

УСПЕХИ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

**Д. М. СИВЕРТСЕН
М. Е. НИКОЛЬСОН**

Структура и свойства твёрдых растворов

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
МЕТАЛЛУРГИЯ
1964**

PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE VOLUME 9
(INCORPORATING PROGRESS IN METAL PHYSICS)

GENERAL EDITOR: BRUCE V. CHALMERS

**The Structure and Properties of
Solid Solutions**

by

J. M. SIVERTSEN and M. E. NICHOLSON

Department of Metallurgy, University of Minnesota, Minneapolis 14, Minnesota.

PERGAMON PRESS

NEW YORK OXFORD LONDON PARIS

УСПЕХИ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

т. 9

Д. М. СИВЕРТСЕН, М. Е. НИКОЛЬСОН

Структура и свойства твердых растворов

Перевод с английского В. Н. ГЕМИНОВА

Под редакцией В. А. АЛЕКСЕЕВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«МЕТАЛЛУРГИЯ»
Москва 1964

УДК 620.181

АННОТАЦИЯ

В книге рассматриваются теоретические основы строения и свойств твердых растворов, а также приведен обзор современных представлений о них.

Большое внимание уделено установлению причин, вызывающих отклонение свойств реальных твердых растворов от свойств идеальной модели.

Книга предназначена для научных работников, занимающихся исследованием и разработкой новых сплавов, инженеров металлургической и машиностроительной отраслей промышленности. Может быть полезна студентам вузов.

Предисловие

Развитие таких отраслей техники, как энергетика, авиация, ракетостроение, химия и др., требует создания новых материалов, в частности металлических сплавов, обладающих повышенными механическими, а в ряде случаев специальными физическими свойствами в условиях как обычных, так и высоких или особо низких температур.

В исторических решениях XXII съезда КПСС перед металлургией Советского Союза поставлены грандиозные задачи, которые могут быть решены только на основе высокоразвитой науки, так как пути эмпирических исканий и случайных находок в основном уже исчерпаны.

Однако наши знания свойств металлов и сплавов еще недостаточны для получения от металла максимума того, что он может дать — остаются еще большие резервы.

Для использования их необходимы глубокие и разносторонние знания свойств металлов и сплавов. Работы в этой области ведутся как у нас, так и за границей. Поэтому большой интерес для советского читателя представляет издание русских переводов книг из серии сборников «Успехи физики металлов».

Одной из последних работ этой серии является предлагаемый обзор Сивертсена и Никольсона, в котором изложены важные вопросы металлофизики, связывающие структуру и свойства сплавов с их электронным строением.

В настоящее время исследование механических и физических свойств металлов и сплавов и даже простое понимание соответствующей литературы невозможно без знания и использования идей теории несовершенств (обычно называемой, несколько суженно, теорией дислокаций). Вопрос о роли несовершенств кристаллической решетки уже давно перестал быть дискуссионным.

В последние годы в Советском Союзе изданы переводы целого ряда монографий и сборников по отдельным аспектам теории несовершенств. Данная книга явится дополнением к указанным изданиям и должна вызвать значительный интерес у читателей, занимающихся вопросами теории легирования и исследованием физических свойств сплавов.

Книга не является самостоятельным исследованием, а представляет достаточно полный обзор результатов экспериментальных исследований и теоретических положений (до 1959 и частично 1960 г.).

К сожалению, в обзор не включены результаты работ советских ученых.

Начиная изложение с краткого исторического обзора основ общей теории электронного строения твердых тел и анализа известных моделей твердых растворов, авторы основное внимание уделяют вопросам строения и свойств реальных твердых растворов как кристаллической системы, содержащей структурные и химические дефекты.

Значительное внимание уделено влиянию ближнего и дальнего порядка на свойства твердых растворов и энергетическим факторам.

Показана роль электронной структуры индивидуальных атомов и кристаллических тел в формировании твердых растворов как неидеальных систем и в их поведении при деформации. Отмечена недостаточность учета одних лишь упругих свойств решетки для понимания всех особенностей поведения твердых растворов. Подобный подход приближает нас, как это справедливо указывают авторы, к решению задачи теоретического предсказания свойств твердых растворов исходя из их состава, условий образования и известных свойств составляющих элементов.

Должны вызвать у читателя интерес разделы, посвященные изучению связи структуры с механическими и физическими свойствами твердых растворов и вопросам методики тонкого исследования этих средств.

Множество таблиц и фактических данных позволяет в ряде случаев рассматривать данную книгу как справочник по физическим свойствам и термохимии твердых растворов.

В. Н. ГЕМИНОВ

Введение

Хотя понятие о твердом растворе было предложено Маттисеном еще в 1860 г., но всеобщее признание оно приобрело лишь около 1900 г., когда Гиббс обосновал свое правило фаз. После того как были сформулированы основные положения теории твердых растворов, развитие ее шло очень медленно, пока для изучения строения металлов не были применены рентгеновы лучи. С этого времени теория твердых растворов стала быстро развиваться.

Десятилетие, предшествовавшее второй мировой войне, увенчалось рядом крупных достижений. Здесь прежде всего нужно отметить работы Юм-Розери, который изложил факторы, определяющие строение и свойства твердых растворов.

Другим крупным достижением можно считать введение представления об упорядочении твердых растворов и разработку соответствующей теории, предложенную Бете и другими авторами. Эмпирически установленные правила Юм-Розери предполагают, что факторами, определяющими строение металлов, являются их электронная структура и эффективные размеры атомов растворителя и растворенного вещества (примеси). В это же десятилетие на основании работ Мотта и Джонса, Вигнера и Зейтца, Слейтера и других авторов быстро развивалась электронная теория металлов. Приложение электронной теории металлов к образованию сплавов значительно продвинуло вперед за рассматриваемое десятилетие и теорию твердых растворов.

За последнее время в теории твердых растворов появилось много нового. Это явилось следствием развития металлофизики в двух направлениях. Большой шаг вперед сделала электронная теория металлов с введением новых представлений о строении реальных кристаллов как идеальной кристаллической решетки, так и содержащей сингулярности, или несовершенства.

Так как эти новые представления имеют особенно большое значение для правильного понимания свойств твердых растворов, мы сочли целесообразным дать обзор современного состояния теории металлических твердых растворов.

Задачей настоящего обзора является описание основных положений и современных направлений в развитии электронной теории твердого тела, которое привело бы к более полному пониманию свойств первичных твердых растворов. Начав изложение с краткого обзора важнейших физических основ теории твердых растворов, мы перейдем к обсуждению последних достижений в области этой теории и ее приложений. Заключительная часть обзора будет посвящена изложению современных взглядов на строение и свойства реальных твердых растворов, т. е. твердых растворов с нарушениями идеального строения. Одним из принципиальных моментов является сравнительная разница в свойствах реальных и идеальных твердых растворов.

1. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Электронную структуру первичных твердых растворов можно вывести из электронной структуры металлов-растворителей. Отсюда очевидна первостепенная необходимость иметь четкое представление об электронной структуре чистых металлов. В настоящей серии изданий помещены два прекрасных обзора по электронной теории металлов.

В т. 1 сб. «Успехи физики металлов» Рейнор охарактеризовал состояние теории сплавов к концу второй мировой войны. Особый интерес для нашего обзора представляют те разделы книги Рейнора, которые посвящены электронной теории сплавов и межатомным расстояниям в последних.

В т. 3 сб. «Успехи физики металлов» Мотт рассматривает те разделы электронной теории сплавов, которые непосредственно связаны с дефектами кристаллов. Наряду с этим отправные положения электронной теории металлов изложены в работах Юм-Розери [1] и Рейнора [2]. В нашем обзоре представляется необходимым обобщить некоторые основные положения электронной теории металлов.

В самом общем виде электронную теорию сплавов можно охарактеризовать, сказав, что сплав должен кристаллизоваться в такой решетке, число *низкоэнергетических* состояний которой достаточно для вмещения всех электронов кристалла. Для характеристики подобной электронной структуры в принципе необходимо знать следующее:

1. Интервал разрешенных значений энергии (ширину «полос»), в котором распределяются наружные, или *химические валентные электроны*. «Полосы» разрешенных энергий возникают благодаря взаимодействию между атомами при их размещении в кристаллической решетке. Подобное взаимодействие приводит к тому, что валентные электроны свободных атомов образуют в кристалле *полосу* энергетических состояний, разделенных разрывами или запрещенными уровнями энергии.

2. Закон распределения электронов в полосах по энергетическим уровням [плотность состояний, или кривая $N(E)$]. Это распределение характеризуется числом разрешенных энергетиче-

ских состояний, отнесенным к единице объема металла. Эффект наложения полос выражается по Рейнору [2] аддитивностью кривых $N(E)$ в области перекрытия (рис. 1).

3. Тип волновой функции, приписываемой электронам, особенно в случае сплавов, в которых электроны в полосе проводимости могут находиться либо в *связанном*, либо в свободном, или нелокализованном, состояниях.

4. Относительное число электронов с положительными или отрицательными спинами, что весьма важно в области ферромагнетизма.

5. Знак, числа и подвижности носителей электрического заряда, что очень важно для процессов переноса¹.

Дать исчерпывающее определение электронной структуры чистого металла просто невозможно. Однако использование некоторых упрощающих предпосылок позволяет достаточно точно охарактеризовать структуру чистых металлов. Рассматривая влияние примесного (solute) атома на электронную структуру чистого металла, можно составить определенное представление и об электронной структуре первичного твердого раствора.

Если теория твердых растворов адекватна, то она

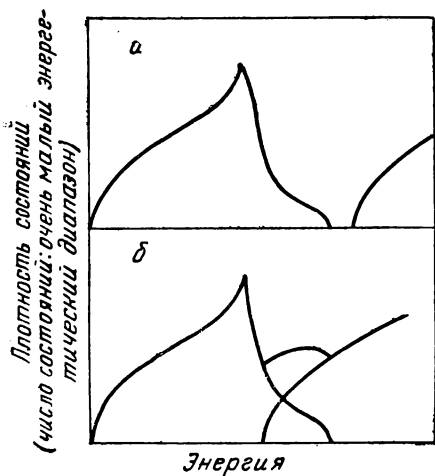


Рис. 1. Кривые плотности состояний $N(E)$ для средних энергетических полос. По данным Raynor. Progress in Metal Physics, v. 1:

a — без перекрытия полос; *b* — с перекрытием полос

должна объяснять особенности их структуры и свойства на основе сведений об электронной структуре. Некоторые свойства оценить по особенностям электронной структуры легче, чем другие, так как их можно увязать с той или иной структурной особенностью твердого раствора. Свойства твердых растворов целесообразно связывать с одним из следующих факторов: 1) с колебанием атомов около их среднего равновесного положения; 2) с числом валентных электронов; 3) с числом электронов ядра; 4) с несовершенствами решетки.

Если ту или иную характеристику связывать более чем с

¹ Важной характеристикой, определяемой электронной структурой, является самый верхний, заполненный при 0°K энергетический уровень (так называемый уровень Ферми). Важность этой величины определяется тем, что она равна свободной энергии Гиббса, отнесенной к числу электронов.

одной из перечисленных особенностей твердых растворов, то возникают значительные трудности. В настоящем обзоре упор делается главным образом на свойства, которые связаны с валентными электронами и с дефектами решетки.

Образование твердых растворов

Для теории твердых растворов первостепенную важность имеет вопрос о том, что происходит при добавлении примесного атома к атомам растворителя. С энергетической точки зрения добавка примесного атома сопровождается изменением электронной энергии твердого тела на величину ΔE . Если энергия ионизации примесного атома больше, чем у атома растворителя, то ионное ядро примесного атома должно притягивать валентный электрон сильнее, чем атом растворителя. Это приводит к накоплению заряда на примесном ионе за счет заряда, распределенного в остальной части решетки. Такие «смещения» заряда могут привести либо к «поляризации» полосы проводимости вокруг примесного атома, либо к локализации некоторых валентных электронов в «связанных состояниях». Иная картина возникает тогда, когда энергия ионизации атомов растворителя больше энергии ионизации примесных атомов. В обоих случаях непосредственным следствием внедрения чужеродного атома в решетку растворителя явится «сглаживание» потенциального поля вследствие смещения заряда валентных электронов.

С учетом такого накопления заряда можно принять, что на изменение энергии ΔE , обусловленное наличием примесного атома, влияют следующие факторы.

1. *Ионное притяжение.* Примесный атом и ближайшие соседние атомы растворителя могут приобрести заряды противоположного знака и создать член ионного взаимодействия в когезии. Подобные члены ионного взаимодействия благоприятствуют упорядочению, например в случае сплавов золото—медь, но играют меньшую роль в случае больших межатомных расстояний, например в системе серебро—золото. Чем больше сила электрохимического взаимодействия между примесными атомами и атомами растворителя, тем больше вклад за счет ионного взаимодействия.

2. *Ионное отталкивание.* Взаимное электростатическое отталкивание соседних атомов растворителя около примесного атома приводит к положительному изменению энергии на величину ΔE . Наряду с этим вандерваальсовы силы притягивают эти атомы друг к другу, но их действием здесь можно пренебречь.

3. *Энергия за счет собственно кулоновских сил.* Энергия за счет собственно кулоновского взаимодействия валентных электронов изменяется из-за перераспределения заряда, обусловленного наличием полей ионов примесных атомов.

4. *Изменение средней энергии электронов проводимости $E_0 + E_\phi$ **. Подобное увеличение или уменьшение энергии возможно в зависимости от ионных полей примеси и средней плотности валентных электронов в твердом теле.

5. *Классическая упругая энергия деформации*. Упругая энергия возникает тогда, когда величина вводимого в решетку примесного атома отлична от величины атомов растворителя (ради удобства упругая энергия рассматривается несколько ниже).

Во всех перечисленных выше электронных явлениях эффекты во втором и третьем случаях противодействуют первому эффекту так, что большая часть изменения величины ΔE обусловлена изменением $E_0 + E_\phi$. Надо полагать, что величина ΔE должна иметь противоположные знаки на разных концах диаграммы состояния соответственно относительным значениям энергии ионизации примесных атомов и атомов растворителя. Однако это не следует рассматривать как совершенно общий случай, ибо, как недавно было показано, энергия растворения *может* давать отрицательный электронный вклад на обоих краях диаграммы состояния.

Изменение энергии ΔE определяется изменением состояний электронной энергии, вызываемым примесными атомами. Как уже отмечалось в предыдущем абзаце, распределение заряда в решетке изменяется в окрестности места, занимаемого примесным атомом в ней. Плотность заряда и, следовательно, электростатическое поле в кристалле утрачивают в данном случае строгую периодичность. Примесный ион создает возмущающее поле $V_{\text{возм}}$, которое стремится изменить характер движения и энергию валентных электронов. Слейтер и Костер [3], развивая метод Ванье [4], подходили к этой задаче, считая, что электростатический потенциал в кристалле периодичен, *если не считать* нарушений, вызываемых локальными непериодическими силами. Им удалось показать, что решение этой задачи можно выразить через исходные функции неискаженной периодической решетки. Полученный ими наиболее интересный общий результат сводится к определению влияния возмущающего потенциала $V_{\text{возм}}$, локализованного в центре атома, на строение разрешенных энергетических полос. Как они установили, если величина $V_{\text{возм}}$ меньше определенного значения, то значения энергии распределены приблизительно так же, как и в совершенной решетке растворителя. Если же $V_{\text{возм}}$ больше этой критической величины, то один из энергетических уровней образует дискретное состояние (называемое связанным состоянием) посредством выделения из энергетической полосы. Это дискретное состояние отделяется снизу или сверху полосы в зависимости

* E_0 — энергия состояния внизу полосы проводимости, т. е. в состоянии $K = 0$; E_ϕ — «средняя энергия Ферми», или средняя кинетическая энергия электронов проводимости.

от знака $V_{\text{возм}}$, т. е. в зависимости от наличия сил отталкивания или притяжения. Как следствие отсюда, дискретные состояния локализируются у примесных атомов. О наличии таких дискретных состояний можно судить по их влиянию на физические свойства твердого раствора. На рис. 2 иллюстрируются различные возможности влияния возмущающего поля примесных атомов на кривую $N(E)$.

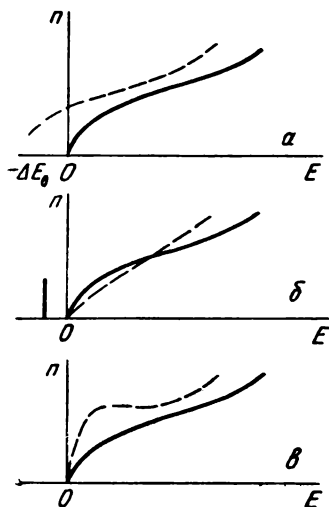


Рис. 2. Структура полос чистого растворителя (сплошная линия) и сплава (штриховая линия):

a — жесткая полоса; b и v — возможные реальные структуры для разбавленных твердых растворов при наличии и отсутствии энергетических состояний между разрешенными энергетическими полосами чистого растворителя [53]

Вышеизложенное позволяет сделать ряд важных выводов. Беспорядочное распределение примесных атомов в том случае, если заряд их ядра отличается от заряда атома растворителя лишь на одну-две единицы, сравнительно мало сказывается на положении энергетических уровней, вызывая в крайнем случае

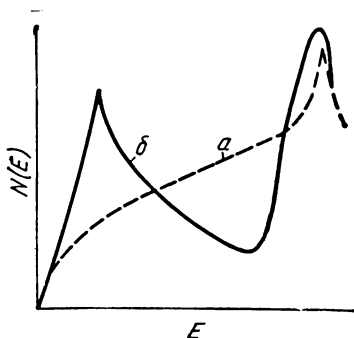


Рис. 3. Схематические кривые зависимости $N(E)$ — E . По данным J. Nicholas, Proc. Phys. Soc. 1953, A66, p. 201:

a — неупорядоченная структура;
 b — упорядоченная структура

лишь их небольшое смещение. Волновые функции изменяются таким образом, чтобы нейтрализовать заряд примесных атомов. В случае же большей разницы зарядов этих ядер из энергетической полосы сверху или снизу выделяются дискретные состояния. Если примесные атомы распределяются периодически (т. е. существует сверхструктура), то всякая энергетическая полоса расщепляется на зоны Бриллюэна, предельные положения которых наблюдаются¹ по брэгговским отражениям от сверхструктуры (рис. 3). Признаки описанного качественного эффекта можно обнаружить по его влиянию на свойства твердого раствора.

¹ Nicholas J., Proc. Phys. Soc., A66, 201 (1953).

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Успех любой физической модели твердого раствора зависит от того, сколь хорошо ее предсказания относительно свойств и структуры согласуются с экспериментальными наблюдениями. Результаты экспериментальных наблюдений свидетельствуют о существовании таких определенных физических факторов, сильно сказывающихся на строении твердого раствора и его свойствах, которые важны в любой теории. Эти факторы, эмпирически определенные Юм-Розери, таковы:

- 1) концентрация валентных электронов и относительная валентность растворителя и примеси;
- 2) относительная величина атомов растворителя и примеси;
- 3) различие электрохимических свойств растворителя и примеси.

Первый фактор проявляется в виде таких эффектов валентности, как зависимость некоторых фазовых границ от среднего числа электронов, приходящегося на один узел решетки, и зависимость знака кривизны кривой ΔH^M в функции состава от относительной валентности. Вторым фактор (размерный) проявляется из-за разницы величины атомов растворителя по отношению к величине атомов примеси в упругом искажении решетки растворителя примесными атомами. Третий фактор отражает ионное взаимодействие между атомами растворителя и примеси с учетом возможной взаимной поляризации внутренних электронных оболочек вандерваальсового типа; подобное взаимодействие благоприятствует образованию твердых растворов. Обычно эти факторы рассматривают отдельно, что дает хорошее приближение в том случае, когда относительное влияние других факторов достаточно мало. Ниже мы пытаемся выявить сущность и оценить пригодность последних расчетов величины энергии растворения применительно к некоторым системам. Влияние различных факторов по Юм-Розери рассматривается отдельно.

Как правило, при растворении малых добавок металла B в металле A образующийся твердый раствор имеет такое же кристаллическое строение, как и металл A . В этом случае твердый раствор образуется посредством замещения в исходной решетке

атомов A атомами B . Энергия растворения Q_B атома B в растворителе A связана с изменением электронной энергии ΔE зависимостью следующего вида:

$$Q_B = \Delta E + (E_B - E_A), \quad (1)$$

где E_A и E_B — средние значения энергии, отнесенные соответственно к атому A и атому B . При подобной трактовке мы сохраняем для твердого раствора такое же описание зон, каким мы пользовались для чистого металла A . Строение зон должно изменяться лишь в тех случаях, когда электронная концентрация e/A , зависящая от содержания примесных атомов B , настолько повышает электронную энергию, что запас энергии уменьшается за счет изменения кристаллической структуры.

Модель Фриделя. Исходным положением в теории твердых растворов является определение вида функциональной зависимости $V_{\text{возм}}$. Недавно Фридель [5] предложил модель твердого раствора, довольно успешно объясняющую ряд его свойств на основе учета его валентных факторов. Он предположил, что возмущающее поле $V_{\text{возм}}$, создаваемое в газе валентных электронов положительным зарядом Z , можно рассчитать путем решения уравнения Пуассона с учетом предположений Ферми—Томаса¹. В этом случае заряд Z представляет собой разность химических валентностей атомов растворителя и примеси. Вопрос о том, как Фридель учитывает эффект, создаваемый разной величиной атомов растворителя и примеси, рассмотрен отдельно несколько ниже. Фридель рассматривает химические факторы лишь в свете циклического процесса, понятие о котором дается в конце настоящего подраздела.

