемноцентрированную кубическую структуру *I*. Интересно отметить, что эта же структура повторно встречается в группах *IV*, *V* и *VI*, где титан, цирконий и гафний, обладающие при низких температурах гексагональной плотноупакованной структурой, превращаются при высоких температурах в объемноцентрированные кубические модификации, тогда как элементы групп *V* и *VI* от ванадия до тантала или от хрома до вольфрама имеют только объемноцентрированную кубическую структуру, если не считать кубической плотноупакованной модификации хрома, существующей при очень высоких температурах. Далее за молибденом и вольфрамом существуют две группы элементов с гексагональной плотноупакованной структурой, за которыми следуют еще две группы элементов с кубической плотноупакованной решеткой. С переходом от натрия к алюминию по мере роста числа электронов на атом структура изменяется в последовательности *I*—*II*—*III*. Как известно, при переходе от циркония и гафния к серебру и золоту общее число электронов на атом возрастает, соответственно чему наблюдается та же самая последовательность структур *I*, *II* и *III*. Это повторное возникновение структур иллюстрирует закономерность, связывающую структуру с электронной конфигурацией, хотя точная зависимость структурных изменений от электронных изменений еще окончательно не установлена. Было бы немного трудно сделать это на основе тех данных, которые были изложены в настоящей статье. Однако Энгел [6] рассмотрел не только структурные данные, с которыми мы уже познакомили читателя, но также и структурные данные для разных фазовых диаграмм с участием переходных элементов и магнитные свойства вместе со множеством других результатов. Ему удалось сформулировать интересное и весьма обнадеживающее предположение, представляющее собой расширение правил Юм-Розери, которые, как известно, идут в том же направлении, в котором мы в настоящем обзоре связывали число электронов на атом со структурными изменениями.

Интересно отметить, что гексагональная ϵ -фаза в интерметаллических системах, для которой по правилам Юм-Розери отношение числа электронов к числу атомов должно равняться 1,75, имеет такую же структуру, как и гексагональная плотноупакованная фаза элементов, обозначенная нами *II* и встречающаяся, по-видимому, для числа электронов на атом, равняющегося приблизительно 2. Равным же образом β -фаза с отношением числа электронов к числу атомов 1,5 имеет объемноцентрированную

кубическую структуру, подтверждая тем самым, что структура *I* не ограничивается отношением числа электронов к числу атомов, равным точно 1, а встречается для более широкого интервала изменения электронной концентрации, почти достигая уровня 1,5. Энгел высказывает предположение о том, что структуру определяют *s*- и *p*-, но не *d*-электроны, хотя последние вносят важный вклад в величину энергии связи. На этой основе Энгелл приписывает элементам группы VI от хрома до вольфрама в металлическом состоянии электронную конфигурацию d^5s^1 , которая для газа является конфигурацией с малой энергией. По его мнению, эти элементы имеют объемноцентрированную кубическую структуру щелочных металлов, потому что для них существует около одного *s*-электрона на атом, как и в случае щелочных металлов. Из анализа данных, подобных представленным в табл. 1, он приходит к выводу о том, что *d*-электроны вносят важный вклад в величину энергии связи и что чем больше *d*-электронов участвует в образовании связи, тем устойчивее должны быть металлы. Так, для ванадия, ниобия и тантала он предлагает в соответствии со структурой *I* электронную конфигурацию d^4s^1 , а для технеция и рения, согласно структуре *II*, конфигурацию d^5s^2 .

Обратившись теперь к элементам периодической системы с левой стороны, мы получаем простую последовательность: натрий, магний, алюминий и кремний, потому что ни у одного из этих элементов *d*-электронов для связи не имеется. Для таких легких элементов конфигурации с участием *d*-электронов обладают очень большой энергией. Однако с переходом за калий для возбуждения электронов на уровни с участием *d*-электронов уже требуется не так много энергии, благодаря чему появление объемноцентрированной кубической структуры для кальция, стронция и бария вместо гексагональной плотноупакованной, как для магния, объясняется тем, что у них в образовании связи участвует по одному *d*-электрону и еще только по одному *s*-электрону. Равным же образом характерная для скандия, иттрия и лантана гексагональная плотноупакованная структура *II* в противовес кубической плотноупакованной структуре *III* для алюминия служит признаком того, что в образовании *d*-связи участвует всего один электрон. К тому времени, когда мы подходим к элементам группы IV, *d*-электроны успевают в достаточной степени стабилизироваться, как об этом можно судить по особенностям электронной структуры атомов газов, так что в *d*-состоянии могут находиться даже два или три электрона, это доказывается встречаемостью структур *I* и *II*. Правда, на этой основе нельзя объяснить возникновение кубической плотноупакованной структуры в случае кальция и стронция. Наличие гексагональной плотной упаковки в структуре стронция и кубической плотной упаковки в решетке лантана служит доказательством возможности возникновения металлических структур без участия несколь-

