

**КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ СО
СТРУКТУРОЙ A15**

С.А. Шалыгин, Н.О. Солоницина, И.А. Рахманова

Научный руководитель: профессор д.ф.-м.н. А.А. Клопотов, профессор д.т.н. Ю.С. Саркисов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр.Ленина,30, 634050

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г.Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: ir9039508837@yandex.ru

GEOMETRICAL FEATURES OF CRYSTALS IN A15 COMPOUNDS

S.A.Shalygin, N.O. Solonitsina, I.A. Rahmanova

Scientific Supervisor: Prof. Dr. A.A. Klopotov, Prof. Dr. Yu.S. Sarkisov

Tomsk Politechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str, 30, 634050

Tomsk State university of Architecture and Building, Solyanaya square, 634003 Tomsk

E-mail: ir9039508837@yandex.ru

***Abstract.** The paper deals with the search for general geometrical features of crystals in binary alloys having an A15 crystal structure of A_3B stoichiometric composition. The block diagrams are constructed for the size factor distribution in A15 crystal structures. The effect of the size factor on the stability of intermetallic compounds having an A15 crystal structure and the correlation between A15 crystal structure fields and the size factor are shown in this paper.*

В проблеме создания материалов с заданными функциональными свойствами центральное место занимают вопросы, связанные с природой образования и устойчивости структурно-фазовых состояний в многокомпонентных сплавах в зависимости от химического состава. При ответе на эти вопросы в современной металлофизике использованы самые разные подходы: квантовомеханические, основанные на расчёте зонных спектров металлических соединений, расчёты стабильности кристаллических структур из первых принципов с использованием методов псевдопотенциалов, методов функционала плотности и др.

В настоящее время окончательное решение этой задачи далеко до завершения. Поэтому для дальнейшего продвижения в этом направлении в металлофизике активно продолжают работы по экспериментальному определению, расчету, сбору и классификации структурных данных различных кристаллических как металлических, так и неметаллических соединений. Кристаллофизические и кристаллохимические подходы основаны на описании кристаллических структур и поиске общих закономерностей условий их стабильности в зависимости от элементного состава.

Механизмы образования и условия стабильности кристаллических структур зависят от соотношения и сочетания нескольких параметров атомов. К этим параметрам относится размерный фактор, который может быть выражен, как в соотношениях радиусов элементов R_B/R_A или $\delta=1 - R_B/R_A$ [1,2].

Условия образования различных кристаллических структур в зависимости от элементного состава исследуются давно. Массальский и Кинг [3] показали в многочисленных бинарных фазах системы CuZn существование отрицательного отклонения от аддитивного атомного объема. Позднее отрицательные отклонения от правила Зена обнаружены в сицилидах (6-16%) [4], в большинстве промежуточных фазах типа Ti_2Ni , Cr_3Si , $CuAl_2$, $MoSi_2$, $NaZn_{13}$ [2]. Для большинства упорядоченных фаз также наблюдали, отрицательное отклонение от правила Зена [5], и величина $\Delta\Omega = \Omega_i^{экс} - \Omega_i^{теор} < 0$ получила название «сверхструктурное сжатие». Существует взаимосвязь между величиной сверхструктурного сжатия и факторами Юм - Розери [4,5].

Одним из уникальных свойств, которыми обладают металлы и сплавы является явление электрической сверхпроводимости. Следует особо отметить, что сверхпроводимость обнаружена в сплавах, состоящих из несверхпроводящих компонентов. К ним принадлежит значительный класс интерметаллических соединений переходных металлов состава A_3B со структурой $A15$, которые проявляют сверхпроводящие свойства с высокими критическими параметрами. Из известных 79 бинарных соединений с $A15$ структурой порядка 60 обладают сверхпроводящими свойствами. Поэтому понятен повышенный интерес к сплавам со структурой $A15$.

Атомы сорта B занимают положение в узлах ОЦК решетки. Атомы A размещаются на гранях куба попарно, образуя три ортогональные линейные цепочки в направлениях $\langle 100 \rangle$. Атомы в парах обладают минимальным расстоянием равным половине длины элементарной ячейки.

Большинство этих соединений имеют узкие области гомогенности. Для ванадиевых фаз области гомогенности достигают значительной ширины (до 10...12 ат. %). Во многих системах наблюдается отклонение действительного состава фаз типа $A15$ от их идеального стехиометрического состава, как правило, в сторону B -компонента.