Фридель рассматривал сплавы меди, серебра и золота с многовалентными элементами, беря нормальные химические валентности во всех случаях, кроме переходных элементов. В последнем случае Фридель, считая никель, палладий и платину обладающими нулевой валентностью, брал для кобальта, родия и иридия валентность -1 , для железа, рутения и осмия — валентность -2 и т. д. По этой схеме для никеля, растворенного в меди, $Z = -1$, для цинка, растворенного в меди, $Z = +1$, а для меди, растворенной в цинке, $Z = -1$. Аналогично для раствора индия в меди $Z = +2$, а для раствора меди в индии $Z = -2$; значения Z для других элементов находят подобным же образом.

Фридель рассматривал сплавы в области как разбавленных, так и насыщенных растворов. В случае разбавленных растворов предполагается отсутствие взаимодействия между самими примесными атомами, так что сплав считается состоящим из матри-

¹ Ознакомиться с приближением Ферми—Томаса можно по книге Mott N. F., Sneddon I., *Wave Mechanics and Application*. Oxford Univ. Press., 1950. Применительно к примесям в металлах эта модель прекрасно изложена в статье Lee P., March N., *Phil Mag.*, 2, Ser. 8, p. 1226. (1957).

цы растворителя с хаотично распределенными в ней независимыми центрами возмущения. На этой основе он выводит следующее уравнение:

$$V_{\text{возм}} = \frac{Z}{r} e^{-qr} \text{ и } q^2 = 4\pi N_0(E_{\text{макс}}), \quad (2)$$

где $N_0(E_{\text{макс}})$ — плотность состояний на поверхности Ферми;
 r — расстояние от примесного атома по радиусу;

q — мера радиуса экранирования ($q^{-1} \approx 1 \text{ \AA}$).

Используя это выражение для $V_{\text{возм}}$, Фридель показал, что вся полоса проводимости смещается жестко, благодаря чему смещения уровня Ферми в масштабе абсолютной энергии не наблюдается, т. е. $\delta E_{\text{макс}} = 0$. Величина смещения всей полосы определяется выражением

$$\delta E_0 = \frac{1}{\text{объем}} \int V_{\text{возм}} d(\text{объем}), \quad (3)$$

которое дает усредненную по объему величину $V_{\text{возм}}$. Величина δE_0 у нижнего края полосы дает положительную или отрицательную добавку к величине Q_B (см. рис. 2).

Приведенный результат и есть модель «жесткой полосы» Джонса [6]. Джонс разработал эту модель для теоретического обоснования правил Юм-Розери. При рассмотрении пределов растворимости α/β в сплавах на основе меди, серебра и золота Джонс предположил, что все валентные электроны переходят в полосу проводимости и что в обеих фазах сохраняются неизменными все энергии, кроме $E_{\text{макс}}$. Это значит, что уровень, до которого энергетические полосы заполнены в обеих структурах, по сути дела и определяет относительную величину свободной энергии этих фаз. На рис. 4 для этих двух структур воспроизводятся кривые $N(E)$ по Рейнору, а на рис. 5 — разность энергий α -фазы (г. ц. к.) и β -фазы (о. ц. к.) дана в функции электронной концентрации e/A , т. е. величины отношения числа валентных электронов к числу атомов¹. Отсюда следует, что фаза, в которой $N(E)$ заполнена до более низкого уровня $E_{\text{макс}}$, и должна быть более стабильной. Если $e/A = 1,4$, то кривая свободной энергии α -фазы имеет такой же наклон, что и кривая для β -фазы; таким образом, этот наклон характеризует предел растворимости α -фазы. В статье Рейнора в т. 1 настоящей серии указаны пределы α -растворимости в зависимости от электронной концентрации e/A для сплавов на основе меди, серебра и золота. Хотя данная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными, она все же не учитывает фактического искажения периодичности решетки, создаваемого полями ионов примеси, и взаимодействия электронов между собой.

¹ Jones H., Proc. Phys. Soc., 49, 250 (1937).

Модель Фриделя, по-видимому, согласуется с моделью «жесткой полосы» Джонса для таких сплавов, как серебро — кадмий и медь — цинк, при малых концентрациях (вследствие достаточной малости величины $V_{\text{возм}}$). Это приводит к тому, что экранирующий заряд поступает из полосы проводимости равномерно и, следовательно, связанные состояния отсутствуют. Экспериментальные данные, по-видимому, подтверждают подобную трактовку. В случае меди добавка примеси с нечетным зарядом Z (цинк) должна приводить при возникновении связанных состояний либо к усилению парамагнетизма, либо к ослаблению диамагнетизма сплава. Это следует из антисимметрии электронных состояний. В действительности же наблюдается обратный результат: добавка цинка к меди усиливает диамагнетизм сплава [7]. Это свидетель-

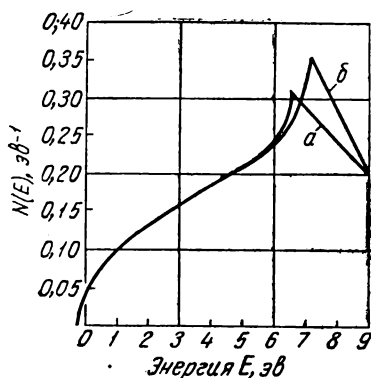


Рис. 4. Кривые зависимости числа состояний, приходящихся на единицу ширины энергетической полосы, от величины энергии. По данным Raupor и Jones H. Proc. Phys. Soc. 49, 1937, 250:

а — для гранецентрированной кубической решетки; б — для объемноцентрированной кубической решетки



Рис. 5. Разность энергии Ферми для гранецентрированной и объемноцентрированной кубических решеток в зависимости от электронной концентрации. По данным Jones H. Proc. Phys. Soc. 49, 1937, 250

ствует о том, что в данном сплаве *связанных состояний* не возникает. С другой стороны, добавки магния к меди и свинца к серебру [8] должны весьма значительно искажать решетки меди и серебра с вероятным образованием связанных состояний. То, что это действительно так и есть, можно заключить из известного факта усиления парамагнетизма указанных сплавов с ростом содержания примеси.

Фридель так истолковывает эффект «связанных состояний» применительно к правилам Юм-Розери: когда образуются *связанные состояния*, энергетические уровни выделяются из нижней части полосы проводимости, а верхний край полосы смещается вниз к уровню Ферми, т. е. состояния уходят из полосы. Однако связанные состояния могут поступать в полосу проводимости из полосы, расположенной выше нее. Таким образом, уходящие из

полосы состояния могут сразу же компенсироваться. Фридель предполагает, что новые состояния поступают столь скоро, что правила Юм-Розери остаются в силе.

В случае конечной концентрации примесных атомов их взаимодействие учитывалось при определении радиуса R_0 сферы влияния примесных атомов по способу самосогласования. Оказалось, что величина R_0 для металлов в большинстве случаев меньше 5 межатомных расстояний.

Таблица 1

Типичные значения R_0 и c_0 [5]

	Cu	Al	Tl	Fe	Ni
q	1,13	1,4	1,0	3,2	4,75
R_0/r_s	3,3	2,4	2,8	1,2	0,8
$c_0, \%$	3,0	7,5	4,5	60	100

Примечание. R_0 — радиус сферы полного экранирования при полном отсутствии взаимодействия примесных атомов между собой; r_s — радиус сферы атома; c_0 — концентрация, при которой начинается заметное взаимодействие примесных атомов между собой.

В табл. 1 приведены данные Фриделя для меди, алюминия, таллия и никеля.

Надо отметить, что для таких переходных металлов, как железо и никель, величина R_0 меньше одного межатомного расстояния. Это значит, что сила взаимодействия примесных атомов железа или никеля весьма слаба даже при больших концентрациях, делая теплоту растворения малой величиной. В общем случае примесные атомы начинают взаимодействовать между собой при концентрациях в несколько процентов. Тогда взаимодействие примесных атомов уже должно сказаться на величине теплоты растворения Q_B , зависящей от концентрации примесных атомов. С ее ростом и уровень Ферми должен смещаться вверх по энергетической шкале.

При конечных значениях концентрации становится заметной и величина $\delta E_{\text{макс}}$, создающая теперь вклад в энергию растворения. Влияние роста величины $E_{\text{макс}}$ с повышением концентрации на Q_B приближенно характеризуется следующим выражением:

$$\delta Q_B = \frac{2(p + Zc) Zq'^3 R^2}{3c(q'R - 1) \exp(q'R)} \quad (4)$$

и

$$q' = \frac{1}{[1 - 3\mu/(2\pi k_{\text{макс}})]^{1/2}}$$

где p — число электронов проводимости, приходящееся на каждый атом в кристалле;

μ — эффективная масса электронов;
 q' — постоянная экранирования q с поправкой на обмен.
 Поскольку

$$Q_B = (1/N) \{d(\Delta H/dc)\},$$

δQ_B представляет собой для твердого раствора кривизну кривой зависимости ΔH от концентрации c . Если пренебречь эффектом поляризации и рассматривать только разность валентностей Z , то для $Z < 0$ примесные атомы должны проявлять тенденцию к образованию комплексов, а условие $Z > 0$ благоприятствует соседству разнородных атомов, создавая тенденцию к возникновению ближнего порядка. Это следует из того факта, что кривизна кривой зависимости ΔH от концентрации c имеет тот же знак, что и Z [5]. Экспериментальные данные для сплавов алюминий — медь [9], алюминий — серебро [10], алюминий — цинк [11] и алюминий — магний ($Z < 0$) [12] согласуются с этим теоретическим выводом. Для случая $Z > 0$, т. е. для таких сплавов, как сплавы алюминий — олово [13] и магний — свинец [12], тенденции к образованию комплексов атомов не наблюдается. Сплавы золото — никель и медь — платина [13, 14] являются исключением из этого правила, что можно объяснить влиянием размерного фактора. Расчеты величины δQ_B для систем медь — цинк и алюминий — цинк [5] дают правильный знак, но хорошее соответствие теории эксперименту, даже если ввести поправку на размерный фактор, получается только для системы медь — цинк (рис. 6).

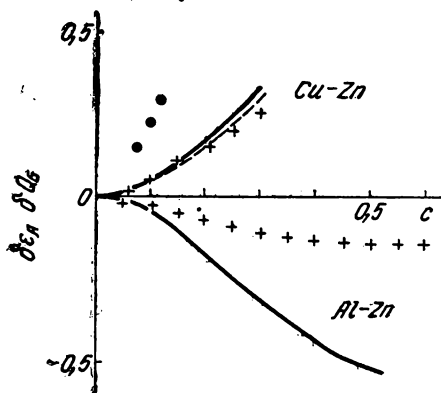


Рис. 6. Зависимость величины атомной энергии растворения от концентрации для сплавов систем Cu—Zn и Al—Zn:

— — — — — теоретические результаты;
 — — — — — учтен размерный фактор;
 + + + + экспериментальные точки;
 • • • • смещение края полосы оптического поглощения в системе Cu — Zn [5]

Фриделю не удалось определить абсолютные значения теплоты растворения для разбавленных твердых растворов по рассмотренной методике. Но, воспользовавшись представлением о циклическом процессе, ранее предложенным Моттом (см. т. 8 настоящей серии), он достиг приближенного соответствия эксперименту.

Для твердых растворов замещения типа А — В, обладающих по p электронов проводимости на атом растворителя А, энергию

растворения атомов B определяют с помощью следующей последовательности:

- 1) испарение атома B и его p -кратная ионизация;
- 2) замещение иона B^{p+} ионом A^{p+} ;
- 3) рекомбинация иона A^{p+} с p свободными электронами и возвращение атома A обратно в решетку металла A .

Тогда энергия растворения при таком цикле определяется равенством

$$Q_B = E_B - E_A + I_B - I_A + \varepsilon, \quad (5)$$

где ε — среднее удельное изменение энергии электрона проводимости при легировании.

Фридель пренебрег членом ε , но внес небольшую поправку, чтобы скомпенсировать размерный фактор. E_A и E_B — энергии когезии, а I_A и I_B соответственно потенциалы ионизации атомов A и B . Результаты расчетов, проведенных Фриделем на основе этого метода, хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. табл. 2).

Таблица 2

Атомная энергия растворения для двойных сплавов (систем $A - B$) [5]

Система	Q_B , эв	Экспериментальные данные, эв	Система	Q_B , эв	Экспериментальные данные, эв
Cu — Zn	—0,4	—0,35	Ag — Sn	+0,5	—0,25
Ag — Cd	—0,3	—0,33	Ag — Sb	+0,6	—0,02
Ag — In	—1,9	—0,45	Au — Hg	—1,5	—0,56

Модель Генри. Более поздние расчеты величин Q_B и ΔH , сделанные Генри [15], исходят из модели «свободного электрона в ящике» по Зоммерфельду. Это приближение является видоизменением точного самосогласующегося расчета, сделанного Хуан Кунем в 1948 г. $V_{\text{возм}}$ задается в виде потенциала прямоугольной формы с глубиной, равной разности потенциалов Зоммерфельда $V_A^0 - V_B^0$ для двух металлов A и B . Эта модель применима, строго говоря, лишь к случаю взаимного растворения одновалентных металлов. Поправки второго порядка для возмущенных уровней энергии были рассчитаны с учетом смещения заряда вокруг примесных атомов для достижения самосогласования. Накопление заряда было рассчитано по методу Леннарда — Джонса. Значения энергии растворения второго порядка для раствора золота в серебре с поправкой на самосогласование и в предположении отсутствия изменений объема сплава составляют около —0,1 эв/атом, что дает величину правильного порядка. Общее уравнение для разбавленных растворов имеет вид:

$$\frac{1}{N} \frac{d(\Delta H)}{dc} = Q_B = \frac{(V_{\text{возм}} + q\varphi)^2}{W}, \quad (6)$$

где q — накопленный у примесного атома заряд;
 ϕ — средняя величина потенциала на единицу заряда на поверхности растворенного иона;
 W — среднее значение электронной энергии растворителя.

Экранирующий заряд поступает равномерно из решетки и стремится сгладить потенциал вокруг примесного атома. Случай конечной концентрации Генри не рассматривал.

Для приложения этой модели к системам, образуемым смешением одновалентного и многовалентного металла, т. е. для случая $Z = \pm 1$ или ± 2 , Генри ввел предположение о том, что Z «избыточных» электронов многовалентного примесного атома находятся в *связанных состояниях* и что существенным образом изменяется энергия лишь одного электрона, который замещает электрон атома растворителя. В случае многовалентного растворителя Генри идет тем же путем, что и в случае одновалентного растворителя. Тогда, предполагая, что атомы имеют одинаковые размеры, он получает выражение для Q_A или Q_B в таком же виде, что и в приведенном выше уравнении (6). В конечном итоге он проводит расчеты теплоты растворения для систем, в которых одновалентные металлы растворены соответственно в одновалентных и многовалентных металлах. Эта теплота имеет отрицательную величину на обоих концах диапазона состава. Приводимые Клеппа данные по теплоте смещения многовалентных металлов с медью, серебром и золотом, видимо, с этим расчетом не согласуются.

Модель Варли. Несколько иной путь при рассмотрении электронной структуры твердых растворов избрал Варли [16]; он предполагает, что электроны металлов A и B расположены на энергетических уровнях двух различных серий, которые при образовании сплава налагаются друг на друга. Это дает однополосную структуру с неоднородной плотностью. Электроны в твердом растворе переходят из полосы с более высоким уровнем Ферми в полосу с более низким уровнем Ферми. По мере заполнения свободных уровней нижней полосы происходит понижение энергии сплава по сравнению с совокупной энергией двух компонентов и, следовательно, в этом случае создается вклад только в отрицательную составляющую теплоты смещения. Это, естественно, не согласуется с экспериментальными данными. Кроме того, накопление зарядов, происходящее в рассматриваемом процессе, должно давать такие значения энергии упорядочения, которые намного превышают их действительную величину. С другой стороны, Мотт [17] показал, что учет действия экранирующих зарядов по методу Томаса — Ферми дает для бета-латуни величины правильного порядка.

Термохимические расчеты для твердых растворов. Рассмотрев теорию твердых растворов преимущественно с точки зрения электронного строения, мы должны теперь остановиться на во-

просе о соответствии расчетных данных результатам термохимического измерения. Это сопоставление мы ограничим работами Ориани и Клеппа, которым принадлежат самые систематические термохимические исследования сплавов.

Большинство последних работ Клеппа [18] посвящено определению теплоты смещения при легировании меди [19], серебра [20] и золота [21] кадмием, индием, оловом и сурьмой, а также таллием, свинцом и висмутом [22]. Чтобы выявить отдельно влияние размерного фактора, химического сродства и валентности, интегральные термодинамические функции избытка энергии удобнее разлагать в ряд по степеням молярной доли примеси x_2 . Следуя данным Клеппа [18], можно записать, что

$$\Delta F^{xs} = \Delta F^M - F_{id}^M = Ax_2 + Bx_2^2 + \dots, \quad (7)$$

где зависящие от температуры величины A и B можно записать следующим образом:

$$A = a - \alpha T$$

и

$$B = b - \beta T.$$

Здесь a , b — избыточные значения теплоты, а α и β — энтропийные «постоянные» для температуры T . Для разбавленных растворов a равно парциальной молярной теплоте растворения примеси, а $2b$ представляет собой предельную кривизну кривой ΔH^M . Величина a зависит, а величина b не зависит от выбора исходного состояния, по отношению к которому проводится сопоставление. Согласно квазихимической теории, при $a < 0$ примесные атомы отталкивают друг друга, способствуя упорядочению раствора. При $a > 0$ они взаимно притягиваются, способствуя образованию скоплений атомов. Кроме того, квазихимическое приближение требует, чтобы $-b \approx a$.

Чтобы сопоставить данные теоретических выкладок с экспериментальными результатами, необходимо отделить влияние валентности от эффектов размерного фактора и химического сродства. Разность атомных размеров дает положительные значения a и отрицательные значения b . При сильном химическом взаимодействии значения a должны быть отрицательными, а величина b (положительная, отрицательная или нулевая) будет зависеть от силы взаимодействия. Следовательно, для уменьшения влияния размерного фактора экспериментальные определения нужно проводить при повышенных температурах около или несколько выше температуры плавления сплава. Для таких систем, как сплавы золота или серебра с кадмием, индием, оловом или сурьмой, размерный фактор должен при всех условиях проявляться сравнительно слабо. С другой стороны, чтобы получить представление о силе химического взаимодействия, надо

рассмотреть максимальные значения $-\Delta H^M$ для всего интервала составов, как это делал Клеппа (рис. 7).

Одно из важнейших проявлений валентности предсказал Фридель. Как он установил, если разностью атомных размеров и различием электрохимических характеристик можно пренебречь, то предельная кривизна кривой зависимости ΔH^M от c определяется разностью валентностей примеси и растворителя.

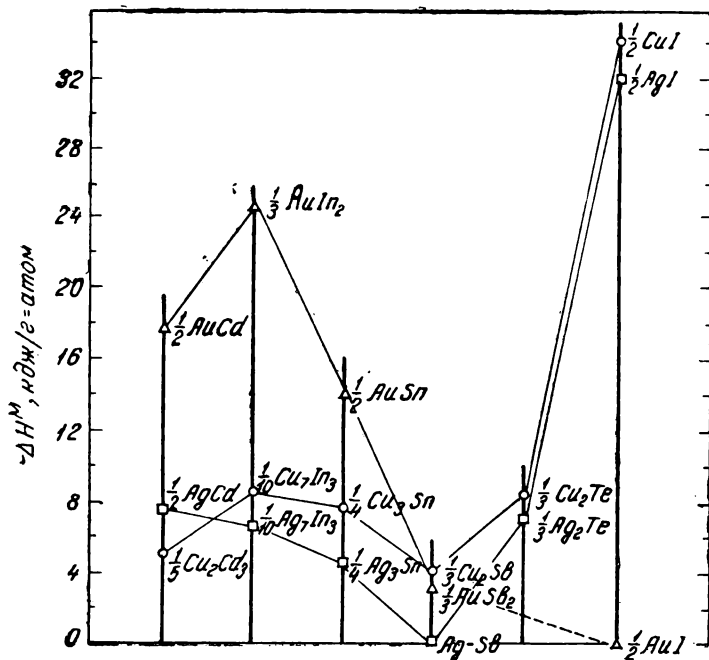


Рис. 7. Предельные значения теплот образования твердых «соединений» Au, Cu и Ag с Cd, In, Sn, Sb, Te, I в твердом состоянии [18]

Следовательно, как уже отмечалось [см. уравнение (4)], атомы примеси с $Z < 0$ дают отрицательную кривизну, а атомы с $Z > 0$ — положительную.

Данные Клеппа (рис. 8—10) для сплавов золота и серебра с индием, кадмием, оловом и сурьмой (за исключением сплавов золото — олово) можно рассматривать как подтверждающие предсказание Фриделя относительно кривизны графика зависимости ΔH^M от c . Расчеты кривизны на основе теории Фриделя согласуются в пределах погрешности опыта с непосредственно найденными значениями b . Уместно отметить и то, что значения b для системы серебро — индий приблизительно вдвое превышают соответствующие значения для системы кадмий — сурьма.