ких *d*-электронов при тех условиях, при которых эти структуры существуют. Однако из сопоставления правил Юм-Розери с теми правилами, которые Энгел предлагает для этих элементов, видно, что эти структуры не ограничиваются целочисленными значениями электронной концентрации. Так, структура *II* для стронция совсем не означает, что все электроны являются *s*- и *p*-электронами. Не исключено, что на долю каждого атома может приходиться в среднем до 0,3 *d*- и 1,7 *p*-электрона. О вкладе *d*-электронов в энергию связи щелочноземельных металлов и элементов группы III, располагающихся ниже магния и алюминия, можно судить по данным, приводимым в табл. 1. Вопреки постепенному снижению энергии связи, которого можно было бы ожидать в связи с ростом атомного номера, сначала наблюдается ожидаемое уменьшение при переходе от бериллия и бора к магнию и алюминию, а затем ее возрастание в случае кальция и скандия. Величина энергии связи получается больше, а межъядерное расстояние меньше, чем это следовало бы из предположения Энгела о том, что для щелочноземельных металлов от кальция до бария и для металлов группы III от скандия до лантана следует ожидать какой-то роли *d*-электронов в образовании связи. Эффективность *d*-электронов в образовании связи возрастает с переходом к более тяжелым элементам, о чем можно судить, сопоставив титан с гафнием, хром с вольфрамом и т. д.

Сейчас уже можно было бы поинтересоваться тем фактом, почему теплоты атомизации достигают наивысшего значения у элементов группы V ванадия и ниобия, а также у вольфрама — элемента группы VI. Вероятно, это явным образом связано с той очевидной тенденцией, которая предполагает, что эффективность *d*-электронов в упрочнении связи становится больше с ростом атомного номера. Влияние лишнего *d*-электрона в группе VI для таких легких элементов, как хром и молибден, проявляется еще слабо и они фактически обладают малой энергией связи по сравнению с ванадием и ниобием, тогда как для вольфрама лишний *d*-электрон становится столь эффективным, что разница выявляется весьма отчетливо. Спектральные данные для атомов газов далее группы VI свидетельствуют о том, что эти элементы преимущественно сохраняют заполненную наполовину пятью *d*-электронами оболочку неизменной и переводят новые электроны на *s*-уровни соседней наружной оболочки. Это совершенно наглядно проявляется в кристаллических структурах с переходом от структуры *I* для хрома, молибдена и вольфрама к структуре *II* для технеция и рения со всем разнообразием структур, порой весьма сложных, для марганца, который как будто не может решить, какую из многих возможных и энергетически весьма близких друг к другу конфигураций ему следует выбрать. Не исключено, что марганец существует в нескольких различных конфигурациях, не выходящих за рамки одной и той же структуры. Изменение величины теплоты возгонки, равно как и магне-

тизм железа, кобальта и никеля, свидетельствует о том, что в отличие от металлов платиновой группы не все неспаренные d -электроны участвуют в образовании связи.