Роль размеров атомов при формировании сплавов со структурой $A15$ можно выявить при помощи анализа статистических диаграмм от размерного фактора R_B/R_A в бинарных сплавах состава A_3B . Здесь R_A – размер эффективных радиусов атомов сорта A , полученных из структурных данных для чистых металлов. R_B – радиусы атомов сорта B [6]. Из гистограммы структуры $A15$ от размерного фактора видно, что основная масса сплавов с данной структурой существует в области значений $R_B/R_A < 1$ (рис. 1а).

Вид гистограммы отражает полимодальный характер распределения сплавов со структурой $A15$ от размерного фактора. Первый основной максимум почти симметрично расположен относительно значения $R_B/R_A = 1$. Второй более слабый и более размытый максимум приходится на область $R_B/R_A > 1$. Судя по размерному фактору, сплавы со структурой $A15$ в основном устойчивы, когда размеры атомов основного компонента меньше размеров атомов неосновного компонента. Если этого не происходит, то это возможно связано с тем обстоятельством, что в этих сплавах начинают играть более важную роль другие факторы. Здесь уместно напомнить, что рассмотрение кристаллической структуры $A15$ здесь нами основано на представлении атомов жесткими сферами определенного радиуса. В действительности в этих сплавах происходит деформация атомов в кристаллической решетке более сложным образом. Так в [7] утверждается, что форма атомов, даже в чистых металлах, например, Be и Cd с ГПУ решеткой, может отклоняться от сферической под воздействием полей от соседних атомов и больше соответствовать по форме эллипсоиду вращения.

Из анализа гистограммы распределения структуры A15 от размерного фактора следует, что половина сплавов с A15 структурой образуются при условии $R_B/R_A < 1$ т.е. основной элемент имеет большие атомные радиусы. При этих условиях и отклонение атомных радиусов не должно превышать 10%. Вторая половина сплавов имеет противоположное соотношение между радиусами, т.е. $R_B/R_A > 1$. При этих условиях сплавы с A15 структурой могут существовать при значительном различии в атомных радиусах, и это различие может достигать величины порядка 30% (рис. 1а).

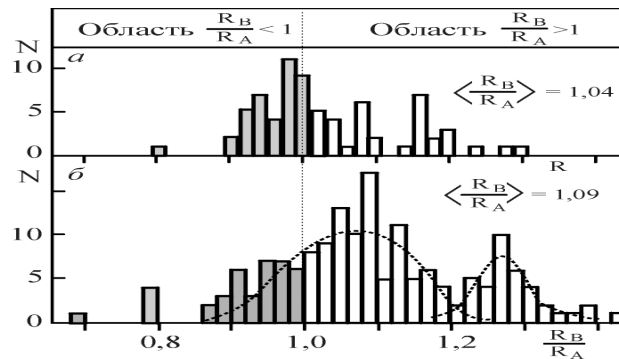


Рис. 1. Гистограммы сплавов со структурами A15 (а) и L12 (б) от размерного фактора

Гистограмма распределения сплавов структуры L12 для стехиометрических составов A3B имеет другой вид (рис. 1 б). Напомним, что у этой структуры в центре граней кубической элементарной ячейки находится только один атом сорта A. Для этой структуры, наоборот, основная масса сплавов с L12 структурой существует в области значений $R_B/R_A > 1$. Все это дополнительно отражает кристаллогеометрические особенности структуры A15 в сравнении с другими структурами. Ранее нами в [8] при изучении влияния размерного фактора на область существования фаз со структурой типа A15 было показано, что отклонение атомных радиусов $\pm 10\%$ является преимущественным. Таким образом, выявлена важная роль соотношения объемов различных полиморфных модификаций для оценки условий стабильности для сплавов с A15 структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лавес Ф. Кристаллическая структура и размеры атомов//Теория фаз в сплавах. М.: Металлургия. - 1961. СП 1-199.
2. Теория фаз в сплавах / Под ред. Уманского Я.С. – М.: Металлургиздат. 1961.-357с.
3. Массальский Т.В. Физическое металловедение-М.: Мир. 1968. С144-214.
4. ПирсонУ. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. - М.:Мир. -1977. - Ч.1. -420с.
5. Козлов Э.В., Дементьев В.М., Кормин.Н.М., Штерн Д.М. Структуры и стабильность упорядоченных фаз. - Томск: ТГУ. - 1994.- 247 с.
6. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. - М.: Наука. - 1989. – 247 с.
7. Титоров Д.Б. Формирование плоских и пространственных структур из сферических тел с взаимопроницающими оболочками//Кристаллография. 2001.- №1. - С.25-26
8. Кормин Н.М., Солоницина Н.О., Козлов Э.В. Кристаллохимические особенности фаз со структурой типа A15//Изв. ВУЗов. Физика. 1991. - №12. - С.85-88.