ребро. Этот результат опять-таки согласуется с предсказаниями Фриделя. Последний сам вычислил значения постоянной экранирования q' , пользуясь соответствующими значениями $V_{\text{возм}}$, и сравнил результаты своих выкладок со значениями q' , определенными посредством подстановки экспериментальных данных Клеппа для кривой зависимости ΔH^M от c в выведенную им

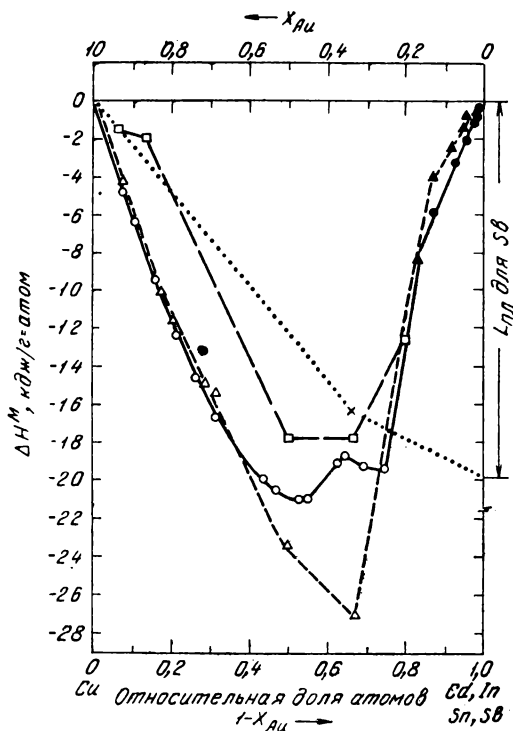


Рис. 8. Сводный график теплот образования сплавов Au с Cd, In, Sn, Sb при взаимодействии твердого золота с легирующими добавками в жидком состоянии [21]. Условные обозначения:
—○—●— Au—Cd; —Δ—▲— Au—In;
—□— Au—Sn; ···×··· Au—Sb

формулу кривизны. Результаты, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о вполне удовлетворительном соответствии расчетных данных экспериментальным результатам. Данные, сообщаемые для сплавов меди с кадмием, индием, оловом и сурьмой, свидетельствуют об отсутствии влияния валентности (вследствие слабой растворимости этих элементов в меди и большой разницы атомных радиусов, приводящей к заметному положитель-

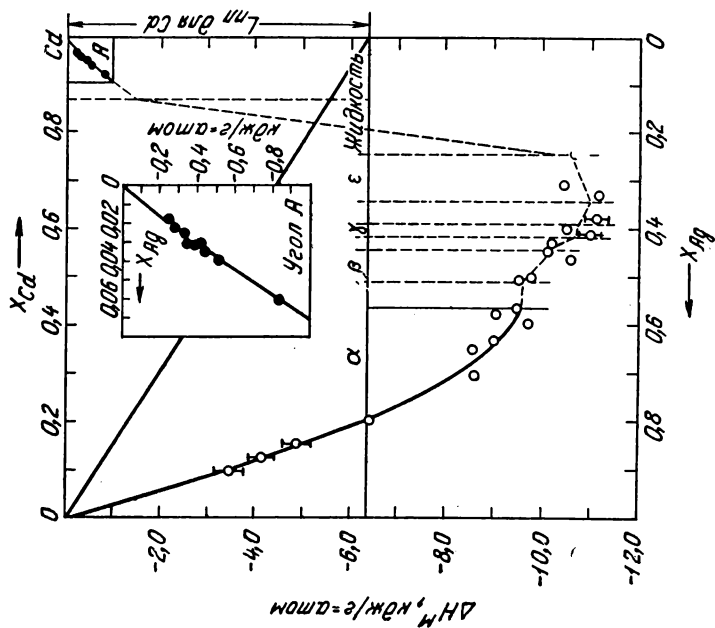


Рис. 10. Молярные теплоты образования твердых и жидких сплавов серебра с кадмием при 450°С [20]

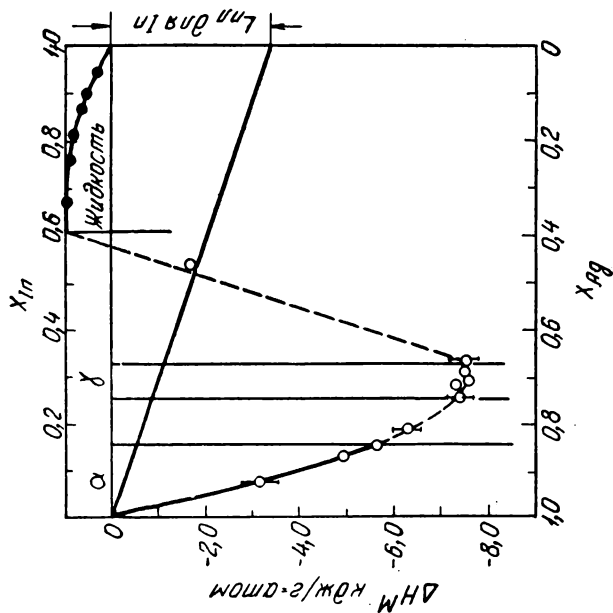


Рис. 9. Молярные теплоты образования твердых и жидких сплавов серебра с индием при 450°С [20]

Таблица 3

Сравнение экспериментальных и теоретических постоянных экранирования [5]

Система	q	q'	$q_{\text{эксп}}$	Система	q	q'	$q_{\text{эксп}}$
Cu — Zn	0,96	1,64	1,65	In — Ag	1,02	1,59	1,75
Ag — Cd	0,90	1,78	1,80	Sn — Ag	1,05	1,57	1,70
Al — Zn	1,09	1,55	1,75				

ному вкладу в a). Наконец, Клеппа отмечает, что правило «относительной валентности» Юм-Розери справедливо для сплавов серебра с кадмием, индием, оловом, но не соблюдается для сплавов золота с кадмием, индием и оловом. Система серебро — сурьма также выпадает из схемы Юм-Розери, так как у нее две предельные теплоты растворения и две предельные растворимости имеют сравнимые значения. Далее Клеппа приводит термохимические данные, полученные для систем, образуемых медью, серебром и золотом в твердом состоянии с таллием, висмутом и свинцом в жидком виде. Хотя приложимость теории Фриделя к этим системам менее очевидна, кривые теплот смешения имеют отрицательную кривизну, если не считать растворов золота в свинце (табл. 4).

Таблица 4

Теплоты смешения (кдж) при 450° С для жидких растворов меди, серебра и золота в легкоплавких металлах [18]

Система	Cd	In	Sn	Tl	Pb	Bi
Cu a	—12	0	—1	34	28	19
v	—5 до —10	—10 до —20	—13,7			
— v/a			—14			
Ag a	—24	—4	4	15	13	13
v	0	—11,7	—13,3	—30	—26	—25
— v/a	0	—3	3,5	2	2	2
Au a	—61	—46	—33	—2	—8	2
v	0	0	8,4	—0,7	8,6	—5,3
— v/a	0	0	0,25	—0,3	1	2,7

Примечание. Все данные относятся к переохлажденным жидким легирующим добавкам.

Рассматривая приложимость модели «жесткой полосы» по Джонсу к твердым растворам, Клеппа пытается проанализировать кривые теплоты образования на примере системы альфа-серебро — кадмий для определения того, существует ли

в ней «дополнительная кривизна» в области $e/A = 1,36—1,40$. Этого можно ожидать постольку, поскольку кривая плотности состояний должна резко снижаться, как только поверхность Ферми касается граней (111) первой зоны Бриллюэна. Такой кривизны на самом деле не наблюдалось. В связи с этим он высказывает предположение, что измерения электронной удельной теплоемкости при температуре 1°K могли бы уточнить это обстоятельство. Однако последние эксперименты, о которых говорится в работе Козна [24], свидетельствуют о том, что в чистой меди *поверхность Ферми касается границ зоны* и, следовательно, «дополнительная» кривизна должна наблюдаться при более низких значениях отношения e/A .

Интересная особенность результатов измерений Клеппа заключается в большом сходстве природы химической связи в сплавах меди и серебра с кадмием, индием, оловом и сурьмой (рис. 11) [18]. Он отмечает также, что максимальные значения ΔH^M наблюдаются при эквивалентных композициях (т. е. при значениях отношения e/A от 1,5 до 1,8). С другой стороны, золото связано с кадмием, индием и оловом гораздо сильнее. Этого и следовало ожидать с учетом того, что по сравнению с медью и серебром золото является более электроотрицательным металлом. Исходя из расчетов и данных Клеппа следует полагать, что только теория Фриделя позволяет успешно предсказывать эффекты валентности в твердых растворах. Для всех трех моделей результаты расчетов теплот смешения лишь приблизительно соответствуют экспериментальным результатам.

Наиболее успешна теория Фриделя в приложении к растворам многовалентных металлов в меди, серебре и золоте.

Результаты Клеппа показывают, что при взаимном сплавлении многовалентных металлов правило кривизны нарушается. Это, вероятно, объясняется сложным строением полос и большой величиной отношения e/A в таких сплавах. Основные слабости модели Фриделя вытекают из следующих его исходных предпосылок:

- 1) одноэлектронная модель твердого тела приложима к металлам и сплавам;
- 2) зонная теория справедлива для сплавов с неупорядоченным распределением атомов;
- 3) поверхности постоянной энергии имеют в k -пространстве форму, близкую к сферической, за исключением случая соприкосновения с границами зоны Бриллюэна (для меди, серебра и золота поверхность Ферми считается близкой к сферической);

4) на модели жесткой полосы, т. е. на распределении плотности состояний $N(E)$, легирование не отражается.

Первую предпосылку можно оспаривать на том основании, что она пренебрегает кулоновским и обменным взаимодействия-

ми электронов. Правда, в работах Бома и Пайнеса [122], Слейтера и Костера [3], Мотта [7] и других авторов приводятся некоторые фундаментальные доводы в пользу одноэлектронной модели. Не совсем ясна справедливость второй предпосылки, но если примесные атомы в неупорядоченном сплаве расположены

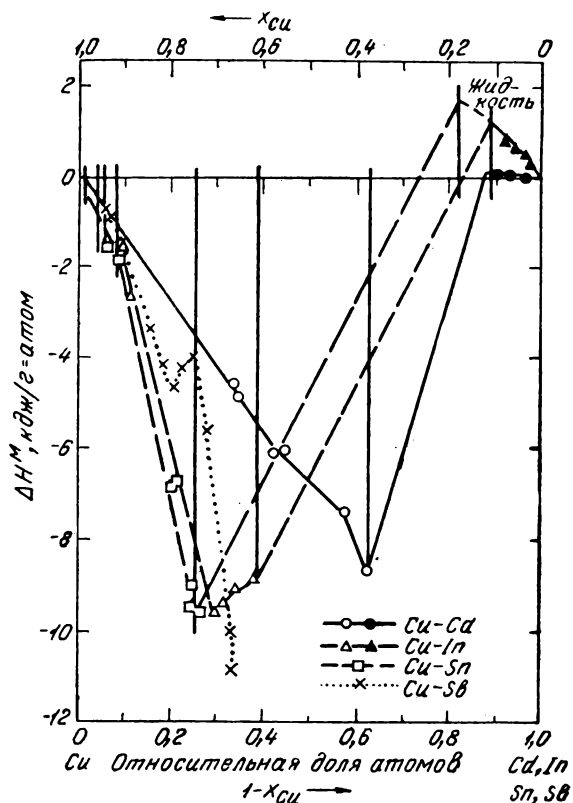


Рис. 11. Сводный график теплот образования сплавов Cu с Cd, In, Sn, Sb при взаимодействии твердой меди с легирующими добавками в жидком состоянии [19]

столь близко друг к другу, что волновые функции соседних атомов перекрываются, то в среднем одна часть материала должна быть одинаковой с любой другой его частью. Отсюда следует, что волновые функции и величину энергии можно достаточно хорошо описать с помощью квазинепрерывной зависимости величины энергии от момента, что предполагает справедливость представления об энергетических зонах. С другой стороны, приводимые Пиппардом [23] результаты последних измерений ано-

мального скин-эффекта свидетельствуют о том, что в меди поверхность Ферми соприкасается с границами зоны и что она весьма анизотропна, а это дает основания сильно сомневаться в справедливости третьей предпосылки. В недавних работах Коэна изложены возражения и против четвертого предположения. Доводы Коэна основаны на аномалии скин-эффекта и величинах электронной теплоемкости для некоторых сплавов на основе меди [24]. Коэн полагает, что энергетическая полоса в меди при легировании деформируется и что наблюдаемые особенности удельной теплоемкости связаны с оттягиванием поверхности Ферми от зональных границ. Независимое подтверждение этих выводов можно усмотреть в результатах измерений вероятности дефектов упаковки в сплавах на основе меди. Именно с этой точки зрения и трактуется дискуссия в подразделе о дефектах решетки и их взаимодействии.

3. РАЗМЕРЫ АТОМОВ, ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ И ЭНЕРГИЯ ДЕФОРМАЦИИ

При введении примесного атома в решетку растворителя последняя деформируется. Деформацию решетки можно охарактеризовать совокупностью ее равномерного растяжения или сжатия и различных местных искажений. Схема подобной решетки в двумерном изображении представлена на рис. 12. Ясно, что атомы вообще в среднем не располагаются в узлах кристаллической решетки, а смещены из них на то или иное расстояние. При таком расположении векторы межатомных расстояний не будут кратны средним векторам совершенной решетки. Напротив, они являются функцией ряда межатомных расстояний и природы атомов, находящихся по концам этого вектора и на протяжении его длины. Средние параметры решетки, считающиеся характеристическими, являются расстояниями между плоскостями совершенной решетки и определяются по брэгговским отражениям.

Средняя величина сжатия или расширения решетки зависит от разности диаметров атомов примеси и растворителя. Однако определить истинную величину диаметров атомов по данным измерений параметров решетки невозможно. Из рис. 12 ясно, что единственным критерием истинной величины атомного диаметра служит расстояние между одинаковыми соседними атомами. Искажения решетки, вызываемые добавкой примесных атомов, увеличивают внутреннюю энергию кристалла; эта добавочная энергия называется энергией деформации. Для расчета энергии деформации решетки необходимо знать количественные данные об искажении решетки. Сначала мы рассмотрим вопрос об измерении подобной деформации, а в последующем разделе обсудим вопрос и о взаимосвязи между энергией деформации решетки и степенью этой деформации.

Измерение параметров решетки и атомных диаметров (рис. 12—15)

Еще около 1920 г. было установлено, что параметры решетки твердого раствора изменяются при добавке примесных атомов иной величины, чем атомы растворителя (матрицы): Вегар [26]

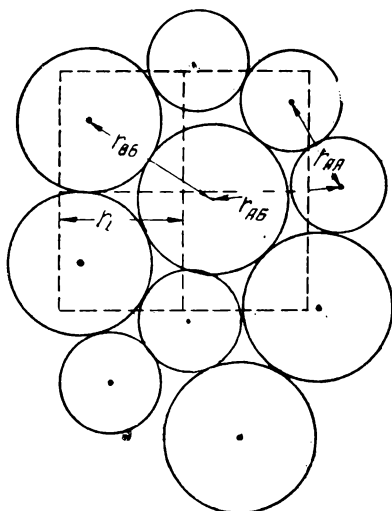


Рис. 12. Межатомные расстояния в твердом растворе (центры атомов смещены из средних положений узлов решетки) [96]

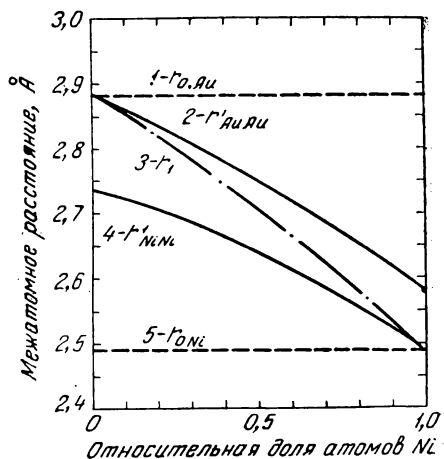


Рис. 13. Межатомные расстояния в твердом растворе Au—Ni [96]

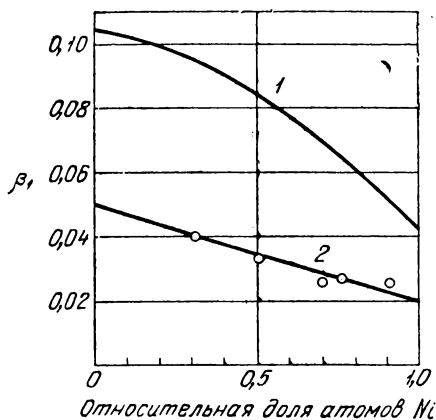


Рис. 14. Коэффициенты, учитывающие влияние величины атомов в системе Au—Ni [96]:

1 — расчет по теории упругости; 2 — экспериментальные данные

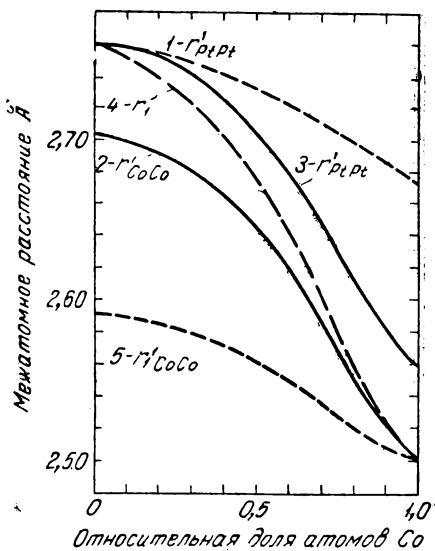


Рис. 15. Межатомные расстояния в твердых растворах Co—Pt [96]:

1 — расчет по теории упругости; 2 — экспериментальные данные; 3 — экспериментальные данные; 4 — средние значения; 5 — расчет по теории упругости

на основе изучения неорганических солей, обладающих в твердом состоянии полной взаимной растворимостью компонентов одинаковой структуры, пришел к заключению, что изменение параметров решетки всецело определяется разностью атомных диаметров, если в качестве основы исходить из их величины в элементарном состоянии и неизменяемости атомов при легировании. Отсюда он сделал вывод, что период решетки в твердом растворе изменяется согласно следующему соотношению:

$$d = d_2 - C_1(d_2 - d_1), \quad (8)$$

где d_1 и d_2 — межатомные расстояния чистых компонентов;
 C_1 — атомная концентрация первого компонента.

В 1928 г. Вегар высказал утверждение, что эта взаимосвязь распространяется не только на твердые растворы неорганических солей, но и на твердые растворы металлов. Однако, когда были точно определены межатомные расстояния, выяснилось, что почти все твердые растворы металлов сформулированной Вегаром закономерности не подчиняются. Таким образом, простейшие предположения Вегара оказались неправильными.

Когда выяснилась неприменимость закона Вегара для твердых растворов металлов, начался длительный период исследований этих растворов методами рентгеноструктурного анализа. Подобные измерения основывались на брэгговском отражении от решетки. Из природы дифракции рентгеновых лучей следует, что основной вклад в интенсивность брэгговских отражений от решетки дают члены, создаваемые большими векторами решетки, соединяющими пары атомов. Следовательно, измерения, основанные на этих отражениях, дают лишь вероятные средние параметры решетки¹.

Измерение средних параметров решетки явно не дает достаточных сведений для непосредственного расчета диаметров индивидуальных атомов. Возможно лишь определить общее расширение или сжатие решетки в результате легирования. На основе результатов измерения параметров решетки можно судить лишь об общем влиянии примесного элемента на расширение решетки. Известные исследования такого рода были проведены Аксоном и Юм-Розери [33], Рейнором [35] и Оуэном [34]. На основе их работ можно сделать заключение, что диаметр примесных атомов изменяется обычно лишь в тех случаях, когда они отличаются от атомов металла-растворителя по сжимаемости, валентности или электроотрицательности.

Влияние различной сжимаемости примесных атомов и атомов растворителя исследовали Эшелби [28] и Фридель [32]. Исходя из теории упругости, Фридель получил для атомов приблизительно одинаковых размеров с различной сжимаемостью

¹ Детально этот вопрос рассматривается в работе [100].

следующее выражение, характеризующее средний атомный диаметр:

$$\frac{r-r_1}{r_1} = \frac{r_2-r_1}{r_1} \left(\frac{\alpha+\chi_1/\chi_2}{\alpha+1} \right) c; \quad \alpha = \frac{(1+\nu)\chi_1}{2(1-\nu)\chi_2}, \quad (9)$$

где r_1 и r_2 — радиусы атомов;

χ_1 и χ_2 — соответственно сжимаемости атомов растворителя и примесных атомов;

c — атомная концентрация примесных атомов;

ν — коэффициент Пуассона.

Из этого уравнения следует, что закон Вегара должен выполняться для атомов различных диаметров лишь в случае одинаковой сжимаемости атомов обоих компонентов. На основе анализа сплавов с полной смешиваемостью компонентов Фридель установил, что наблюдающиеся отклонения от закона Вегара вполне согласуются с приведенным уравнением. Однако количественное соответствие оказалось недостаточно хорошим. Отсюда Фридель пришел к заключению, что отсутствие полного соответствия можно объяснить либо недостаточной точностью данных, либо ошибками за счет других физических явлений, изменяющих эффективные размеры атомов в твердом растворе.