Для элементов некоторых переходных металлов число дополнительных электронов все возрастает. Энгел предлагает объяснить переход от структуры *I* к структуре *II*, а затем и к структуре *III* необходимостью сохранения по возможности большего числа неспаренных d -электронов и, следовательно, переводом возможно большего числа электронов в s - и p -состояния. Энгел характеризует медь, серебро и золото в качестве трехвалентных металлов или металлов, обладающих тремя электронами. В то же время, как известно из металлургической литературы, эти металлы повсеместно характеризуются в качестве одноэлектронных металлов. Рассмотрение данных в табл. 1 со всей определенностью показывает, что это просто невозможно. Если исходить из того, что у меди, серебра и золота имеется всего по одному электрону, то объяснить весьма высокие значения теплоты их атомизации никогда не удастся. Величины межъядерного расстояния и энергии связи совершенно явно требуют того, чтобы у меди, серебра и золота приходилось на каждый атом больше электронов, чем у цинка, кадмия и ртути. Даже если их сравнить с элементами безусловной тройной валентности и сопоставимой величины атомов (медь с мышьяком или алюминием и серебро с сурьмой), то неизбежно напрашивается вывод о том, что d -электроны должны участвовать в образовании связи вместе с тремя sp -электронами.

В этой связи весьма интересно рассмотреть диаграмму состояния системы медь — цинк. Как отмечает Энгел, при растворении цинка в кубической плотноупакованной решетке меди он должен отдавать, по крайней мере, по два sp -электрона на атом и, вероятнее всего, еще несколько электронов дополнительно в связи с тем, чтобы благоприятствовать d -электронам стать неспаренными и способными участвовать с d -электронами меди в образовании связи. С повышением содержания цинка сохранять кубическую плотноупакованную структуру дальше уже не удастся, благодаря чему она превращается в β -фазу. В подобной фазе с большим содержанием цинка последний должен находиться в двухвалентном состоянии, характеризующемся спариванием всех d -электронов. Таким образом, у меди не остается никакого преимущества в сохранении d -электронов неспаренными, поскольку они не могут участвовать в образовании связи вместе со своими соседями. Следовательно, в решетке цинка медь должна вести себя как одноэлектронный металл, поскольку устойчивость, обусловленная наличием неспаренных электронов, уже утрачена. С точки зрения правил Юм-Розери медь в окружении атомов другого металла, у которого нет неспаренных d -электронов, должна вести себя как одноэлектронный металл. Однако медь в соединениях с переходными металлами или в чисто металлическом состоянии

должна вести себя как трехэлектронный металл с тем, чтобы воспользоваться преимуществом дополнительной устойчивости, даваемым участием неспаренных d -электронов в образовании связи. Изменчивость валентности не должна вызывать удивления; с ней приходится сталкиваться постоянно в соединениях переходных металлов. Медь способна образовывать и одновалентные соединения, в которых d -оболочка сохраняется неизменной, и двухвалентные соединения, в которых из d -оболочки удаляется один электрон, оставляющий в ней неспаренный d -электрон. Именно эта изменчивость валентности переходных металлов в зависимости от окружения столь усложняет химию их металлического состояния. Поэтому нужно тщательно взвешивать все преимущества, которые дает наличие того или иного числа d -или s - и p -электронов. Именно рассуждения подобного рода необходимы при рассмотрении галогенидов этих элементов, поскольку определенно известно, что для того или иного металла разнообразие состояний окисления зависит от окружения. Ясно, что те же самые рассуждения должны распространяться и на интерметаллические соединения. Структура и теплота атомизации — вот два наиболее важных ключа к раскрытию фактической валентности, проявляемой элементом в той или иной конкретной структуре. Среднее число электронов на атом — это ключ к раскрытию структуры и устойчивости. В качестве примера можно было бы указать на металлы первого переходного периода, образующие твердые растворы с решеткой гранцентрированного куба, когда среднее число электронов на атом превышает восемь с тремя остаточными s , p -электронами, соответствующими структуре *III*, и остальными электронами в d -оболочке. В случае наличия предельных восьми электронов на атом пять d -электронов отвечают особенно устойчивой оболочке с половинным заполнением. Снижение числа электронов на атом до уровня меньше восьми приводит к уменьшению числа sp -электронов с сохранением пяти d -электронов. Это приводит к изменению гексагональной плотноупакованной структуры. Если число электронов, например, для раствора Nb—Pd, становится меньше восьми, то образуется структура *II*. В своей рукописи Энгел подробно рассматривает разные двойные фазовые диаграммы, чтобы показать зависимость между структурой и связью. Его рукопись получила довольно широкое распространение в напечатанном на ротаторе виде, а его идеи все чаще и чаще встречаются в литературе [9, 10].