Аксон и Юм-Розери [33] в своих исследованиях твердых растворов рассмотрели влияние так называемого V_e -эффекта и относительной величины ионных радиусов примесного элемента и растворителя на эффективный диаметр¹ примесных атомов. Они охарактеризовали V_e -эффект как эффект валентности. Однако оба эти эффекта можно также рассматривать и как проявление различной сжимаемости примеси и растворителя. Если «объем» валентного электрона примесного атома больше, чем у атома растворителя, то эффективный диаметр примесного атома будет меньше, чем его диаметр в элементарном состоянии. Эффект валентности имеет в своей основе отношение «объема» валентного электрона примесного атома к «объему» валентного электрона атома растворителя. Аксон и Юм-Розери [33] полагают, что эффект валентности является результатом выравнивания «давления» электронного газа. Так, если литий ($V_e = 21,3 \text{ кХ}^3$) легируют алюминием ($V_e = 5,5 \text{ кХ}^3$), то эффективный диаметр атомов лития сокращается по сравнению с их диаметром в чистом литии.

Аксон и Юм-Розери [33] исходят из того, что эффективный диаметр примесных атомов является также функцией относительной величины ионных радиусов атомов примеси и растворителя. Если ионный радиус атома растворителя больше ионного радиуса атома примеси, то эффективный диаметр примесных атомов должен быть больше их диаметра в элементарном состоя-

¹ Эффективный диаметр примесных атомов определяют посредством экстраполяции кривой зависимости параметра решетки от состава сплава из области малых концентраций примеси к 100%-ной ее концентрации.

нии. Это можно объяснить, предположив, что ядрам ионов присуща сравнительная несжимаемость. Тогда, если ядро иона примеси больше, чем у растворителя, то эффективный диаметр атомов последнего будет больше, так как примесные атомы сжаты меньше, чем атомы растворителя. Разумно предположить, что с приближением ионного радиуса к величине атомного радиуса сжимаемость должна уменьшаться. Если изложенные соображения правильны, то предположения Юм-Розери и Аксона соответствуют выводам Фриделя о влиянии сжимаемости на закон Вегара (в предположении приблизительного равенства диаметров атомов растворителя и примеси).

Если сжимаемость примесных атомов меньше, чем у атомов растворителя, то должно наблюдаться отклонение от закона Вегара в положительную сторону, т. е. эффективный диаметр атомов примеси должен быть больше, чем у растворителя.

Работа Аксона и Юм-Розери проиллюстрировала также влияние электроотрицательности на эффективный диаметр атомов примеси. Чем больше разность электроотрицательностей, тем меньше эффективный диаметр. Однако, для того чтобы этот эффект стал заметным, разность электроотрицательностей должна приобрести значительную величину.

Влияние валентности на параметр решетки проявляется двояко. Во-первых, в случае одновалентных растворителей добавка многовалентных примесей, увеличивая электронное отношение твердого раствора, создает тем самым отклонение от закона Вегара в положительную сторону. Во-вторых, в некоторых легированных системах изменение электронного отношения добавлением примеси с валентностью, отличной от валентности растворителя, вызывает значительное изменение наклона кривых зависимости параметра решетки от концентрации. Это объясняли перекрытием электронов на границе зоны Бриллюэна. Оба этих проявления валентности рассматриваются ниже отдельно.

Влияние валентности на среднюю величину параметра решетки одновалентного растворителя изучали Оуэн [34], Рейнор [35], Аксон и Юм-Розери [33]. Оуэн [34], исследовавший сплавы меди, серебра и золота с цинком, галлием, германием, мышьяком, кадмием, индием, оловом и сурьмой, пришел к выводу, что параметр решетки возрастает приблизительно пропорционально валентности. Он не вносил поправки на величину диаметров атомов различных примесей, так как в рамках одного периода системы элементов Д. И. Менделеева они остаются приблизительно одинаковыми. Он пришел к выводу, что $\Delta a/a \sim \Delta V$, где $\Delta a/a$ является критерием искажения решетки, а ΔV — разность валентностей примеси и растворителя.

Оуэн считал эту закономерность только тенденцией, проявляющейся при переходе от одной примеси к другой, но он явно исходил из того, что диаметр атомов примеси не зависит от концентрации.

Как показал Рейнор [35] в 1948 г., эффективный атомный диаметр является функцией не только разности валентностей примеси и растворителя, но и числа электронов, приходящихся на атом. У одновалентных растворителей наблюдаемый параметр решетки отличается от параметра, рассчитанного на основе закона Вегара, как если бы диаметр атомов примеси в твердом растворе отличался бы от диаметра этих атомов в элементарном состоянии на величину Δr , удовлетворяющую соотношению

$$\frac{\Delta r}{e-1} = K(V_1 - V_2), \quad (10)$$

где e — электронное отношение;
 V_1 и V_2 — соответственно валентности примеси и растворителя;
 K — коэффициент пропорциональности.

В своих выкладках он исходил из того, что диаметр атомов при легировании не изменяется.

Недавно Пирсон [25] высказал предположение, что приведенное уравнение затушевывает действительную связь между изменением параметра решетки за счет валентности и разностью валентностей $V_1 - V_2$. Это обусловлено тем, что сама разность $e-1$ является функцией разности валентностей. Для одновалентного растворителя

$$e - 1 = \frac{n_a}{n_a + n_b} (V_a - V_b). \quad (11)$$

Если это соотношение подставить в уравнение (10), то последнее примет следующий вид:

$$\Delta r = \frac{n_1 + n_2}{n_1} K(V_1 - V_2). \quad (12)$$

Рейнор отмечает, что это уравнение равнозначно уравнению Линде [36], связывающему изменение электропроводности твердых растворов с валентностью.

Как установил Рейнор [35], параметры решетки многовалентных растворителей с качественной стороны изменяются в зависимости от валентности как и для одновалентных растворителей, хотя до сих пор метода количественных расчетов для многовалентных растворителей еще не найдено.

Для определения действительной величины атомного диаметра в твердом растворе необходимо измерить межатомное расстояние между ближайшими соседними атомами одного и того же элемента (как уже отмечалось, на основе брэгговских отражений сделать это невозможно). В 1951 г. такие измерения были проведены. При этом за основу был взят известный параметр решетки твердого раствора и интенсивность диффузного рассеяния, обусловленного местным смещением атомов. Уор-

рен, Авербах и Робертс [97] предположили, что атомы в твердом растворе располагаются, как правило, вне узлов решетки. Расстояние между атомами, отстоящими друг от друга на несколько атомных диаметров, зависит от порядка расположения атомов и их величины. Рассеяние рентгеновых лучей на таких парах атомов зависит от различия рассеивающей способности атомов и их положения. Подобное рассеяние не должно влиять на брэгговские рефлексy. Если атомы расположены неупорядоченно, то возникает монотонное диффузное рассеяние по Лауэ. Но если атомы расположены упорядоченно с наличием ближнего порядка, то диффузное рассеяние должно быть модулировано. Дополнительная модуляция является функцией величины атомов в твердом растворе. Модулирование интенсивности диффузии связано с величиной атомов следующим образом:

$$\beta_i = \frac{1}{(\eta - 1)} \left\{ \left(\frac{m_B}{m_A} + \alpha_i \right) \varepsilon_{BB}^i \eta - \left(\frac{m_A}{m_B} + \alpha_i \right) \varepsilon_{AA}^i \right\},$$

где $\eta = f_B/f_A$; f_A — коэффициент рассеяния на атомах элемента A ;

m_A и m_B — молярные доли атомов A и B ;

r_i — среднее межатомное расстояние до i -того соседнего атома, рассчитанное по величине параметра решетки сплава;

r_{AA}^i — расстояние между атомами A в i -том слое;

r_{BB}^i — расстояние между атомами B в i -том слое;

$\alpha_i = 1 - P_A/m_A$; P_A — вероятность нахождения атома A в i -том слое вокруг атома B .

Расчет атомных диаметров по этому методу не зависит от конфигурации наружной оболочки атомов. Этот расчет дает расстояние между ближайшими соседними одинаковыми атомами r'_{AA} и r'_{BB} .

После работы Уоррена, Авербаха и Робертса было изучено несколько систем твердых растворов [37, 49, 100]. Эти исследования показали, что диаметры атомов в твердом растворе зависят от состава. Величина диаметров пары разных атомов в твердом растворе стремится к величине диаметра атомов, соответствующей расчетам на основе среднего параметра решетки (данные для системы золото—никель уже иллюстрировались на рис. 13). Искажение решетки, вычисленное по данным рентгеноструктурного анализа, получается меньше, чем по расчетам на основе сжимаемости. Совсем недавно Бори¹ рассчитал фактическую величину атомных диаметров в твердом растворе

¹ Работа Бори по сути дела охватывает как случай, рассматриваемый Уорреном, Авербахом и Робертсом [97], так и случай, проанализированный Хуан Кунем [29]; см. Acta Cryst. 9, 446 (1956).

на основе иного метода рентгеновских измерений. По его способу смещение центров атомов из узлов усредненной решетки учитывается аналогично случаю динамического смещения молекул при тепловом движении. Само собой разумеется, что статическое смещение при этом не зависит от температуры. Впервые такой анализ провел Хуан Кунь [29]. В своем анализе он исходил из того, что примесные атомы можно уподобить упругим центрам, беспорядочно распределенным в решетке растворителя. Расстояние между двумя атомами предполагалось зависящим от распределения примесных атомов в окрестности вектора этой решетки, соединяющего два рассматриваемых атома. Хуан не принимал во внимание идентичности атомов на концах вектора решетки. В результате анализа Хуан предсказал уменьшение интенсивности брэгговских рефлексов, которое можно учесть коэффициентом $e^{-\beta' \sin^2 \theta / \lambda^2}$ при члене, характеризующем влияние диффузного рассеяния. При учете идентичности атомов на конце вектора решетки Бори предсказывает уменьшение интенсивности брэгговских рефлексов, существование диффузного рассеяния, аналогичного температурному диффузному рассеянию, и модуляцию монотонного рассеяния Лауэ, аналогичную модуляции, учитываемой Уорреном, Авербахом и Робертсом посредством коэффициента β_1 . Вывод Бори не только учитывает эффекты диффузного рассеяния по Уоррену, Авербаху и Робертсу, но и связывает смещение атомов с интенсивностью брэгговских отражений посредством коэффициента B' . Эта величина связывается с разностью объемов между каждым отдельным атомом и средним атомным объемом.

Измерение статического смещения предполагает расчеты, которые не зависят от учета разной рассеивающей способности атомов, как это делается в случае с β_1 . Следовательно, это открывает возможности измерения параметров для таких важных твердых растворов, как α -латунь.

До сих пор остаются необъясненными такие вопросы, как большое изменение атомных радиусов. По-видимому, сжимаемостью атомов можно объяснить лишь малую часть изменения атомных радиусов, по крайней мере в системе золото — никель. Поскольку с ростом содержания золота диаметры атомов обоих компонентов увеличиваются, можно было бы думать, что это является следствием валентности. Работа Рудмана и Авербаха по сплавам системы серебро — алюминий показала, что в этой системе заметного изменения диаметров атомов при изменении состава не наблюдается. Поэтому маловероятно, чтобы валентностью можно было объяснить большое изменение диаметра атомов — сверх того изменения, которое обусловлено сжимаемостью атомов.

Параметры решетки некоторых металлических систем изменяются столь резко, что эти изменения можно объяснить лишь

изменением числа электронов на атом для сплавов и перекрытием зон Бриллюэна. Например, в металлах с гексагональной плотноупакованной решеткой неоднократно наблюдались случаи резкого изменения наклона кривой зависимости параметра решетки c от состава. Надо, однако, отметить, что в этом случае соответствующего резкого изменения на кривой зависимости величины параметра решетки a от состава не наблюдалось. Рейнор [38] и Юм-Розери с Рейнором [39] объяснили это перекрытием зон Бриллюэна. Ими было высказано предположение, что описанные явления наблюдаются в области таких значений электронной концентрации, при которых начинается перекрытие электронов через грани второй зоны Бриллюэна. Это перекрытие происходит через поверхность, перпендикулярную оси c , что вызывает сжатие зоны в направлении c . Подобное сжатие обратной решетки вызывает в свою очередь расширение по оси c реальной кристаллической решетки. Этот эффект отмечен применительно к η -фазе системы медь — цинк и в шести случаях богатых магнием твердых растворов у края диаграммы состояния.

В последнее время были повторно проведены измерения для трех магниевых систем [40, 41], результаты которых не подтвердили данных прежних измерений параметров решетки. В двух случаях (магний — свинец и магний — алюминий) на кривых зависимости параметра от состава точек перегиба обнаружено не было, а в третьем случае (магний — индий) эффект был выражен гораздо слабее также и при составах, отличных от составов, соответствующих случаю перекрытия зоны Бриллюэна. С учетом этих последних экспериментальных данных Уокер и Марецио [40] высказали предположение о том, что никакие данные о параметрах решетки этих конкретных твердых растворов на основе магния не могут служить достаточным подтверждением возникновения электронного перекрытия зоны Бриллюэна¹.

Вклады энергии деформации в твердых растворах

Энергию упругого искажения решетки твердых растворов, вызываемую примесными атомами, величина которых отличается от величины атомов растворителя, подсчитывали многие авторы [32, 42—45]. Все они решали данную задачу с помощью

¹ Первоначальная одноэлектронная теория влияния электронного перекрытия на искажение решетки была предложена Джонсом [H. Jones, Proc. Roy. Soc. 144 A, 225 (1934); Proc. Roy. Soc. 147 A, 396 (1934)]. В более поздней работе Гудинаф [Goodenough, Phys. Rev., 89, 282 (1953)] эта теория распространяется несколько дальше, охватывая случай с величиной электронного отношения $3/2$. А еще позднее Мак-Клур [Mc Clure, Phys. Rev., 98, 449 (1955)] среди эффектов, вызывающих искажение гексагональной плотноупакованной решетки, учитывает еще электростатический эффект и обменную энергию, показывая важность такого учета в рассматриваемой задаче.

методов классической теории упругости. В некоторых из выводов предполагается, что расчеты на основе теории упругости выявляют лишь вклад упругости во внутреннюю энергию сплава, тогда как другие считали, что упругая энергия дает вклад в свободную энергию. Если справедлива вторая точка зрения, что представляется более правдоподобным, то дифференцирование внутренней энергии по температуре должно давать энтропийный вклад.

Фридель [32] исследовал задачу как для «разбавленных» растворов, так и для конечных концентраций. Метод расчета Фриделя предполагает определение работы, как бы необходимой для закрепления растворенного атома в заданной позиции решетки. Для получения величины, характеризующей обратимый процесс, добавляется член, выражающий энтропию и определяемый как свободная энергия растворения, обусловленная введением примесного атома иного размера в матрицу растворителя. Вклад конфигурационной энтропии, использованный в этом расчете, произвольный. Однако в связи с тем, что измерения диффузного рассеяния рентгеновых лучей показывают, что твердых растворов с произвольным размещением атомов либо нет вообще, либо они встречаются редко, предположение о беспорядочном распределении примесных атомов нельзя считать обоснованным. Главное преимущество упругой модели заключается в том, что она теоретически удовлетворительно объясняет большие положительные значения ΔH^M , полученные для некоторых систем (золото — никель, кадмий — цинк). Так как зависящее от температуры изменение энергии деформации соответствует большой положительной энтропии растворения в сплаве, Фридель показал, как эту энтропию можно выявить путем изучения температурной зависимости упругих постоянных сплава по Фриделю:

$$\Delta S = - \frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} = \frac{\Delta F}{1 + \alpha} \left(\frac{\partial \chi'}{\chi' \partial T} + \alpha \frac{\partial \chi}{\chi \partial T} \right), \quad (13)$$

где $\alpha = (a - r_p)/(r_n - a)$;

r_p — радиус атома растворителя;

r_n — радиус примесного атома;

a — параметр решетки;

χ, χ' — соответственно значения сжимаемости для атомов растворителя и примеси.

Это соотношение соблюдается в случае сплавов кадмий — цинк [50] и золото — никель [50], в которых диаметры атомов растворителя и примеси намного разнятся друг от друга.

Надеясь достичь более удовлетворительного экспериментального определения вклада энергии деформации, Лумсден [46] и Вагнер [47] предположили, что сравнение соответствующих экспериментальных термодинамических характеристик

жидких и твердых растворов позволит получить удовлетворительный критерий величины энергии деформации.

Ориани [52] избрал для проверки этой идеи сплавы системы золото — медь и золото — серебро из-за постоянства величины их электронного отношения e/A , чтобы посредством гальванометрических измерений определить термодинамические характеристики систем в твердом и жидком состояниях. В табл. 5

Таблица 5

Энергия растворения для твердых и жидких растворов [52]

($\Delta H_{\text{ТВ}}$ — энтальпия образования твердого раствора из твердых компонентов, $\Delta H_{\text{Ж}}$ — энтальпия образования твердого раствора из жидких компонентов)

Сплав	$\Delta H_{\text{ТВ}}$	$\Delta H_{\text{Ж}}$
0,4 Cu — 0,6 Au	—1100* ¹ , —1450* ² , —1250* ³	—1500* ⁴
0,4 Ag — 0,6 Au	910* ⁴	—1000* ⁴
0,5 Cd — 0,5 Mg	—1300* ⁵	—2000* ⁶ , —1670* ⁹
0,4 Ni — 0,6 Au	+2600* ⁷	1650* ⁸ , 1800* ³
0,5 Ag — 0,5 Cu		2000* ⁸ , 2400* ³
0,98 Ag — 0,02 Si		300* ³
0,8 Cu — 0,2 Zn	—1400* ⁹	—1200* ⁹

*¹ Oriani R., *Acta Met.*, 2,608 (1954). *² Orr R., Hultgren R., Mineral Research Laboratory Report (Berkeley), June 15, 1956. *³ Oriani R., Murphy W., результаты непосредственной калориметрии (в печати). *⁴ Oriani R., *Acta Met.*, 4,15 (1956). *⁵ Trumbore F., *J. Amer. Chem. Soc.* 76,6417 (1954). *⁶ Kawakami M., *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.* 19,521 (1930). *⁷ Seigle L., Cohen M., Averbach B., *J. Metals*, 4,1320 (1952). *⁸ Edwards R., Downing J. J., *Phys. Chem.*, 60,108 (1956). *⁹ Некоторые гермодинамические свойства металлов и сплавов. — Исследовательская лаборатория минералов при Калифорнийском университете.

сопоставляются значения энтальпии образования твердых и жидких растворов, найденные Ориани и другими исследователями. Так как обычно предполагается, что энергия деформации при плавлении исчезает (ибо атомы связаны в жидкости менее жестко, чем в твердом теле), энтальпии образования твердого и жидкого растворов должны значительно различаться между собой. Однако, как отмечает Ориани, это предположение не подтверждается, благодаря чему было бы неправильно большую энергию «несоответствия» объяснять упругой деформацией решетки. Рудман [49] независимо подтвердил этот вывод на основе сравнения коэффициента «атомного размера» β_1 , вычисленного по теории упругости, с его экспериментальной величиной, определенной по диффузному рассеянию рентгеновых лучей [37] (см. рис. 14). Оказалось, что теоретические значения были гораздо меньше экспериментально определенных размеров атомов в твердом растворе. Отсюда следует, что действительные значения энергии «несоответствия» в реальных твердых растворах гораздо ниже расчетных значений, полученных на основе упругой модели.

Основные затруднения при вычислениях энергии деформации, по-видимому, возникают при попытках подвести под *попытке* о величине атома количественную основу.

Брэгг [51] и Ориани [52] отмечают также и то, что если примесный атом по своей величине меньше атомов растворителя, то энергия отталкивания ионов должна уменьшиться, причем такое уменьшение, вероятно, превышает положительный вклад энергии деформации, обусловленный релаксацией напряжений в решетке вокруг примесного атома. Фридель [53], исходя из представлений Грюнайзена, показал, что энергия в таком случае все еще должна оставаться положительной. Кроме того, Новик [54] отмечает, что необходимо учитывать и поверхностные вклады, которые опять-таки способствуют тому, чтобы энергия оставалась положительной величиной. В настоящее время, по-видимому, нет сколько-нибудь удовлетворительной упругой модели, позволяющей учесть размерный фактор в твердых растворах и объяснить сравнительно большие положительные значения ΔH^M , наблюдаемые в ряде сплавов с большой разницей атомных диаметров.

4. СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

При рассмотрении вопроса об образовании твердых растворов с точки зрения их электронного строения и величины атомов было показано, что наличие примесных атомов в матрице ведет к возникновению в кристалле определенных электронных и структурных нерегулярностей. Неупорядоченное распределение электронов возникает из-за нарушения истинной периодичности распределения электронного заряда по кристаллу при наличии в нем примесных атомов. Структурная неупорядоченность возникает из-за разной величины атомов примеси и растворителя, чем порождаются эффекты Хуан-Куня. В последнем случае атомы уже не остаются в среднем в узлах решетки (см. рис. 12). Введение этих «точечных» дефектов вызывает упругие искажения. Однако в твердых растворах могут существовать добавочные нерегулярности структуры решетки, обусловленные присутствием «несовершенств» других типов и иными свойствами. Для полного описания структуры и свойств твердых растворов необходимо изучить эти несовершенства [55].

Наличие в кристалле таких несовершенств, как вакансии, межузельные атомы и дислокации, должно изменять внутренние магнитные и электрические поля, которые воздействуют на валентные электроны. Индивидуальные дефекты способны также взаимодействовать друг с другом или с примесными атомами, образуя более сложные дефекты. Например, мозаичную структуру кристалла¹ можно охарактеризовать как специфическую конфигурацию взаимодействующих дислокаций; вакансии могут взаимодействовать друг с другом, образуя двойные вакансии или даже поры; в результате взаимодействия вакансий с примесными атомами возможно ускорение диффузии примеси; вакансии и примесные атомы также способны взаимодействовать с дислокациями, благодаря чему изменяются механические свойства сплавов. Ниже рассматривается образование наиболее типичных дефектов и их влияние на свойства твердых растворов с точки зрения их электронной структуры.