Интересно сопоставить теплоты атомизации переходных металлов с теплотами атомизации их боридов, карбидов, силицидов и нитридов [7]. Любопытно, что пик максимальной устойчивости постепенно смещается от металлов группы V и VI к металлам группы IV, если добавлять неметаллы с возрастающим числом электронов, например в последовательности бор, углерод и азот. Это служит доказательством того, что данные неметаллы являются донорами электронов для системы металлической связи.

В случае нитридов один-два электрона на атом азота идут на превращение электронной структуры металлов группы IV в электронную структуру с оптимальной прочностью связи, характерной для чистых металлов групп V и VI.

Правила Энгела легко обобщаются, если за исходный параметр выбрать среднее число электронов на атом.

1. Устойчивость или энергия связи зависит от среднего числа неспаренных электронов на атом, принимающих участие в образовании связи.

2. Вклад *d*-электронов в связи с ростом атомного номера увеличивается, а вклад *p*-электронов убывает.

3. Кристаллическая структура зависит от числа *s*- и *p*-электронов. Объемноцентрированная кубическая структура образуется в тех случаях, когда число *sp*-электронов на атом не превышает 1,5. Гексагональная плотноупакованная решетка возникает тогда, когда число *sp*-электронов на атом составляет приблизительно от $1\frac{3}{4}$ до $2\frac{1}{4}$. Для кубической плотноупакованной структуры требуется приблизительно около трех *sp*-электронов на атом. Алмазная структура (или структуры типа ZnO и ZnS) наблюдается в тех случаях, когда число *sp*-электронов на атом равно четырем.

4. Распределение электронов (число *s*-, *p*-, *d*- и *f*-электронов) в металлических фазах близко воспроизводит их распределение в атомах газа, но число неспаренных *d*-электронов бывает больше, если у соседних атомов существуют неспаренные *d*-электроны, участвующие в образовании связи.

5. Добавки углерода и азота дают переходным металлам групп III—V дополнительные электроны, что позволяет им приобретать весьма устойчивую электронную структуру, типичную для элементов группы VI. Последовательное применение этих правил позволяет правильно предсказывать фактически все данные о структуре и устойчивости чистых металлов и значительную долю наблюдений для многокомпонентных систем.

Проведенный здесь вкратце анализ показывает полезность модели валентных электронов в распространении понятия связи, хорошо установленной для неметаллических соединений, на металлические системы. В металлических системах используется тот же самый электронный клей, что и в других системах. Поэтому любая теория связи в металлах должна совмещаться с теориями связи более общего характера.

Термодинамические и структурные данные для элементов

В табл. 1 приведены данные о теплоте атомизации твердых элементов (*ккал/г·атом*) при $298,15^\circ\text{K}$, которые при этой температуре находятся в твердом состоянии. Для жидких и газообразных элементов теплоты атомизации даются для твердой фазы при температуре их плавления. Таким образом, в этой таблице приводятся значения ΔH° для реакции $M(\text{тв}) = M(\text{газ})$. Практически все приведенные мною значения были заимствованы из монографии Льюиса с сотрудниками [11]. Величины, указываемые для стронция, германия, фосфора, мышьяка, полония и инертных газов, а также энтальпия плавления ртути приведены по данным Стулла и Зинке [12]. Приводимое этими авторами для родия значения согласуется со средним для последних определений, обзор которых составили Дреджер и Маргрейв [13]. Значения для индия, церия, неодима, самария, европия, тулия и иттербия, экстраполированные, если это было необходимо, к температуре 298°K , заимствованы из книги Хултгрена с сотрудниками [14]. Величина теплоты атомизации ниобия приведена по данным Спейсера с сотрудниками [15], а для палладия — по данным Дреджера и Маргрейва [16]. Значение для скандия вычислено нами путем обработки данных Спеддинга с сотрудниками [17], а также Аккермана и Рау [18] на основе третьего начала термодинамики. Теплоты атомизации гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия и лютеция заимствованы из статьи Уайта с сотрудниками [19]. Приводимая ими для тербия величина была усреднена нами по данным из тех источников, которые они указывают в своем обзоре. Даваемое ими значение для неодима хорошо согласуется с величиной, которую приводят Хултгрен с сотрудниками [14]. Величина для диспрозия представляется нам заниженной, а значение для лютеция — завышенным. Приведенная в табл. 1 теплота атомизации празеодима есть среднее для данных Уайта с сотрудниками [19], Спеддинга и Даана [20] и Джонсона с сотрудниками [21]. Значение для иттрия приведено по данным Аккермана и Рау [18], а даваемая ими для лантана величина была усреднена со значением, приводимым Хултгреном с сотрудниками [14]. Теплоты атомизации гафния, рутения и осмия приведены нами по данным Паниша и Рейфа¹. Теплота атомизации галлия указана по данным Кохрена и Фостера [24].

В табл. 2 приведены данные о кристаллической структуре элементов. В ней указаны структуры, получающиеся только для чистых элементов. Неравновесные структуры, образующиеся при наклепе, опущены. Эти данные были заимствованы из таблиц, содержащихся в книгах Хансена [22] и Эллиотта с Глейзером [23].

¹ Частное сообщение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Херринг К. Теория ферромагнетизма металлов и сплавов. Изд. иностр. лит. (1963), стр. 27.
2. Pauling L. Phys. Rev., 54, 899 (1938); J. Am. Chem. Soc., 69, 542 (1947); Proc. Roy. Soc., 196A, 343 (1949); Proc. Natl. Acad. Sci., 39, 551 (1953).
3. Pauling L., Ewing F. J. Rev. Modern Phys., 20, 112 (1948).
4. Kiessling R. Met. Revs., 2, 77 (1957).
5. Schwarzkopf P., Kieffer R. Refractory Hard Metals, MacMillan, N. Y. (1953).
6. Engel N. Kem. Maanedstidning, 5, 6, 8—10 (1949).
7. Brewer L., Krokorian O. H. J. Electrochem. Soc., 103, 38, 701 (1956).
8. Eastman E. D., Brewer L., Bromley L. A., Gilles P. W., Lofgren N. L. J. Am. Chem. Soc., 72, 4019 (1950).
9. Robins D. A. Powder Met., 1, 2, 172 (1958).
10. Kiessling R. Powder Met., 1, 2, 177 (1958).
11. Lewis G. N., Randall M., Pitzer K. S., Brewer L. Thermodynamics, 2nd ed., McGraw-Hill (1961).
12. Stull D. R., Sinke G. C. Advances in Chem. Ser., № 18 (1956).
13. Dreger L. H., Margrave J. L. J. Phys. Chem., 65, 2106 (1961).
14. Hulfgren R. et al. Selected Values for the Thermodynamics Properties of Metals and Alloys, Univ. of Calif., Berkeley (1959—1961).
15. Speiser R. S., Blackburn P., Johnston H. L. J. Electrochem. Soc., 106, 52 (1959).
16. Dreger L. H., Margrave J. L. J. Phys. Chem., 64, 1323 (1960).
17. Spedding F. H., Danne A. H., Wakefield G., Dennison D. H. Trans. AIME, 218, 608 (1960).
18. Ackerman R. J., Rauh E. G. J. Chem. Phys., 36, 448 (1962).
19. White D., Walsh P. N., Goldstein H. W., Dever D. F. J. Phys. Chem., 65; 1404 (1961).
20. Спеддинг Ф. Х., Даан А. Х. Редкоземельные металлы. Изд. иностр. лит. (1957), стр. 330.
21. Johnson R. G., Hudson D. E., Caldwell W. C., Spedding F. H., Savage W. R., J. Chem. Phys., 25, 917 (1956).
22. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Металлургиздат, т. II (1962).
23. Elliott J. F., Gleiser W. Thermochemistry for Steelmaking, vol. 1, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1960).
24. Cochran C. N., Foster L. M. J. Electrochem. Soc., 109, 144 (1962).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- А**
- Актиниды 98, 176
 - Алюминиды 166, 206
 - Асимметрия *d*-оболочки 75
 - Атомизация 213, 222—224
- Б**
- Блоха электроны 20
 - Бориды 166, 188
 - , микротвердость 5
 - Бриллуэна зоны 83, 149
- В**
- Валентность 167
 - Ван Флека модель 12, 15, 18
 - Вигнера — Зейтца ячейка 85
 - Вигнера решетка 11
 - Видемана — Франца закон 37
 - Волны спиновой плотности 10
 - Восприимчивость магнитная 45, 47
 - Вольфрам, карбиды 181, 185
 - Вюстит 169
- Г**
- Газ электронный 37
 - , теория 10, 211
 - Гайтлера — Лондона — Гейзенберга функции 83
 - Гайтлера — Лондона модель 9
 - Гейзенберга — Дирака модель 10, 13, 26
 - Германиды 202
 - Гибридизация, типы 82
- Д**
- Дебая теория 37
 - Двойные системы
 - ванадий — хром 51
 - железо — кобальт 51
 - железо — хром 51
 - кобальт — медь 58, 61
 - медь — германий 90
 - никель — железо 62
 - никель — марганец 62
 - Двойные системы
- Ж**
- Железо, магнитная электронная конфигурация 71, 79
 - , магнитные свойства 58, 78
 - , магнитный момент 28
 - , нитриды 186—188
 - , силициды 204
 - , сплавы 50, 89
 - , с переходными металлами 66
 - , электронная модель 13, 15
- З**
- Замещения сплавы 63
 - Зигнера — Йосида модель связи 19
 - Зоны электронные, структура 37
- И**
- Интерметаллиды
 - Fe_3Al 79
 - $MgCu_2$ 150
 - $MgZn_2$ 151
 - Ni_3Mn 16
 - $TiFe$ 136
 - VFe 136
- К**
- «Кажущаяся валентность» 90
 - Карбиды 166, 170, 172
 - двойные 186
 - , микротвердость 5
- Н**
- Никель — медь 48, 58, 61
 - Никель — хром 87
 - палладий — родий 43
 - палладий — серебро 43
 - платина — золото 46
 - платина — иридий 46
 - серебро — олово 90
 - титан — ванадий 51
 - Дибориды 190
 - Дисилициды 199
 - , область гомогенности 202
 - Дифракция нейтронная 94
 - Друде — Лоренца теория 38
 - Дюлонга и Пти закон 37