¹ Мозаичная структура характеризуется наличием в хорошем монокристалле множества слегка разориентированных крошечных блоков и может рассматриваться эквивалентной наличию в кристалле множества равномерно распределенных дислокаций.— *Прим. ред.*

Рассмотрение теории образования твердых растворов нельзя считать полным без обсуждения таких несовершенств, как вакансии, межузельные атомы и дислокации. Детальное рассмотрение этих дефектов не входит в задачи настоящего обзора. Однако на ряде особенностей этих несовершенств необходимо остановиться. Речь идет об образовании дефектов, о том, как дефекты влияют на распределение примесных атомов и на структурно-чувствительные свойства, кроме механических. Детальное обсуждение механических свойств твердых растворов и их структурной чувствительности читатель найдет в работах Коттрелла и Паркера в сборнике трудов Американского общества по изучению металлов (ASM), посвященном взаимосвязи между свойствами и микроструктурой (The Relation of Properties to Microstructure).

По сути дела, проблема образования дефектов в решетке сводится к расчету энергии растворения примесного атома в решетке растворителя. Действительно, Декстер рассматривал вакансии в решетке чистого металла как примесные атомы нулевой валентности. Расчет энергии образования вакансии в твердом растворе конечной концентрации является весьма сложной задачей, решать которую до сих пор даже не пытались. Однако с достаточной степенью приближения эту энергию можно рассчитать для разбавленных твердых растворов исходя из модели «жесткой полосы», как это сделал Фуми [56] применительно к образованию вакансий в благородных металлах. Фуми, как и Фридель, приписывает этой «примеси» (вакансиям) значение $Z = -1$.

Энергия образования вакансии Q_f в основном является электронной энергией и может быть таким образом вычислена. Для одновалентных металлов изменение энергии электронного газа в сферическом объеме равно энергии, необходимой для удаления положительно заряженного иона вместе с его электроном из центра сферы на поверхность металла. Свободные валентные электроны должны иметь тогда собственные волновые функции, видоизменяющиеся в окрестности вакансии. Потенциал возмущения $V_{\text{возм}}$ Фуми вычислял таким же способом, каким Фридель пользовался для определения накопления заряда у вакансии. Оказалось, что изменение электронной энергии

$$E_g = \frac{2}{3}E_{\text{макс}}.$$

Однако здесь необходимо ввести две поправки: а) на энергию, связанную с изменением плотности электронного газа ($= 2E_{\text{макс}}/5$); б) на энергию, связанную с отталкивающим взаимодействием ионных ядер вблизи вакансии ($= 0,3 \text{ эв}$).

Вычитая эти поправки из выражения для E_a , Фуми получил следующие данные, эв:

Металл	$\frac{2}{3} E_{\text{макс}}$	$\frac{2}{3} E_{\text{макс}}$	Q_f
Медь	2,84	4,73	1,60
Серебро	2,20	3,67	1,17
Золото	2,20	3,68	1,18

Так как для разбавленных растворов $\delta E_{\text{макс}} = 0$, величина Q_f для них должна быть приблизительно такой же, как и для чистых металлов.

Для межузельных атомов энергия Q_f должна складываться из энергии упругого искажения и из электронной энергии. Попыток определить энергию образования межузельных атомов в твердом растворе, насколько нам известно, до настоящего времени не предпринималось, хотя Брукс [57] и другие исследователи [58] получили удовлетворительную оценочную характеристику величины Q_f для чистых одновалентных металлов. Для случая разбавленных растворов опять-таки следует ожидать приблизительно такие же значения Q_f , как и для чистых растворителей. Грубая оценка дает для образования межузельного атома в благородных металлах энергию около 5 эв, что можно рассматривать как удовлетворительное приближение и для разбавленных растворов на основе этих металлов.

Энергия образования дислокации почти целиком является упругой энергией. Однако электронная структура твердого раствора существенно влияет на энергию через упругие постоянные и периоды решетки, а также через форму дислокаций. Вычисление величины упругой энергии проведено Коттреллом в т. 1 настоящей серии, а расчет упругих постоянных дается Моттом в т. 3. Поэтому на этих двух проблемах мы здесь не останавливаемся, ограничившись лишь вопросом об изменении формы дислокаций, как его первоначально трактовал Зегер.

Весьма интересной особенностью дислокаций в плотноупакованных решетках является возможность их расщепления на две полудислокации противоположных знаков, между которыми расположена область дефекта упаковки. Дефект упаковки является нарушением порядка укладки атомных плоскостей в идеальной плотноупакованной решетке, при котором число ближайших соседних атомов и расстояние до них сохраняются неизменными (рис. 16). Расчеты энергии дефектов упаковки на основе электронной теории не проводились. Однако Зегер [59] дал качественный анализ вопроса о влиянии дефектов упаковки на электронную структуру твердого раствора. Результаты этих выкладок хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Зегер отмечает, что электроны в заполненных оболочках должны приводить к усилению взаимодействия между соседними ионами (перекрывание и взаимодействие вандерваальса). Так как и число ближайших соседних атомов и расстояния между

ними в зоне дефекта упаковки сохраняются такими же, как и в совершенном кристалле, электроны ядра должны изменять энергию в области дефекта упаковки очень мало. С другой стороны, распределение электронов проводимости должно искажаться нерегулярностью размещения отражающих плоскостей зон Бриллюэна и соответствующим изменением формы поверхности Ферми по мере ее приближения к зональным границам. Направление изменения, приносимого дефектом упаковки, приводит к общему возрастанию величины энергии, ибо иначе кристаллическая решетка станет неустойчивой. В таких одновалентных металлах, как медь, серебро и золото, заполненные

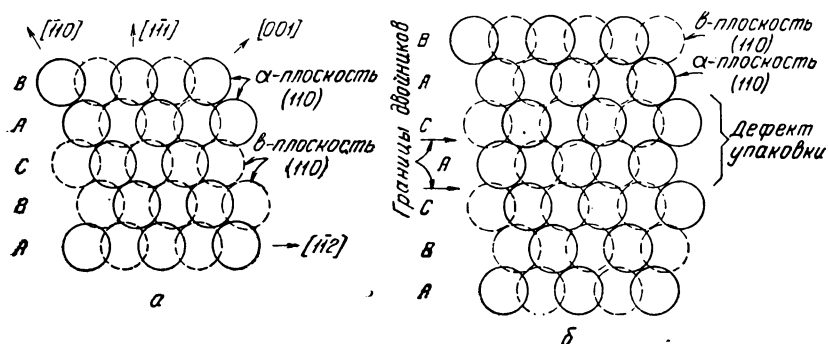


Рис. 16. Дефекты упаковки в гранецентрированной кубической решетке [85]:
а — плоскости (110) без дефекта упаковки; б — плоскости (110) при наличии такого дефекта, ABC — порядок укладки плоскостей (111)

электронами проводимости состояния предположительно не касаются границ зон Бриллюэна, так что трудно предположить, чтобы их энергия могла зависеть от положения зональных границ. Вместе с тем распределение электронов по Ферми в таких многовалентных металлах, как алюминий, магний, цинк и кадмий, должно приводить к соприкосновению и перекрытию с границами первой зоны Бриллюэна, благодаря чему возникает возможность сильного возрастания энергии при наличии дефектов упаковки. В свете изложенных соображений, низкие значения энергии дефектов упаковки должны быть присущи таким металлам, как медь, серебро и золото, а также плотноупакованным модификациям щелочных металлов (например, литию с гексагональной плотноупакованной решеткой). Большой энергией дефекты упаковки должны обладать в алюминии, магнии, цинке и кадмии.

Оценочное определение величины энергии дефектов упаковки для переходных металлов — более сложная задача. Это обусловлено тем, что вандерваальсовы и гомеополарные силы, создаваемые взаимодействием между d -электронами первых и вторых ближайших соседних атомов, способны достигать за-

метной величины. Систематическими исследованиями Зегера показано, что для железа, кобальта, никеля, рутения, родия, палладия, осмия, иридия и платины энергетически благоприятными структурами нужно считать гранецентрированную кубическую и плотноупакованную гексагональную решетки. Под «энергетической благоприятностью» понимается то, что когезивная энергия стабильной структуры отличается от когезивной энергии метастабильной структуры не более чем на 0,3%. Если учесть наличие как d -, так и s -электронов, то можно показать, что энергетическая благоприятность структуры определяется величиной отношения числа d -электронов к числу атомов. Энергетически благоприятными структурами для ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена и вольфрама является только гексагональная плотноупакованная, но отнюдь не гранецентрированная кубическая решетка. То же самое распространяется и на титан, цирконий и гафний. Если бы обе плотноупакованные решетки были энергетически благоприятными, то можно было бы ожидать, что энергия дефектов упаковки должна была бы быть малой; если же энергетически благоприятна только одна из них, энергия дефектов упаковки должна быть большой. Известные примеры полиморфизма переходных металлов и действительная величина энергии дефектов упаковки для них подтверждают эти выводы. Как показал Баррет, кобальт обладает низкой энергией дефектов упаковки. Легкость образования двойников отжига в никеле тоже свидетельствует о том, что ему свойственна малая величина энергии дефектов упаковки.

Другой подход к энергии дефектов упаковки основан на учете сил взаимодействия вторых ближайших соседних атомов (поскольку в плотноупакованных структурах дефекты упаковки на взаимодействии первых ближайших соседних атомов не отражаются). Исходя из этой модели, полезно представить себе влияние дефекта упаковки в такой плотноупакованной структуре, как тонкий двойник, ограниченный двумя когерентными двойниковыми границами [108]. Энергия дефекта упаковки в этом случае должна быть равна удвоенной энергии двойниковой границы. Сравнение данных для меди и алюминия показывает, что на образование дефектов упаковки в алюминии требуется в 5 раз больше энергии, чем в меди; благодаря этому образование дефектов упаковки в меди более вероятно, чем в алюминии. В последнее время были проведены непосредственные наблюдения за наличием и формой дислокаций в металлах и твердых растворах. Уилену, Гиршу, Хорну и Боллмену методом трансмиссионной электронной микроскопии удалось наблюдать дислокации в алюминии и в нержавеющей хромоникелевой стали, предварительно деформированной на 10%. В обоих случаях материал обладал гранецентрированной кубической решеткой, но форма дислокаций в них оказалась совершенно различной. В алюминии дислокации были нерастянутые, в то

время как в нержавеющей стали непосредственно наблюдались растянутые дислокации, включавшие участки с дефектами упаковки. Именно такой результат и следовало ожидать на основе вычисления энергии дефектов упаковки по Зегеру.

Идеи, выдвинутые Зегером, по-видимому, подтверждаются применительно к твердым растворам и такими хорошо известными экспериментальными наблюдениями, согласно которым двойники отжига в богатых цинком альфа-латунях наблюдаются чаще, чем в чистой меди. Далее, гипотеза Зегера находит также подтверждение и в исследованиях признаков дефектов упаковки в образцах меди и ее твердых альфа-растворов, подвергнутых сильному наклепу. Наиболее обстоятельные исследования подобного рода были проведены Смотленом и Уэстмакоттом [60], Барретом [61] и Уорреном с сотрудниками [62]. В последней работе показано, что частота возникновения дефектов упаковки становится больше с повышением содержания в альфа-латуни цинка. Баррет наблюдал подобную же картину в меднокремниевых сплавах. Эти результаты согласуются с данными работы Баррета и Массальского, изучавших медноцинковые сплавы непосредственно за границей альфа-фазы. Эти данные проще всего поддаются объяснению возрастанием ширины полос дефектов упаковки в растянутых дислокациях и, следовательно, *уменьшением* энергии дефектов упаковки с *ростом* содержания примесных атомов. Такой результат является совершенно неожиданным, если исходить из данной Фриделем модели структуры энергетических полос для этих сплавов. Так как в модели Фриделя мы предполагали, что поверхность Ферми в чистой меди не касается зональных границ, следует ожидать, что с ростом содержания примеси в сплавах поверхность Ферми должна приближаться к таким границам. Но это означает, что с повышением концентрации примесных атомов следует ожидать *возрастания* энергии дефектов упаковки, в то время как наблюдается *уменьшение* этой энергии. Вопрос поддается частичному разрешению для случая разбавленных растворов, если исходить из осуществленного Козном [63] развития идей Пиппарда [65] относительно поверхности Ферми в меди. По существу он предполагает, что (в свете данных Пиппарда) поверхность Ферми в чистой меди касается зональных границ и что структура полос с ростом содержания примесных атомов все больше нарушается. Он предполагает наличие двух следующих противодействующих эффектов при легировании: а) изменения энергии в центрах граней зон Бриллюэна; б) заполнения полос с ростом величины отношения e/A . Первое обстоятельство приводит к отталкиванию поверхности Ферми от граней зон Бриллюэна, тогда как второе обстоятельство оказывает противоположное действие. Измерения, проведенные Пиппардом [65], на которые ссылается Козн [64], свидетельствуют, по-видимому, о том, что в чистой меди следует ожидать касания поверхности Ферми с зо-

нальными границами, так что легирование должно вызывать отталкивание поверхности Ферми от этих границ, выявляя преобладающее воздействие первого из двух факторов. Следовательно, в свете доводов Зегера можно усмотреть, что энергия дефектов упаковки в сплавах меди¹ должна с повышением содержания примесных атомов первоначально уменьшаться. Эта зависимость для твердых растворов на основе меди достаточно хорошо подтверждена опытами Смолмена и Уэстмакотта. Они измерили относительный сдвиг пары береговых отражений (111) и (200), вызываемый дефектами упаковки на плоскостях (111), в сплавах меди с никелем, цинком, алюминием, оловом и германием². Измерение, вызываемое деформированием сплавов смещения пика, позволило им определить по методу Уоррена [62] вероятность образования дефектов упаковки. Результаты их экспериментов на деформированных при комнатной температуре металлах и сплавах приведены в табл. 6.

Таблица 6

Вероятность образования дефектов упаковки в зависимости от состава и электронной концентрации для твердых растворов на основе меди [60] (измерения проведены при комнатной температуре)

Металл или сплав	Содержание примеси, % (ат.)	$\alpha \times 10^3$	e/A	Металл или сплав	Содержание примеси, % (ат.)	$\alpha \times 10^3$	e/A
Cu		3,3	1,0	Cu — Al	17,0	40,0	1,34
Ni		1,65		Cu — Sn	2,5	5—6,6	1,08
Cu — Ni	50	5,0	0,5	Cu — Sn	4,5	14,5	1,14
Cu — Zn	14	7,0	1,14	Cu — Sn	7,1	34,0	1,21
Cu — Zn	27	20,0	1,27	Cu — Ge	2,5	5,0	1,08
Cu — Al	5,7	10—11,7	1,12	Cu — Ge	5,0	14,5	1,15
Cu — Al	11,0	29,0	1,22	Cu — Ge	7,2	31,7—37,0	1,22

Из этих результатов можно сделать вывод, что изменения вероятности образования дефектов упаковки и, следовательно, энергия дефектов упаковки в меди, серебре, золоте в случае разбавленных растворов являются скорее функцией величины электронной концентрации e/A , а не природы примеси. Особо интересен тот факт, что зависимость вероятности дефекта упаковки от величины отношения e/A проходит через минимум при $e/A = 1$. Это соответствует случаю чистой меди, если принять предложенную Фриделем схему валентности, которую мы уже рассматривали раньше. Это можно считать дополнительным подтверждением предположения Козна о том, что в чистой меди

¹ Sivertsen J. готовится к печати.

² Первоначально расчеты по анализу дефектов упаковки были выполнены М. Паттерсоном [J. Appl. Phys., 23, 805 (1952)]. Он показал, что дефекты упаковки на плоскостях (111) металлов с гранецентрированной кубической решеткой вызывают расширение и небольшой сдвиг дифракционных линий.

поверхность Ферми точно касается зональных границ. Отсутствие достаточных сведений в случае серебра и золота мешает сделать какие-либо обобщения для этих металлов. Надо полагать, что исследование вероятности возникновения дефектов упаковки в твердых растворах на основе серебра и золота поможет уточнить вопрос о возможном касании поверхности Ферми и зональных границ в чистых металлах.

Взаимодействие дефектов с примесными атомами вызывает ряд изменений в структуре твердых растворов. Наряду с этим подобное взаимодействие влияет на такие структурно-чувствительные свойства, как электропроводность, теплопроводность, предел текучести и некоторые магнитные характеристики (восприимчивость и остаточный магнетизм). Взаимодействие примесных атомов с дефектами может быть различным. Наиболее важное значение имеет их взаимодействие с дислокациями. Перечислим виды подобного взаимодействия:

а) химическое взаимодействие примесных атомов с дефектами упаковки, связанными с *растянутыми* дислокациями;

б) упругое взаимодействие примесных атомов с полем растягивающих напряжений вокруг дислокации, имеющее важное значение для межузельных атомов (растворы внедрения);

в) электрическое взаимодействие между полем, создаваемым растягивающими напряжениями вокруг дислокаций, и примесными атомами, с валентностью, отличной от валентности атомов растворителя.

О прочих эффектах, обусловленных в первую очередь валентностью и величиной атомов, мы уже говорили в разделах 3 и 4 гл. I; в том числе речь шла о следующих явлениях:

г) о расширении растянутых дислокаций с ростом электронной концентрации e/A (важно для сплавов на основе благородных металлов);

д) об изменении энергии образования и движения вакансий при изменении электронной энергии сплава;

е) об изменении параметров решетки матрицы при введении в нее примесных атомов.

Химическое взаимодействие [66], обусловленное сегрегацией примесных атомов на дефектах упаковки, возникает вследствие различия химических связей двух плотноупакованных модификаций кристалла. Область дефекта упаковки, т. е. гексагональную плотноупакованную область в гранецентрированной кубической решетке, можно рассматривать как самостоятельную фазу с определенными границами. Тогда на основе термодинамической теории гетерогенного равновесия можно показать, что концентрация примесных атомов в матрице растворителя с гранецентрированной кубической решеткой должна быть иной, чем в области дефекта упаковки с гексагональной плотноупакованной структурой. Подобные же результаты получатся и для дефектов упаковки гексагональных плотноупакованных систем. Известно,

что энергия деформации системы, состоящей из дислокации и примесного атома, убывает по мере приближения этого атома к дислокации [67]. Этот эффект вызывает упругое взаимодействие притяжения (случай б) между дислокацией и примесным атомом, которое затягивает последний в дислокацию. Так как и электрическое, и упругое взаимодействия зависят от поля растягивающих напряжений, создаваемого дислокацией, оба эти взаимодействия носят сходный характер, если не считать того, что электрическое взаимодействие зависит еще и от валентности. Коттрелл с сотрудниками [68], рассмотревшие электрическое взаимодействие (случай в), показали, что электронный заряд должен перераспределиться вокруг дислокации и создать постоянный уровень Ферми по всему объему сплава. В результате образуется электрический диполь, взаимодействующий с примесными атомами иной валентности, чем у атомов растворителя. Для сплавов на основе меди показано [68], что упругое взаимодействие в несколько раз (от 3 до 7) сильнее электрического. Эффект экранирования при этом не учитывался. Следовательно, за исключением случая ионных кристаллов, электрическим взаимодействием можно пренебрегать.

Хотя и химическое, и упругое, и электрическое взаимодействия создают силы притяжения, которые стремятся затянуть примесные атомы в область дислокации, физические причины образования скоплений атомов в разных случаях могут быть совершенно различными. При химическом взаимодействии наблюдается насыщение скоплений атомов в результате установления гетерогенного равновесия между дефектом упаковки и матрицей [66]. Коттрелл и Билби [67], а также Кочард с сотрудниками [69] и Уэбб [70] показали, что поле упругой деформации вокруг дислокации насыщается, если в малый элементарный объем dV около дислокации попадает слишком много примесных атомов. Этот эффект, вероятно, важен только тогда, когда энергия несоответствия размеров атомов имеет большую величину, т. е. только в случае межузельных примесных атомов (растворы внедрения). Недавно Томсон [71] подверг критике концепцию насыщаемости упругого поля дислокации, рассмотрев случай точечных сингулярностей в изотропной упругой среде. Пренебрегая нелинейными членами, он показал, что полная энергия взаимодействия между примесными атомами и дислокациями линейно зависит от расстояния в области повышенной плотности примесных атомов (в объеме dV) и, что, следовательно, насыщения не должно быть. Этот результат вытекает из линейности уравнений теории упругости и носит вполне общий характер. Томсон пришел к выводу, что основными силами, определяющими явление насыщения, являются силы ближнего порядка (химическая связь и нелинейные силы), т. е. те самые силы, которые приводят к образованию (дисперсных) выделений. Следовательно, изучение насыщения равнозначно изучению за-

рождения дисперсной фазы в твердом теле, т. е. задаче трудно поддающейся решению на основе теории упругости. Из данного Коттреллом решения задачи о силах электрического взаимодействия также следует, что плотность электростатической энергии линейно зависит от концентрации растворенных частиц и, значит, тоже исключает возможность насыщения.