Карбиды со структурой перовскита 187
Карбосульфиды 175
Кобальт, магнитные свойства 57
—, модификации 15
—, растворы в железе 16
—, сплавы 58, 63
—, электронная модель 12
Козэффициент спектроскопического расщепления 56
Кюри — Вейсса закон 44
 η -карбиды 99, 122, 127, 186

Л

Лавеса фазы 84, 112, 139—144, 152, 201, 207
—, сжатие атомов 146
Ландэ множитель 56

М

Маделунга постоянная 181
Марганец 89
—, сплавы 91
Металлы переходные крайние 84
—, кристаллическое строение 211
—, магнитные свойства 55—70
—, начальные 82
—, d -оболочка 5
—, прочность связи 82
—, температура плавления 5, 85
—, физические свойства 82
—, химия сплавов 97
—, электронные структуры 9, 211
— ферромагнитные, напряженность полей 30
Мёссбауэра эффект 7, 29
Модели электронные 11—34
— гибридные 22
— локализованных орбит 9, 11
— энергетических зон 9, 211
Молибден, карбиды 172, 185
Момент магнитный локализованный 27—29
— орбитальный 56
Монобориды 178, 188
Монокарбиды 173, 180
Моносилициды 178, 205

Н

Намагниченность 55
— насыщения 136
Никель 11
—, магнитные свойства 57
—, намагничивание самопроизвольное 55
—, нитриды 186
—, сплавы 48, 58, 64
—, электронная модель 12
—, электронные конфигурации 90

Ниобий, карбид 174
Нитриды 166, 172

О

Обмен внутриатомный, механизм 17
— межатомный (по Гейзенбергу) 19
Оксиды 172

П

Палладий, сплавы 42
—, электронные конфигурации 90
Параметр асимметрии 73, 76
Паули запрет 68
Перовскит 188
Платина, сплавы 46
Плотность магнитная спиновая 77
— рассеяния 81
— состояний 47, 51, 92
— рассеяния 81
— упаковки, параметр 111
— электронная, распределение 97
Полинга критерий 179
— метод 83
— валентных связей 211
— теория резонанса 180
Полосы энергетические 39
Поля сверхтонкой структуры 29