Электропроводность также должна как структурно-чувствительное свойство существенно зависеть от порядка размещения атомов в твердом растворе. Благодаря волновым свойствам электронов любое нарушение строгой периодичности в кристаллической решетке приводит к рассеянию свободных электронов проводимости [72] и, следовательно, дает вклад в величину электросопротивления. Следовательно, дислокации [73], вакансии [74], беспорядочно распределенные примесные атомы и дефекты упаковки [75] должны увеличивать «остаточное» электросопротивление сплава, на которое накладываются эффекты ближнего порядка и возникновения скоплений. Резистометрические исследования кинетики упорядочения сплавов медь — золото и других сплавов, характеризующихся дальним порядком [76], отчетливо выявляют чувствительность электросопротивления к наличию ближнего и дальнего порядка в твердых растворах. Влияние размеров скоплений примесных атомов или небольших упорядоченных скоплений приводит к «резонансному» рассеянию электронов и, следовательно, к возникновению максимумов электросопротивления, появляющихся при достижении скоплениями определенных размеров, приблизительно равных длине волны Ферми электронов проводимости [77]. Данные опытов с состаренными дуралюмином [78], меднопалладиевыми и золотоникелевыми сплавами согласуются с этим выводом. Вследствие структурной чувствительности электросопротивления твердых растворов его трудно объяснить на основе какой-то определенной модели. Подобное же положение существует и для всех свойств, связанных с переносом электронов (теплопроводность, термоэлектродвижущая сила, гальваномагнитные эффекты и т. д.), так как дефекты, скопления и степень локального порядка влияют на рассеяние электронов, что в свою очередь дает определенный вклад в величину характеристик, связанных с переносом электронов.

Влияние дефектов решетки на прочность металлов и сплавов обстоятельно изучали Коттрелл [82], Мотт и Набарро [81], Паркер [83] и другие ученые [84, 85]. Как показали эти авторы, беспорядочно распределенные примесные атомы образуют у дислокаций или в матрице скопления, заметно влияющие на механические свойства (например, приводящие к возникновению зуба текучести в сплавах, к упорядочению твердых растворов и т. д.). Фишер и Харт [84] отмечают, что важную роль в упрочнении твердых растворов играют дисперсные частицы и сопротивление сплава нарушению ближнего порядка.

Часто большое значение имеет и взаимодействие дислокаций с другими дефектами, например в случае деформационного упрочнения за счет образования нагромождений дислокаций у межзеренных границ. Однако вопросу о влиянии вакансий на упрочнение металлов и сплавов стали уделять внимание только лишь недавно. Вообще говоря, надо полагать, что вакансии, подобно примесным атомам, должны притягиваться к дислокациям и создавать атмосферы, порождая тем самым эффекты, аналогичные тем, которые вызываются скоплениями примесных атомов у дислокаций и дисперсными скоплениями в матрице. Поэтому работы по изучению вакансионного упрочнения проводились на чистых металлах, чтобы избежать маскирующего действия примесных атомов. Коттрелл в работе [86] сообщает о некоторых недавних экспериментах по изучению упрочняющего влияния вакансий, образующихся в металле при закалке или облучении [87, 88]. Закалочное упрочнение весьма сходно с радиационным; в обоих случаях оно обусловлено блокированием дислокаций, как это показывают опыты по внутреннему трению¹ [89]. Упрочнение закалочными вакансиями может быть вызвано: а) либо изменением структуры ядра дислокаций; б) либо образованием сидячих дислокаций при захлопывании скоплений вакансий. Первый механизм был предложен Коттреллом [86], исходя из модели движения ступенек, возникших на краевой дислокации при конденсации вакансий [87], и их аннигиляции в ядрах дислокаций. Кимура, Маддин и Кульман-Вильсдорф [87] предполагают, что избыточные вакансии образуют скопления, которые затем превращаются в петли сидячих дислокаций при захлопывании таких скоплений. Эти петли могут вызвать упрочнение, если они действуют как дислокационные источники с высокой энергией активации. Более правдоподобное объяснение дали Торнтон и Хирш [90], которые видят причину упрочнения во взаимодействии скользящих дислокаций с петлями сидячих дислокаций, вызывающими переползание дислокаций на неблагоприятные для скольжения плоскости, например на плоскости (100) в кристаллах с гранецентрированной кубической решеткой. В последних экспериментальных исследованиях Хирша и Силкокса [91] не обнаружены признаки образования дислокационных петель в алюминии и тетраэдрических дефектов упаковки в золоте в результате захлопывания скоплений вакансий. Такие конфигурации наблюдаются в металлах как с большой, так и с малой энергией дефектов упаковки. Это может рассматриваться как веский довод в пользу предположений Кимуры с сотрудниками, Торнтон и Хирша. Логично предположить, что вызываемые вакансиями и примесными атомами эффекты упрочнения твердого раствора должны быть аналогичными.

¹ Barnes R., Hancock N., U. K. Atomic Energy Research Estab. Report (готовится к печати), 1957.

Теплота растворения является важной химической характеристикой, которую следует определенно отнести к структурно чувствительным свойствам. Клеппа [19] наблюдал заметное влияние состояния локального порядка на величину ΔH^M . Как следствие, структурно чувствительное взаимодействие дислокаций с примесными атомами должно оказывать особое влияние на величину энергии растворения для систем с малой растворимостью. Попытки наблюдения этого эффекта предпринимались лишь для твердых растворов внедрения¹.

Трудности, связанные с измерением энергии растворения, обусловлены влиянием примесных атомов на энергию образования и миграции вакансий [92]².

Новейшие опыты по закалке разбавленных растворов на основе платины, проведенные Пирсоном и Бредшоу [92], показывают, что по величине энергии растворения эти сплавы мало отличаются от чистой платины. Проведенные Векслером [93] опыты показывают, что энергия образования вакансий в сплавах высокой концентрации системы золото — кадмий гораздо меньше, чем в чистом золоте. В данном случае возникают некоторые трудности в связи с тем, что эти сплавы подвержены низкотемпературному упорядочению. Наиболее важным следствием влияния примесных атомов на образование вакансий должно быть их воздействие на диффузию атомов³ и на высокотемпературную ползучесть сплавов [94].

Экспериментальные факты, относящиеся к структуре твердых растворов

За последние десять лет значительный прогресс в понимании структуры твердых растворов был достигнут благодаря применению методов диффузного рассеяния рентгеновых лучей, в том числе и рассеяния под малыми углами (см. обзорные работы Уоррена и Авербаха [95, 96] в трудах семинара ASM).

Наиболее плодотворным оказалось изучение небрэгговского рассеяния рентгеновых лучей твердыми растворами, хотя в некоторых важных случаях весьма ценные сведения дает дифракция нейтронов.

¹ Darken L. S. (неопубликованная работа).

² Предположение о взаимосвязи между вакансиями и примесными атомами в сплавах уже давно было высказано Джонсоном [Phys. Rev., 56, 814, (1939)] на основе данных по изучению диффузии в разбавленных сплавах. Позже де-Сорбо, Трифтис и Тернбалл [Acta Met., 6, 401, (1958)], а также Федериги [Acta Met., 6, 379, (1958)] показали, что быстрое протекание процесса низкотемпературного старения, вероятно, определяется закреплением закалочных вакансий в комплексных скоплениях вакансий и примесных атомов.

³ Важная роль взаимодействия вакансий с примесными атомами детально изучена экспериментально и теоретически Лазарусом, Слифкиным и их сотрудниками из Иллинойского университета (см. том семинара ASM 1955 г. под названием «Примеси и несовершенство»).

Если монохроматический пучок рентгеновых лучей падает на кристалл твердого раствора, то вызываемая кристаллом дифракция складывается из двух частей: резких брэгговских рефлексов и диффузного рассеяния. Отражения под углами Брэгга дают представление о «средней» кристаллической структуре образца, т. е. о размерах и форме элементарной ячейки и о среднем положении атомов в этой ячейке. Явление диффузного рассеяния связано с различными отклонениями от идеальной периодичности решетки кристалла, например с несовершенствами строения (дислокации, вакансии, колебания решетки) или наличием примесных атомов иной величины с другим коэффициентом рассеяния, чем для атомов растворителя.

Уоррен, Авербах и Робертс [97] показали, что интенсивность рассеянных рентгеновых лучей (без поправки на тепловое рассеяние), обусловленную ближним порядком и размерным фактором, можно выразить (в электронных единицах) следующим соотношением:

$$\frac{I_{\text{дифф}}}{\chi_A \chi_B (f_A - f_B)^2} = \sum_{m,n} \alpha_n \exp(ik \cdot r_{mn}) + \sum_{m,n} \beta_n \cdot ik \exp(ik \cdot r_{mn}), \quad (14)$$

где α_n — коэффициент ближнего порядка для n -го слоя атомов вокруг атомов элемента B ; β_n — параметры размерного фактора. Обычно значения β_n из-за их малости можно измерить лишь для ближайших соседних атомов; таким образом, основной вклад дает член с $n = 1$. Однако в некоторых системах заметную роль играет также член $\beta_2 \cdot \chi_A$ и χ_B — молярные доли атомов A и B , а r_{mn} — расстояние до атома A , находящегося в позиции m в n -м слое соседних атомов, окружающих атом B . Коэффициенты ближнего порядка α_n определены так, что случай $\alpha_n = 0$ соответствует неупорядоченному раствору [95]. Если α_n имеет отрицательное значение, то должны преобладать *ближайшие* соседние инородные атомы; если же α_n положительно, то должны преобладать *ближайшие* соседние одинаковые атомы. Для иллюстрации этой особенности и ее влияния на $I_{\text{дифф}}$ на рис. 17 воспроизводится график $I_{\text{дифф}}$ для полностью неупорядоченных твердых растворов, для твердых растворов с наличием ближнего порядка ($\alpha_1 < 0$) и с тенденцией к образованию скоплений примесных атомов ($\alpha_1 > 0$). Несмотря на популярность среди термохимиков представлений об «упорядоченных» твердых растворах, результаты измерения диффузного рассеяния показывают, что в реальных твердых растворах совершенно беспорядочное распределение почти никогда не встречается.

Всегда наблюдается тенденция к образованию либо ближнего порядка, либо же скоплений в соответствии с правилом Фриделя о кривизне кривой валентности.

Коэффициент β_n выведен Уорреном [97] на основе предположения о том, что межатомные расстояния для ближайших соседних атомов могут быть трех видов, а именно: r_{AA} , r_{BB} и r_{AB} в зависимости от особенностей рассматриваемой пары ато-

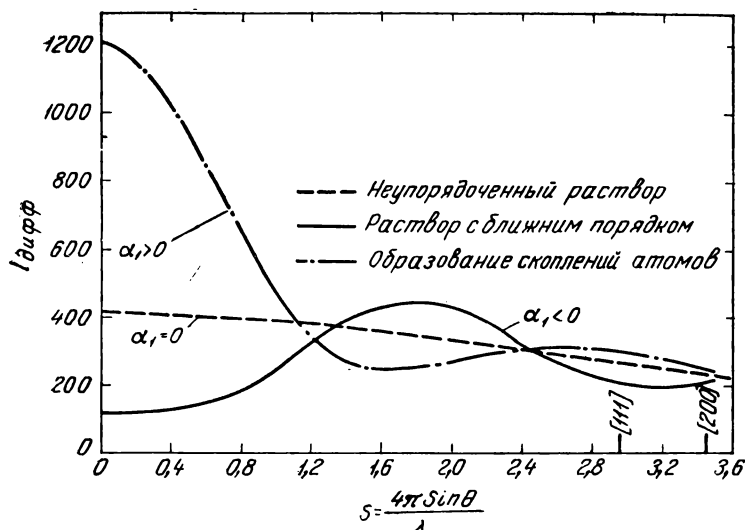


Рис. 17. График интенсивности диффузного рассеяния от порошковых образцов, рассчитанного для твердых растворов при полной разупорядоченности, наличии ближнего порядка и образования скоплений [95]

мов. Соответственно эти расстояния определяются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} r_{AA}^n &= r_n (1 + \varepsilon_{AA}^n); \\ r_{BB}^n &= r_n (1 + \varepsilon_{BB}^n); \\ r_{AB}^n &= r_n (1 + \varepsilon_{AB}^n), \end{aligned} \quad (15)$$

где r_n — среднее расстояние между атомами до n -го соседнего атома, рассчитанное по периоду решетки сплава; $\varepsilon_{AA}^n = (r_{AA}^n - r_n)/r_n$ и т. д.

В результате измерений, связанных с учетом влияния размерного фактора, установлено, что атомный радиус в решетке сплава зависит от его состава (рис. 18 и 19) и что атомы уже не размещаются в средних (идеальных) положениях в решетке. Этот вывод был получен с учетом того, что величина β_1 не равна нулю. Значения ε , определенные по β_1 , характеризуют локальное смещение атомов из среднего положения узлов решетки.

ки. В табл. 7 и на рис. 20—22 обобщены результаты измерений α_1 и β_1 для ряда систем. Значения α_1 нужны при подсчете числа связей атомов матрицы с ближайшими соседними инородными

Таблица 7

Коэффициенты ближнего порядка для сплавов алюминий — цинк и алюминий — серебро^{1,2}

x_{Zn}	α_1	Число атомов цинка в первом слое при 400° С		
		в неупорядоченном растворе	экспериментальное значение	разность
0,10	0,08	1,2	1,1	0,1
0,15	0,11	1,8	1,6	0,2
0,20	0,13	2,4	2,1	0,3
0,30	0,15	3,6	3,06	0,54
0,40	0,156	4,8	4,05	0,75
0,50	0,16	6,0	5,04	0,96

Влияние температуры

Температура, °С	α_1	Число атомов цинка в первом слое у сплава 0,9 Al — 0,1 Zn		
		в неупорядоченном растворе	экспериментальное значение	разность
300	0,09	1,2	1,09	0,11
400	0,08	1,2	1,10	0,10
500	0,075	1,2	1,10	0,09

Число атомов серебра в первом слое при 540° С у сплава 0,9Al — 0,1Ag

	α_1	В неупорядоченном растворе	Экспериментальное значение	Разность
0,1Ag	0,15	1,2	1,02	0,18

¹ Рентгеновские данные свидетельствуют о том, что атомы алюминия, серебра и цинка имеют почти одинаковые размеры, благодаря чему вклад от энергии деформации отсутствует; наблюдающиеся положительные значения доказывают преобладание скоплений однородных атомов.

² По данным Рудмана и Авербаха, Acta Met., 2, 576 (1954).

атомами в твердом растворе. Зная величину ϵ и число связей с инородными атомами, можно рассчитать вклады энергии упругой деформации и химической энергии в теплоту смешения $\Delta H_{\text{смеш}}$ на основе квазихимической теории и сравнить полученные значения с экспериментальными данными. Общее соответствие оказывается не особенно хорошим, причем в ряде случаев

экспериментальные значения α_1 и β_1 противоречат данным предсказаний теории, что особенно заметно для сплавов золото — никель и медь — платина. Затруднения в этих двух случаях, видимо, обусловлены тем, что величина атомов золота иная, чем атомов никеля, а в случае системы медь — платина возможна поляризация электронных d -оболочек. Интересный эффект наблюдался в сплавах литий — магний. На кривой зависимости периода решетки от состава существует минимум, свидетельствующий о том, что расстояние между атомами лития и магния меньше, чем расстояния между атомами одного лития или од-

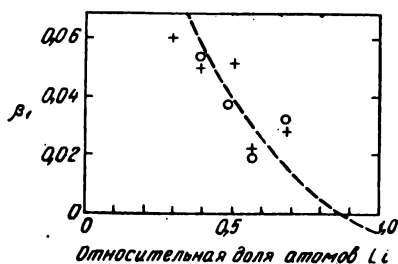


Рис. 18. Коэффициент учета влияния величины атомов β_1 для системы Li—Mg [98]:

○ по преобразованию Фурье с поправкой;
+ по методу наименьших квадратов

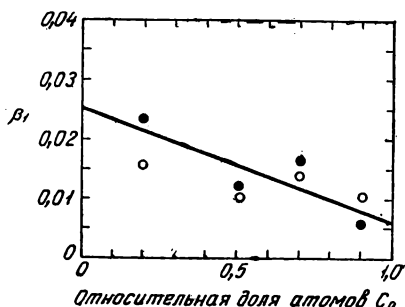


Рис. 19. Коэффициент учета влияния величины атомов β_1 для системы Co—Pt [49]:

○ без учета затухания; ● с учетом затухания

ного магния (рис. 23). Обычно считают, что диаметр атомов (при данной концентрации примеси) не зависит от природы ближних соседних атомов, но тогда расстояние между атомами лития и магния должно равняться среднему арифметическому расстоянию между атомами лития или магния. Следовательно, полученные Хербштейном и Авербахом [98] данные о влиянии величины атомов допускают такую трактовку, что атомы лития и магния в твердом растворе сохраняют размеры, характерные для чистых металлов, тогда как расстояние между атомами лития и магния из-за ионного взаимодействия, обусловленного смещением заряда, становится меньше среднего значения. Измерения α_1 , проведенные Хербштейном, согласуются с этим предположением (см. рис. 20).

Как известно, смещение атомов вследствие тепловых колебаний решетки также дает вклад в диффузное рассеяние. Тщательное измерение температурной компоненты диффузного рассеяния должно позволить обнаружить и определить изменение спектра колебаний при образовании твердого раствора. Эти изменения колебаний и, следовательно, изменения дебаевской температуры θ отражаются на энтропийных вкладах смешения сплавов. Известные в настоящее время данные для немногочис-

ленных систем [99], [95] более или менее согласуются с данными по упругим постоянным.

Из уравнения (14) видно, что $I_{\text{дифф}}$ пропорционально $(f_A - f_B)^2$. Это означает, что для сплавов медь — цинк, железо —

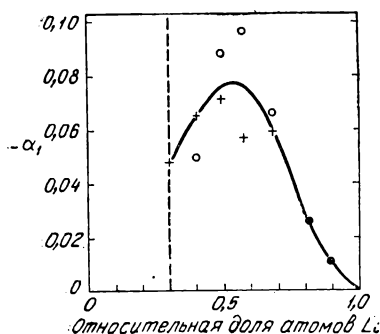


Рис. 20. Коэффициент учета влияния ближнего порядка α_1 для системы Li—Mg [98]:

○ анализ Фурье с поправкой; + по методу наименьших квадратов; ● по оценочным выкладкам

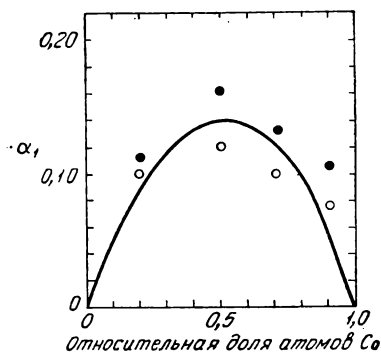


Рис. 21. Коэффициент ближнего порядка α_1 для системы Co—Pt [49]:

○ с учетом затухания; ● без учета затухания

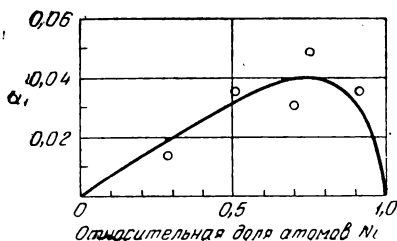


Рис. 22. Коэффициент ближнего порядка α_1 для системы Au—Ni [37]

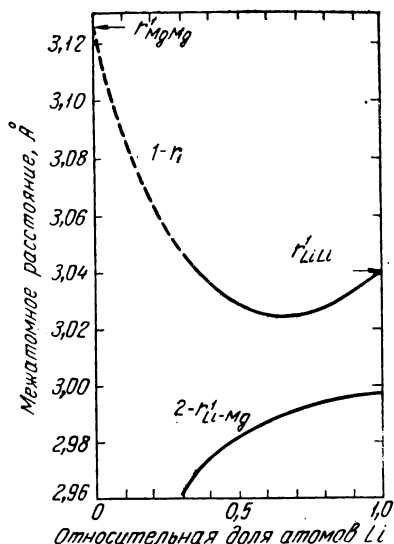


Рис. 23. Межатомные расстояния в системе Li—Mg [98]:

1 — среднее межатомное расстояние r_1 (по параметрам решетки); 2 — расстояние r Li—Mg

медь, а также хром — никель¹ интенсивность диффузного рассеяния рентгеновых лучей, обусловленная ближним порядком, а

¹ Например, недавние работы по дифракции нейтронов [101] позволили уточнить вопрос о том, является ли упорядоченной структура сплава, соответствующего составу соединения Ni_3Cr . Было установлено отсутствие упорядочения.

также размерный эффект трудно поддаются экспериментальному наблюдению. Изучение дальнего порядка в этих материалах также затруднительно. С другой стороны, коэффициенты рассеяния нейтронов должны существенно различаться для перечисленных материалов и, следовательно, можно полагать, что дифракция нейтронов окажется полезной при подобных исследованиях.

Между рассеянием рентгеновых лучей и нейтронов атомами существует некоторое различие, причины которого необходимо рассмотреть несколько подробнее, чтобы добиться правильной интерпретации экспериментальных данных. Влияние рентгеновых лучей в первую очередь обусловлено ядерными силами ближнего порядка. Интересное исключение наблюдается, когда электроны ядер атомов железа сообщают атомам сплава постоянный магнитный момент. Так как нейтроны сами обладают магнитным моментом, они взаимодействуют с атомным магнитным моментом, благодаря чему происходит взаимное наложение двух эффектов рассеяния, вызываемых магнитными и ядерными силами. В некоторых случаях магнитное взаимодействие может быть сравнимым по величине с ядерным взаимодействием или даже превосходит его. Это дает возможность получить сведения относительно магнитной системы кристалла, а также относительно ближнего и дальнего порядков в кристалле. Работа Шулла и Вилкинсона [100] по таким сплавам переходных металлов, как железо — кобальт, кобальт — хром, никель — железо и упорядоченному сплаву состава Ni_3Mn , позволила изучить магнитное разупорядочение и образование сверхструктур. Проведенное указанными авторами тщательное изучение рассеяния, вызываемого магнитным разупорядочением, свидетельствует о том, что магнитные моменты атомов разных элементов различаются между собой, причем картина, свойственная атомам в чистых элементах, изменяется в случае сплавов. Установлено, что с изменением состава изменяются моменты атомов всех элементов, хотя увязать подобное изменение с электронной концентрацией не удалось. Например, установлено, что магнитный момент железа снижается при добавлении хрома. Для сплава состава Ni_3Fe степень магнитного рассеяния показывает, что индивидуальные магнитные моменты зависят от состава, но не связаны с состоянием химического порядка сплава. Следовательно, надо полагать, что локальная концентрация электронов, окружающих атом, дает при определении величины их магнитных моментов меньше сведений, чем общая электронная концентрация сплава.

За последнее время исследователи стали уделять больше внимания возможностям получения сведений о природе физической структуры металлов и сплавов методами трансмиссионной электронной микроскопии и диффузного рассеяния нейтронов. Об исследованиях Хирша с сотрудниками, пользовавшихся

микрографической методикой, уже говорилось в дискуссии по дефектам упаковки. Авторы работ [102] и другие недавно этим методом исследовали скопления вакансий в благородных металлах и скопления примесных атомов в сплавах медь — алюминий. В работах Вейсса с сотрудниками [103], а также Аткинсона с сотрудниками [104] показано, что легкость прохождения нейтронов сквозь металл и легкость получения длинноволновых пучков имеют особо большие преимущества для исследований дислокаций в металлах методом рассеяния под малыми углами.

5. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Результаты измерения определенных физических характеристик металлов и их твердых растворов должны дополнить данные теоретических исследований твердых растворов, давая важные сведения об их электронном строении и, следовательно, позволяя судить о пригодности той или иной модели твердого раствора. Некоторые особо важные эксперименты перечисляются ниже и будут обсуждены в последующих разделах:

а) опыты по исследованию интенсивности рентгеновых линий и дифракции нейтронов; измерения абсолютной интенсивности брэгговских линий должны дать сведения о пространственном распределении электронов около узлов кристаллической решетки; исследования дифракции нейтронов должны в принципе позволить определить величину и ориентацию атомных магнитных моментов в кристалле;

б) измерения удельной электронной теплоемкости; определение линейно зависящего от температуры члена удельной теплоемкости γT должно позволить определить форму кривой плотности состояний вблизи от поверхности Ферми;

в) измерения электросопротивления; в принципе измерение электросопротивления должно дать сведения о форме кривой $N(E)$ в твердых растворах, так как вероятность перехода для заданной степени возмущения пропорциональна плотности состояний на поверхности Ферми.

Изучение интенсивности рентгеновых лучей и дифракции нейтронов

В более поздней работе Вейсса и ДеМарко [105]¹ трактуется вопрос об определении коэффициента атомного рассеяния для

¹ В более поздней публикации Баттермана [Phys. Rev. Letters, 2, 47 (1959)] сообщается, что в данные Вейсса и ДеМарко для железа вкралась ошибка. Трудность, видимо, обусловлена тем, что в экспериментальные результаты приходится вносить поправки на экстинкцию, надежного теоретического метода оценки величины которых пока не существует. Баттерман пользовался наклепанными образцами, чтобы сделать влияние экстинкции пренебрежимо малым. По его данным, на каждый атом железа приходится $6,2 \pm 0,43$ d -электрона, что хорошо согласуется с данными расчетов на основе волновых функций свободного атома.

ряда чистых переходных элементов (хром, железо, кобальт, никель и медь). Из этих данных им удалось определить конфигурацию внешних электронных оболочек атомов в чистых твердых телах. Эти исследования полезны с точки зрения пересмотра наших представлений об электронной структуре перечисленных металлов.

Их экспериментальная методика сводилась к следующему:

1) к измерению величины «абсолютного коэффициента рассеяния», из которой вычитали «аргонное ядро», рассчитанное по методу самосогласующегося поля; полученный результат характеризует вклад в величину коэффициента рассеяния, создаваемый $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -электронами. Радиальная протяженность заряда $4s$ - и $4p$ -электронов такова, что их вкладом в величину коэффициента рассеяния допустимо пренебречь;

2) к изысканию абсолютных значений величины коэффициента рассеяния с внесением поправок на первичную и вторичную экстинкцию, степень шероховатости поверхности образца, дисперсию, тепловое диффузное рассеяние, данные абсолютных показаний и коэффициент поглощения. Если предположить, что остаточный коэффициент рассеяния (после внесения соответствующих поправок и вычета влияния аргонного ядра) обусловлен только действием $3d$ -электронов для случая наименьших углов брэгговского отражения, то для определения числа $3d$ -электронов достаточно

знать только высоту пика. Ниже приводятся эти результаты для хрома, никеля, кобальта, железа и меди.

Таблица 8

Металл	Число $3d$ -электронов		Отношение числа $4s$ -электронов к числу $4p$ -электронов	
	в твердом растворе	в атоме	в твердом растворе	в атоме ($4s$)
Медь	$9,8 \pm 0,3$	10,0	1,0	1,0
Никель	$9,7 \pm 0,3$	8,0	0,5	2,0
Кобальт	$8,4 \pm 0,3$	7,0	0,6	2,0
Железо	$2,3 \pm 0,3$	6,0	5,7	2,0
Хром	$0,2 \pm 0,4$	5,0	5,8	1,0

Нельзя не отметить значительного несоответствия этих результатов известным представлениям о конфигурациях $3d$ -электронов для свободных атомов.

Последние опыты по исследованию дифракции нейтронов, проведенные Шуллом и Уилкинсоном [100] для некоторых переходных металлов и их сплавов, дали важные сведения о магнитных полях в кристаллах этих материалов. Результаты измерения диффузного рассеяния нейтронов позволяют определить верхний предел величины атомного момента при отсутствии ориентационной корреляции. Для элементов первых подгрупп пятой и шестой группы верхний предел получился равным около $0,2 \mu_B$. Результаты измерения рассеяния, вызываемого магнитным разупорядочением, показывают, что магнитные моменты компонентов сплава различны и что изменение химического

состава сплавов сопровождается изменением величины их магнитного момента (рис. 24—26). С учетом этих изменений можно предположить, что величина магнитного момента того или иного атома определяется величиной отношения e/A , а не особенностями расположения электронов вокруг конкретного атома. Поскольку оказалось, что для всех исследованных сплавов форма кривой зависимости изменения величины магнитного коэффициента от угла рассеяния удовлетворительно согласуется с данными для чистого железа, можно предположить, что магнитные оболочки, создающие магнитные моменты в сплавах, мало различаются для разных переходных элементов, изученных в данных опытах. Особо интересный результат наблюдается для системы кобальт — хром, которая дает заметное отклонение от кривой Слейтера — Полинга для среднего магнитного момента. Подобное anomальное отклонение пытались объяснить введением в решетку кобальта антиферромагнитных атомов хро-

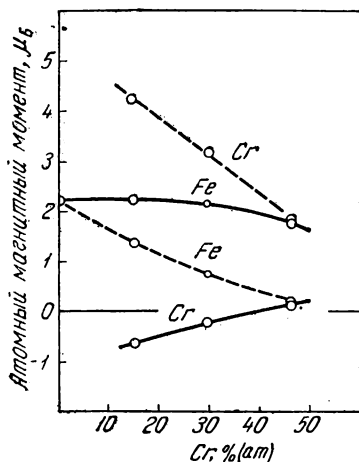


Рис. 24. Атомные магнитные моменты неупорядоченных сплавов Fe—Cr [100]

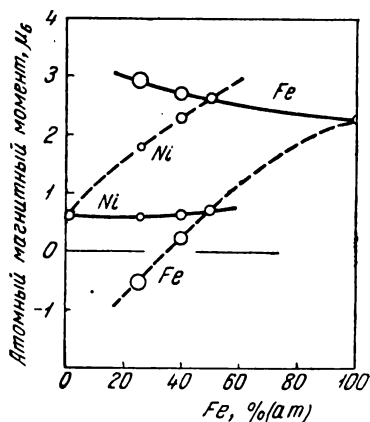


Рис. 25. Атомные магнитные моменты неупорядоченных сплавов Fe—Ni [100]

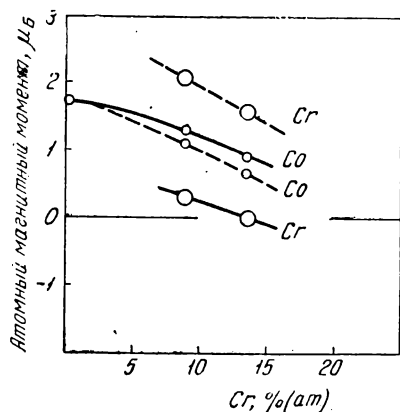


Рис. 26. Атомные магнитные моменты неупорядоченных сплавов Cu—Cr [100]

ма, что должно было бы приводить к большому ослаблению намагничивания. Однако это предположение было опровергнуто экспериментальными данными по рассеянию, вызываемому маг-

нитным разупорядочением, так как фактическое рассеяние оказалось приблизительно в 40 раз слабее того, что предсказывалось теорией.

В последнее время некоторые авторы выдвинули схемы электронного строения переходных элементов, основанные на данных Шулла и Вилкинсона, а также Вейсса и ДеМарко. Одна из таких моделей, предложенная Моттом и Стивенсом [114], будет рассмотрена в связи с вкладом, вносимым разупорядочением спинов в величину удельного электросопротивления. Другая модель была предложена позднее Ломером и Маршаллом для объяснения магнитных свойств двойных ферромагнитных сплавов. Ломер и Маршалл [106] предложили следующую классификацию переходных металлов и сплавов в отношении их *электронного строения*.¹

1. Валентные электроны подразделяются на два класса: $4s$ и $3d$ -электроны в состояниях $4s$ или $4p$, которые являются электронами проводимости и распределены по металлу, и d -электроны, концентрирующиеся около каждого атома.

2. Для некоторых металлов все электроны являются d -электронами, тогда как для других металлов возможны два различных состояния, находящихся в динамическом равновесии с плотностью проводимости.

3. В сплавах, у которых компоненты имеют одинаковую плотность свободных электронов, у всех атомов сохраняется конфигурация d -электронов, близкая к их конфигурации в чистом металле.

4. В сплавах, у которых плотность свободных электронов компонентов заметно различается, число d -электронов может изменяться, сглаживая эту разницу; так, при растворении в металлах с большим числом d -электронов атомы марганца и железа приобретают большое число d -электронов, а никель и кобальт при растворении в металлах с малым числом d -электронов проявляют тенденцию к утрате одного-двух электронов.

5. В сплавах с равновесием между состоянием проводимости и d -состоянием в матрице существует лишь одно d -состояние, пополняемое всяким дополнительным электроном проводимости, вводимым при легировании. Ломер и Маршалл предположили, что с возрастанием заряда ядра и добавлением электронов к аргонному ядру у всех элементов от калия до хрома электроны в $3d$ -состояниях практически отсутствуют, по сути дела все электроны у них являются электронами проводимости. С хрома начинают заполняться уровни $3d$ -электронов, а у кобальта наблюдается перестройка структуры с внезапным уве-

¹ В этой схеме магнитные свойства связываются в основном только со спиновым моментом d -электронов. Взаимодействие между магнитными моментами ближайших соседних атомов в кристалле остается неизменным даже по знаку. Магнитные моменты примесных атомов могут быть параллельны или антипараллельны моментам атомов ферромагнитного растворителя.

личением числа электронов типа $3d$ и малым числом электронов проводимости. Можно предположить, что такое строение с полностью заполненными $3d$ -оболочками сохраняют все элементы от меди до галлия [10]. Элементы, расположенные в периодической системе левее железа, имеют малое число d -электронов; правее железа находятся элементы с большим числом d -электронов.

«Разбавленные» двойные сплавы переходных элементов (в которых взаимодействием примесных атомов друг с другом допустимо пренебречь) можно подразделить в зависимости от сочетания чисел d -электронов у растворителя и примеси на четыре категории. Если у обоих элементов число d -электронов большое (или малое), то у атомов таких сплавов сохраняется исходная электронная конфигурация, характерная для чистого элемента; при растворении элемента с малым числом d -электронов в элементе с большим их числом атомы некоторых элементов с малым числом d -электронов сохраняют строение своей d -оболочки, но у железа и марганца наблюдается переход к структуре с большим числом d -электронов. Такие элементы с большим числом d -электронов, как никель и кобальт, при растворении в элементах с малым числом d -электронов, утрачивают до двух d -электронов, а медь и цинк, например, сохраняют обычное строение d -оболочки. Магнитный момент в таких сплавах почти полностью создается $3d$ -электронами. Надо отметить, что изменение плотности электронов проводимости у железа не влияет на величину магнитного момента. Это объясняется тем, что $3d$ -электроны в железе не находятся в равновесии с полосой проводимости. С другой стороны, у кобальта и никеля такое равновесие существует, так как спиновые моменты d -электронов в этих металлах при добавлении в систему электронов проводимости подавляются. В случае железа, кобальта и никеля спины любых d -электронов, привносимые примесными атомами, прибавляются к общему моменту либо ферромагнитно, либо антиферромагнитно. Ломер и Маршалл приходят далее к заключению о том, что кристаллическая структура *почти не влияет* на электронное строение. Они считают, что главным фактором, определяющим распределение электронов вокруг атома, является заряд ядра (совместно с граничными условиями для металла). По их взглядам, химическая природа ближайших соседних атомов и их расположение играют второстепенную роль. В случае железа, никеля и кобальта строение решетки *подгоняется* под электронную структуру, а *не наоборот*. Слабое влияние сил химической связи обусловлено, вероятно, узостью области электроотрицательности у железа, кобальта и никеля. Однако предполагать наличие слабого влияния этих сил в случае других растворителей было бы неправильно. На основе этой модели Ломеру и Маршаллу удалось достигнуть количественного соответствия своих вычислений экспериментальным результатам по

дифракции нейтронов для ферромагнитных сплавов. Подобным же образом данные их расчетов согласуются с опытными результатами для насыщающего намагничивания. Лишь для систем железо — марганец и кобальт — алюминий наблюдается несоответствие, но в обеих этих системах первичная растворимость ниже 5%. Менее успешными оказались их попытки по расчету данных для сплавов металлов последних периодов системы элементов Д. И. Менделеева. Некоторые трудности встретились при попытке подвести под эту общую схему металлы платиновой группы. Соответствие расчетных данных для других свойств, например электропроводности и удельной электронной теплоемкости, оказалось вполне удовлетворительное, а для кобальта и никеля даже совсем хорошим.

Удельная электронная теплоемкость

Одной из величин, которые определяют ряд свойств твердых растворов, является плотность состояний $N(E_{\text{макс}})$ на уровне Ферми. Данные низкотемпературных измерений линейного члена в удельной теплоемкости твердого типа γT можно связать с $N(E_{\text{макс}})$ следующим выражением, выведенным на основе электронной теории металлов:

$$C_{\text{эл}} = \gamma T = \frac{\pi^2 k^2}{3} N(E_{\text{макс}}) T,$$

где k — постоянная Больцмана. Следовательно, измерение коэффициента удельной электронной теплоемкости сплавов γ должно быть полезным при истолковании особенностей электронного строения твердых растворов, особенно в случае разбавленных растворов. Измерение удельной теплоемкости обычно проводят при температурах, достаточно низких для того, чтобы поправка на тепловые колебания решетки была мала, т. е. в области температур от 1 до 4,2° К.

Как предполагалось, измерение на разбавленных сплавах металлов с их ближайшими соседями по периодической системе элементов должно позволить определить кривую плотности состояний для металлов в узкой энергетической полосе, несколько выходящей вверх и вниз за нормальную поверхность Ферми, если предположить, что на строении полосы такое легирование не отражается. Хор, Мэттьюс и Уоллинг [107], а также Хор, Кувелитс и Мэттьюс [108] исследовали с указанных позиций сплавы палладий — серебро и палладий — родий со стороны палладия. Результаты проведенных ими измерений удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости¹ для системы палладий — серебро свидетельствуют об уменьшении величины

¹ Парамагнитная восприимчивость, обусловленная свободными электронами, при $E_{\text{макс}}$ тоже пропорциональна плотности состояний $N(E_{\text{макс}})$.

$N(E)$ с ростом концентрации серебра, как это видно из рис. 27—29. Элькок с сотрудниками [109], обсуждая данные Хора и сотрудников для системы палладий—серебро, показали, что предположение о параболической форме d -полосы не отвечает действительности. Данные, приводимые для системы палладий—родий, свидетельствуют о возрастании удельной электронной теплоемкости при введении небольших добавок родия. Это, по-видимому, позволяет предположить, что $E_{\text{макс}}$ для чистого палладия лежит сразу над пиком кривой $N(E)$.

Совсем недавно гораздо систематичнее подошли к решению указанной задачи Вей, Чан и Бек¹ для сплавов с объемно-

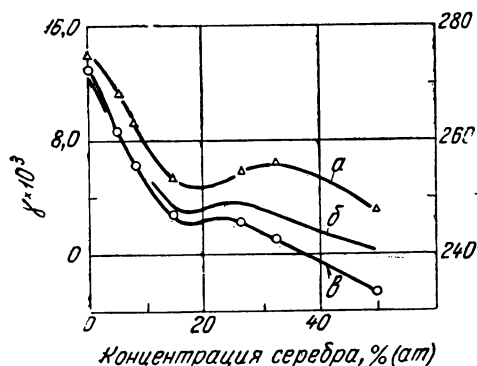


Рис. 27. Зависимость γ и θ_D от концентрации для сплавов Pd—Ag [107]:

a — кривая характеристической температуры θ_D ; b — скорректированные значения γ ; δ — экспериментальные значения

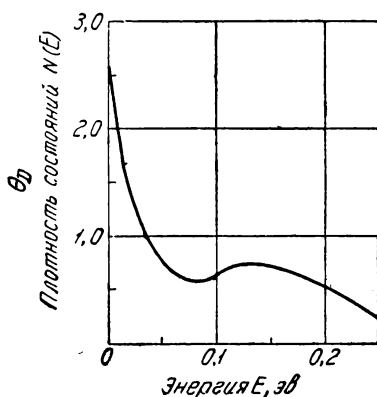


Рис. 28. Форма полосы для палладия, построенная по результатам измерения удельной теплоемкости [107]

центрированной кубической решеткой систем хром — железо и хром — марганец. Они приводят кривые удельной теплоемкости в температурной области 1,6—4,2° К. Рис. 30 иллюстрирует зависимость изменения линейного температурного коэффициента γ от величины электронной концентрации. Для сплава с содержанием 81% хрома и 19% железа существует большой пик со значением γ , более чем на порядок превышающим соответствующую величину для чистого хрома. Измеренные значения γ для чистого железа прекрасно согласуются с ранее сообщавшимися данными [114]. Аналогично, большие значения γ были обнаружены и в системе хром — марганец при соответствующих значениях величины отношения e/A . Заманчиво попытаться интерпретировать эти данные как определяемые только плотностью состояний и электронной концентрацией. Однако было бы целесообразно увязать эти результаты с данными измерений

¹ Wei C., Cheng C., Beck P. (готовится к печати).

других типов. Эта важная работа сейчас продолжается. Результаты, полученные независимо Хором и Мэттьюсом [112] для сплава с содержанием 44% хрома и 56% железа, хорошо согласуются с кривой удельной теплоемкости, приводимой Вейем, Чаном и Бекон для хроможелезных сплавов.

Эксперименты, аналогичные проведенным Вейем с сотрудниками, были выполнены Рейном [110] в целях определения электронного вклада в удельную теплоемкость систем медь —

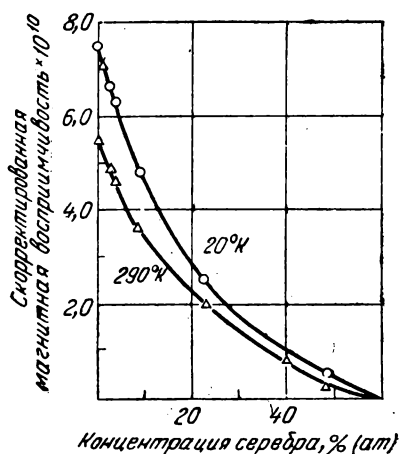


Рис. 29. Кривые изменения магнитной восприимчивости с поправкой на диамагнетизм ядра в зависимости от концентрации для сплавов Pd — Ag [107]

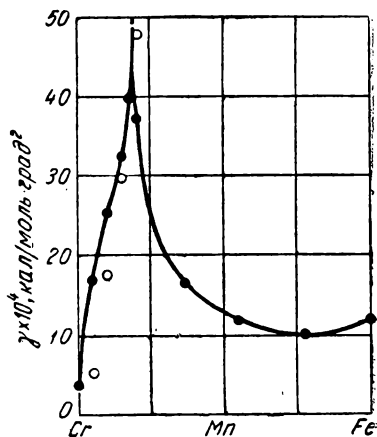


Рис. 30. Зависимость низкотемпературной удельной теплоемкости от электронной концентрации для объемноцентрированных кубических сплавов Cr—Fe и Cr—Mn

цинк и медь — германий. Результаты этих измерений показаны на рис. 31. По-видимому, их можно рассматривать как доказательство отсутствия соприкосновения поверхности Ферми в чистой меди с границами зоны, а это противоречит данным по магнитной восприимчивости, сообщаемым Генри и Роджерсом [113], и данным по аномальному скин-эффекту в чистой меди, сообщаемым Пиппардом, а также новейшим данным Козна [64] по электронной удельной теплоемкости и оптическим постоянным для чистой меди. Интересно отметить, что по данным Рейна кривые удельной теплоемкости систем медь — цинк и медь — германий проходят близко друг к другу во всем интервале значений до $e/A = 1,1$. Однако для $e/A > 1,1$ две кривые расходятся, причем для системы медь — германий величина $N(E)$ возрастает, а для системы медь — цинк она убывает. Этот эффект пока не нашел объяснения.