Р

Рамзауэра эффект 24
Рассеяние диффузное на спинах 21
— магнитное 75
Резонанс циклотронный 95
Релаксация спиновая 95
Рентгенокопия длинноволновая 93
Ряд изоэлектронный 178

С

Связи валентные, теория 211
Связь ван-дер-ваальсова 212
—, природа 211
Сетка кагоме 114
Сигма-фазы 52, 87, 101, 105
Силициды 166, 188
—, модификации 196
Сплавы переходных металлов, теоретические модели 9
— ферромагнитные разбавленные 69
—, химия 97
Сталь аустенитная 58
Станниды 202
Стонера — Слейтера модель ферромагнетизма 13, 17
Структуры кристаллические, типы 214—223
— состава AB_3 153
— — A_2B 126
— — AB_5 158, 160
— типа $NiAs$ 182
— — WC 182

Т

Теорема компенсационная 24
Теплоемкость удельная 43, 46, 51
—, низкотемпературная 94
—, теория 37, 42
—, уравнение Зоммерфельда 38
Теплота атомизации 212
Титан, карбид 175
Тройные системы
вольфрам — алюминий — кремний 201
гафний — алюминий — кремний 198
медь — цинк — германий 90
молибден — алюминий — кремний 201
молибден — марганец — железо 116
молибден — марганец — кобальт 104, 115, 117
молибден — хром — никель 112
цирконий — алюминий — кремний 198

У

Уровень виртуальный 22
Устойчивость термодинамическая 211

Ф

Фазы промежуточные переменной стехиометрии 98, 112
—, схема размещения 99
— солеподобной структуры 168
— со структурой цемента 192
— типа AlB_2 190
— — $AuCu_3$ 154
— — $CaCu_5$ 159, 161
— — Cr_5B_2 195
— — Cr_3O 118, 129
— — $CsCl$ 132, 134, 137
— — $CuAl_2$ 123, 131
— — $GdNi_5$ 161
— — $MgCd_3$ 155
— — $MgCu_2$ 150
— — $MgZn_2$ 151
— — Mn_5Si_3 195
— — $MoSi_2$ 123, 127, 129
— — $PuAl_3$ 157

— — $TiAl_3$ 156
— — $TiCu_3$ 156
— — $TiNi_3$ 153
— — Ti_2Ni 123, 125 (см. также η -карбиды)
— — UNi_5 159, 161
— — U_3Si_2 193
— — W_5Si_3 195
Ферми — Дирака статистика 38
Ферми поверхность 7, 11, 18, 40, 83, 95
Ферромагнетики, магнитные свойства 55
Формфактор магнитный 15, 73
Фурье-анализ 76
Фурье ряд 71

Х

Хартри — Фока приближение 10, 25, 72
Хи-фазы 107, 109
Холла коэффициент 12, 37
— эффект 57
Хунда правило 18

Ц

Цементит 185

Ч

Число магнетонов 64, 136
—, уравнение 56

Ш

Шредингера уравнение 211

Э

Электросопротивление удельное 25
Энгела правила 224
Эффекты многоэлектронные 31
 d -электроны 5, 15, 81, 217, 221

Ю

Юм-Розери правило 219

Я

Ядерный магнитный резонанс 95

СОДЕРЖАНИЕ

От редактора русского перевода	5
Предисловие	7

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Теоретические модели переходных металлов и их сплавов Г. Брукс	9
Структура электронных зон и удельная теплоемкость металлов Ф. Хоар	37
Внутренние магнитные свойства переходных элементов и их сплавов Дж. Крэнгл	55
Магнитная электронная конфигурация в железе К. Шулл	71
Проблема переходных металлов. У. Юм-Розери	81

ХИМИЯ СПЛАВОВ

Химия сплавов переходных элементов. М. В. Невитт	97
Кристаллохимия боридов, карбидов, нитридов, алюминидов и силицидов переходных металлов. Г. Новотный	166
Термодинамическая устойчивость и природа связи в зависимости от электронной структуры и кристаллического строения. Л. Брюэр	211
Предметный указатель	227