Даже из данных Рейна со всей очевидностью вытекает, что поверхность Ферми в системе медь — цинк при $e/A < 1,1$ перекрывает границы зоны. Это в некоторой степени согласуется с предложенным Козном значением $e/A = 1,04$ и значительно меньше значений, предсказанных на основе исходной модели «жесткой полосы» Джонса, дающей для случая сферических энергетических поверхностей $e/A \approx 1,36$. Причина столь большо-

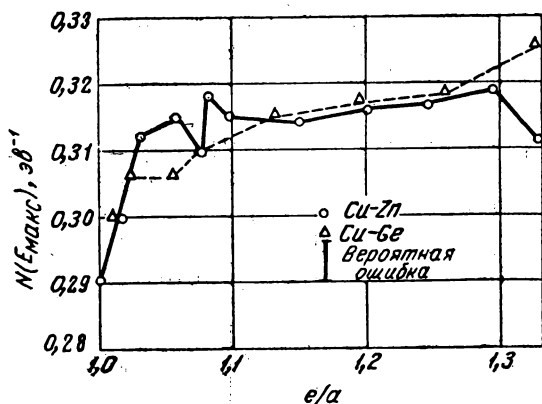


Рис. 31. Изменение $N(E_{\max})$ в зависимости от электронной концентрации для сплавов Cu—Zn и Cu—Ge, определенное экспериментально по данным измерений удельной электронной теплоемкости [110]

го расхождения заключается в том, что в меди электроны не являются вполне свободными и что, следовательно, предположение о сферической форме энергетических поверхностей не оправдывается.

Для переходных металлов и их сплавов наложение полос друг на друга усложняет истолкование результатов измерений удельной теплоемкости при 1°K , ибо полосы могут находиться и не находиться в состоянии динамического равновесия. Вопрос о равновесии особенно важен в связи с тем, что от наличия равновесия зависит возможность описания $3d$ -состояний в металлах первого большого периода (от титана до никеля) на основе модели строения полос. Последние исследования Мотта и Стivenса [114], основанные на подсчете числа $3d$ -электронов по методу Вейсса, показывают, что в определенных случаях полосная модель $3d$ -состояний соответствует действительности.

Попыток рассчитать структуру полос редкоземельных элементов и их сплавов почти не предпринималось из-за сложности строения их атомов. Однако новейшие экспериментальные исследования тепловых, магнитных и электрических свойств увенчались созданием некоторых интересных эвристических моделей

для этих металлов. Робертс и Локк [115] в последние годы провели измерения низкотемпературной удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости сплавов церия с лантаном (рис. 32 и 33). Значения удельной теплоемкости были определены для температурной области от 1,5 до 20° К. Измерения магнитной восприимчивости были проведены в интервале температур от 1 до 300° К.

Для чистого церия существует единственная аномалия при 12,3° К, которая расщепляется на две аномалии в случае сплавов. С повышением содержания примеси эти две аномалии сме-

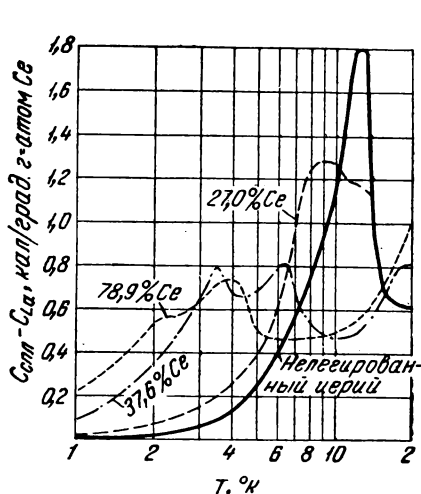


Рис. 32. Кривые изменения удельной избыточной теплоемкости сплавов Ce—La в зависимости от температуры [115]

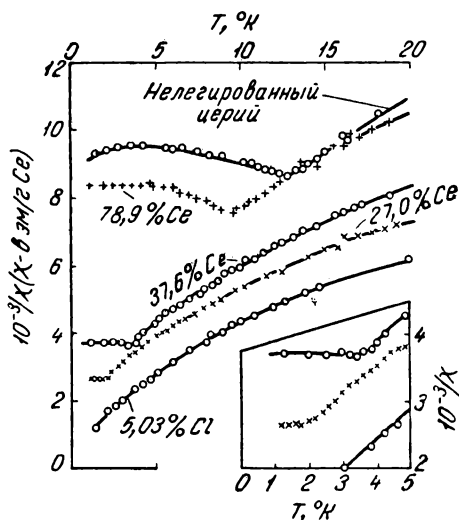


Рис. 33. Кривые изменения величины $1/\chi$ в зависимости от температуры для сплавов Ce—La [115]

щаются в область более низких температур (рис. 32). Возникновение низкотемпературной аномалии сопровождается изменением магнитных свойств сплавов (наибольшая величина магнитной восприимчивости наблюдалась в сплаве с максимальным содержанием примеси, а для двух других соседних по составу сплавов был характерен не зависящий от температуры парамагнетизм). Это объясняется тем, что в результате взаимодействия 4f-электронов возникает антиферромагнетизм [115]. Наблюдавшаяся аномальная двойственность удельной теплоемкости есть следствие двухступенчатого упорядочения орбит 4f-электронов.

Магнитная восприимчивость всех цериеволантановых сплавов подчиняется закону Кюри — Вейсса $\chi = c/(T - \theta)$. Постоянная Кюри C для этих систем увеличивается с ростом содержания лантана монотонно, свидетельствуя о том, что число 4f-

электронов на каждый атом церия¹ с повышением содержания лантана в растворе возрастает до 2—3. Интересно отметить, что заполнение $4f$ -состояний в церии происходит аналогично заполнению $3d$ -состояний у элементов с малым числом d -электронов элементами первого периода с большим числом d -электронов.

Электропроводность твердых растворов

Классическая теория свободных электронов² дает следующее выражение для электропроводности металла или сплавов:

$$\sigma = \frac{e^2 \tau N_{\text{эфф}}}{m}, \quad (16)$$

где $N_{\text{эфф}}$ — эффективное число свободных электронов в единице объема;

e — заряд электрона;

m — масса электрона;

τ — среднее время жизни электрона между двумя процессами рассеяния.

Исходя из изложенного, необходимо точно вычислить величины τ и $N_{\text{эфф}}$ по квантовой теории, чтобы получить точное значение τ . Воспользовавшись волновой механикой, находим, что

$$N_{\text{эфф}} = \frac{m}{h^2} \frac{1}{4\pi^3} \int \left(\frac{\partial E}{\partial K} \right)^2 \frac{dS}{|\text{grad} E|}, \quad (17)$$

где интеграл берется по поверхности Ферми. Из уравнений (16) и (17) вытекает, что проводимость металла или сплава зависит от следующих факторов:

1) от величины τ , обратной вероятности того, что электрон совершит за единицу времени переход или изменит энергетическое состояние в результате процесса рассеяния;

2) от величины площади поверхности Ферми «свободных» электронов проводимости.

Следовательно, если электропроводность того или иного материала зависит от двух вышеуказанных факторов, то необходимо знать его электронную структуру. Ниже мы последовательно развиваем эту мысль, рассматривая источники рассеяния, которые и определяют в конечном итоге величину электросопротивления твердого раствора.

В твердых растворах конечная величина электросопротивления возникает из-за некоторой неупорядоченности расположения

¹ Рост величины эффективного момента атомов церия в разбавленных сплавах предположительно обусловлен тенденцией к переходу электронов из состояний внешней валентности ($5d$ - или $6s$ -электроны) в незаполненные $4f$ -состояния.

² Прекрасное введение в теорию электропроводности дается в гл. VII монографии Мотта и Джонса, «The Theory of the Properties of Metals and Alloys». В гл. I, т. VI «Успехи физики металлов» Лоусон дает краткий обзор достижений теории электропроводности металлов.

атомов в кристаллической решетке, т. е. из-за искажения совершенной кристаллической структуры. Это разупорядочение может быть вызвано тепловыми колебаниями атомов, а также упорядоченным и неупорядоченным распределением примесных атомов, вакансий или дислокаций. В чистых металлах при обычных температурах наибольшее рассеяние электронов, ведущее к линейной температурной зависимости сопротивления, вызывает-

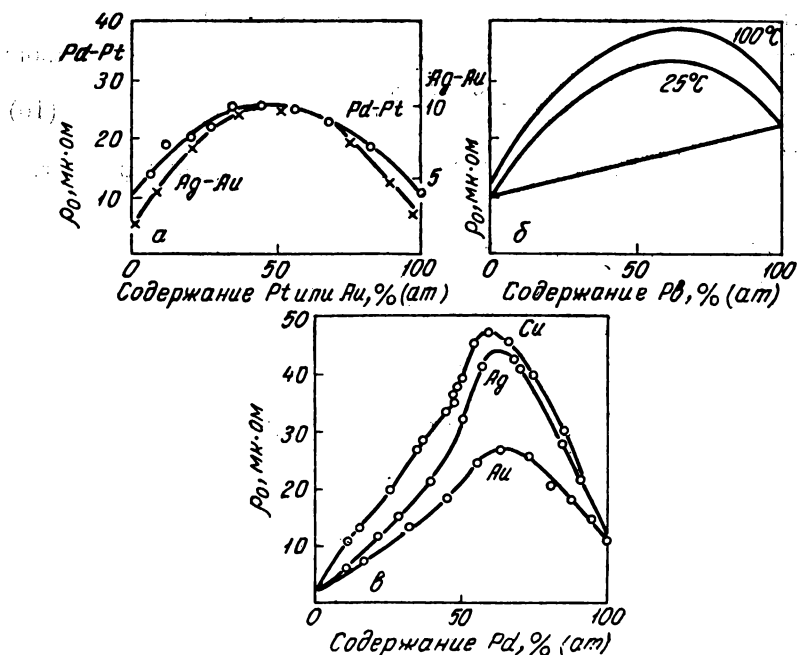


Рис. 34. Электросопротивление сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов:

a — —x— Ag — Au при 0° C (Бескман, диссертация Upsala, 1911); —o— Pd — Pt при 0° C (Geibel, Zeits. f. an. chem. 1911, 70, p. 240); *б* — In — Pb при 25 и 100° C (Курнаков, Жемчужный Zeits. f. an. Chem. 1909, 64, S. 149); *в* — сплавы Cu, Ag и Au с Pd при 0° C, (Cu — Pd и Ag — Pd по данным Свенссона, Ann. d. Physik 1932, 14, p. 699); Au — Pd — по данным Geibel. Zeits. f. an. Chem. 1911, 70, p. 240)

ся тепловыми колебаниями решетки. Для случая двойных сплавов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов кривая зависимости электропроводности от состава имеет U-образную форму, как это видно на рис. 34 [72]. Более того, температурный коэффициент электросопротивления для твердых растворов всегда бывает ниже, чем для металла-растворителя. Но кривая зависимости удельного электросопротивления от температуры может приобретать у твердых растворов характер, совершенно отличный от ее нормального линейного хода для чистых металлов. Это особенно справедливо для твердых раство-

ров, содержащих переходные металлы, и сплавов, для которых характерно наличие магнитных или кристаллографических превращений. Естественным следствием этого должно быть заметное уменьшение электросопротивления, наблюдающееся для сплавов с большой степенью упорядоченности.

Некоторые наиболее интересные результаты были получены для твердых растворов низкой концентрации, так называемых «разбавленных» растворов, в которых концентрация примесных атомов настолько мала, что они не взаимодействуют друг с другом. Таким образом, для разбавленных растворов удельное электросопротивление можно выразить так:

$$\rho = \rho_T + \rho_a, \quad (18)$$

где ρ — наблюдаемое электросопротивление;
 ρ_T — электросопротивление, обусловленное тепловым движением;
 ρ_a — электросопротивление, связанное с рассеянием электронов примесными атомами.

Чтобы учесть влияние таких структурных дефектов, как вакансии, дислокации и т. п., можно ввести добавочный член, отображающий влияние указанных дефектов.

Суммарный вклад от примесных атомов и структурных дефектов обычно и называется «остаточным электросопротивлением», причем его принято считать независимым от температуры. Уравнение (18), обычно называемое правилом Маттиссена [72], основано на следующих предположках:

- а) температура достаточно высока для того, чтобы все тепловое рассеяние можно было считать упругим;
- б) тепловое рассеяние и рассеяние, обусловленное примесными атомами, можно исследовать независимо друг от друга, так как интерференции не возникает;
- в) зависящая от температуры доля величины электросопротивления не связана с концентрацией примесных атомов или дефектов;
- г) добавка примесных атомов с той же валентностью, что и у атомов растворителя, не изменяет величины $N_{эфф}$.

В действительности ни одно из указанных предположений не соблюдается вполне строго, как это показано при последующем анализе. Общий расчет величины ρ требует, чтобы τ и $N_{эфф}$ были определены, исходя из основ электронной теории [72]. При расчете оказалось, что величина τ обратно пропорциональна $V_{возм}$, т. е. разности потенциалов реальной и идеальной решеток. Далее, мы связаны здесь с задачей определения возмущающего потенциала $V_{возм}$ и взаимодействующего с ним распределения электронов.

Мотт [116] впервые попытался подсчитать величину $V_{возм}$, обусловленную наличием примесных атомов, и вывел соответствующие выражения для случая разбавленных растворов сере-

ра, золота, цинка, галлия, олова и мышьяка в меди. Он исходил из того, что все валентные электроны переходят в полосу проводимости. Избыточный вклад в величину удельного электросопротивления возникает из-за рассеяния электронов, вызываемого заэкранированным пространственным кулоновским полем зарядов ядер примесных ионов. Воспользовавшись условиями Ферми — Томаса, он выразил потенциал рассеяния (возмущения) следующим образом:

$$V_{\text{возм}} = \frac{Z}{r} e^{-qr},$$

где Z — избыток валентных зарядов примеси ($Z = +1$ для цинка и $Z = +2$ для галлия). Им была получена следующая формула для определения приращения электрического сопротивления на 1% (ат.) добавки примесного элемента:

$$\Delta\rho = \frac{2\pi}{100} \frac{Z^2 e^2 m^2}{3\pi^2 \hbar^2} V_0 f(y); \quad (19)$$

$$y = \frac{q^2 \hbar^2}{4m^2 v^2};$$

$$f(y) = \ln(1 + y) - \frac{1}{1 + y}.$$

Здесь e — заряд электрона;

m — масса электрона;

V_0 — атомный объем.

Принято считать, что для случая раствора одновалентного элемента в одновалентном, например для раствора серебра в меди, поле ионного остова определяется разностью энергии у основания полос проводимости чистых металлов.

Влияние атомных размеров пренебрежимо мало, хотя можно ожидать, что искажение решетки будет возрастать с увеличением размеров добавляемого иона, а это должно приводить к пропорциональному изменению величины приращения $\Delta\rho$. Приведенные выше формулы вообще дают хорошее количественное соответствие для растворов всех благородных металлов, как это видно, например, по результатам Линде [117], который наблюдал возрастание удельного электросопротивления с введением малых добавок (в количестве, исключающим взаимодействие примесных атомов между собой) и установил следующие закономерности:

1) величина ρ линейно зависит от состава раствора;

2) $\Delta\rho = \alpha + \beta Z^2$,

где $\Delta\rho$ — приращение удельного электросопротивления на 1% (ат.) примеси;

Z — разность химических валентностей атомов растворителя и примеси;

α и β — постоянные.

Вторая из приведенных зависимостей эквивалента закономерности Мотта. К сожалению, Мотту пришлось считать $q = 0,3 \text{ \AA}$, чтобы достигнуть удовлетворительного согласия с результатами эксперимента. Это, очевидно, неправильно с точки зрения установленного Фриделем эффекта экранирования. Теория Мотта также становится неприменимой для случая $Z < 0$, так как она дает те же результаты, что и для $Z > 0$ [5]. Измеренные значения

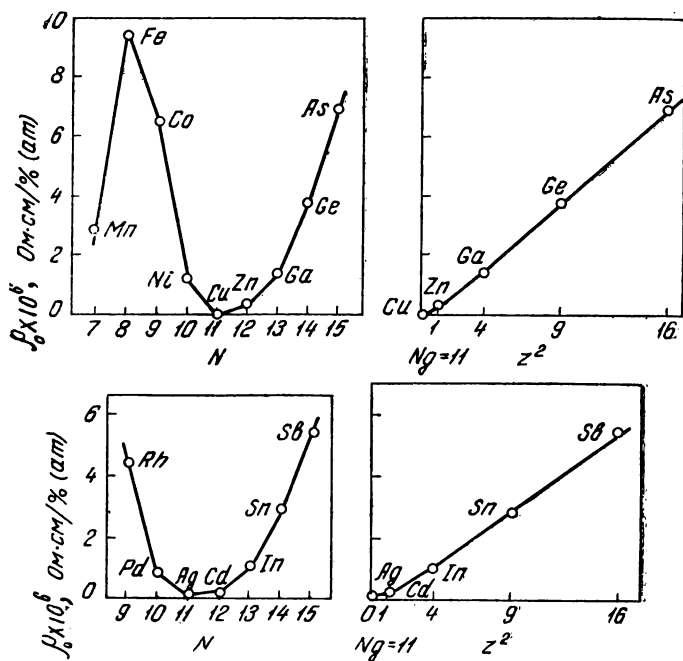


Рис. 35. Изменение электросопротивления меди при легировании 1% (ат.) примеси в твердом растворе:
 N — число электронов вне наружной оболочки инертного газа;
 Z равно $(N - 11)$ [117]

удельного электросопротивления, когда переходные металлы выступают в роли легирующих добавок, характеризуются наличием необъяснимых нерегулярностей изменения прироста этой характеристики при переходе от одного элемента к другому (например, при переходе от титана к никелю). Наблюдаемый прирост удельного электросопротивления получается гораздо больше для растворов переходных элементов в благородных металлах, чем для случая растворения цинка, галлия, германия и мышьяка (рис. 35). Мотт [114] объяснял эту особенность малой шириной полосы $3d$ -электронов, обладающей большой плотностью незанятых состояний.

В своей трактовке Мотт исходил из того факта, что вероятность перехода электрона проводимости из начального состояния на поверхности Ферми в какое-либо конечное положение пропорциональна конечной плотности состояний на этой поверхности. Так как плотность состояний в d -полосе на поверхности Ферми больше, чем плотность s -состояний при $E_{\text{макс}}$, вероятность скачка из s -состояния в d -состояние больше, чем для случая обычного рассеяния, предполагающего лишь переходы $s \rightarrow s$. Надо отметить, что s -электроны, перескочившие в d -полосу при рассеянии, в ней не остаются. Число переходов $s \rightarrow d$ равно числу переходов $d \rightarrow s$, так что результирующим эффектом являются переходы $s \rightarrow s$, причем d -состояние оказывается *промежуточным*.

В последнее время удалось наблюдать значительные отклонения от правила Маттиосена для разбавленных растворов таких переходных металлов, как медь, серебро и золото. Некоторые сплавы при конечной концентрации примеси (предполагающей взаимодействие примесных атомов), равно как и чистые переходные металлы или редкоземельные элементы, ведут себя подобным же образом. Коулс [118], Мотт [114] и прочие авторы приписывают это дополнительному процессу рассеяния, которое порождается наличием спинов у непарных электронов, локализованных в некоторых атомах. Подобный процесс приводит к возможности изменения спиновых состояний у электронов проводимости в процессе рассеяния. Следовательно, рассеяние, обусловленное *неупорядоченностью спинов*, может возникать из-за обменного взаимодействия между электронами проводимости и непарными электронами, локализованными в отдельных атомах, если непарные спины ориентированы беспорядочно [118]. Интуитивно можно полагать что подобный механизм вероятен в ряде определенных случаев, так как хорошо известно, что переходные элементы обладают постоянными спиновыми моментами и что обменное взаимодействие для этих металлов играет самую важную роль. Если в металле или сплаве происходит ферро- или антиферромагнитное упорядочение непарных спинов, наблюдается заметное уменьшение электропроводности. Аномалии электропроводности наблюдаются при температурах магнитного упорядочения, если существуют локальные спины, например в случае таких редкоземельных элементов, как диспрозий, гольмий и эрбий [119], или таких переходных элементов, как железо, никель, кобальт, марганец и титан (рис. 36—38). Фактически ни процесс перехода $s \rightarrow d$, ни рассеяние за счет разупорядоченности спинов сами по себе не являются причиной аномального изменения электропроводности. Однако в определенных случаях тот или иной из этих факторов оказывает преобладающее воздействие и может быть выявлен по данным температурной зависимости величины удельного электросопротивления, так как, например, рассеяние доминирует при переходах

$s-d$, когда непарные спины частично заполняют полосу (кобальт и никель). Однако этого не наблюдается в случае железа или редкоземельных элементов.

Удельное электросопротивление, обусловленное разупорядочением спинов, отличается от удельного электросопротивления, связанного с рассеянием $s-d$, тем, что оно при температурах выше точки Нееля (или Кюри) не зависит от степени нагрева. На основе этого мы можем распространить правило Маттиссена и на случай разупорядоченных спинов, добавив соответствующий член в выражение для «остаточного электросопротивления».

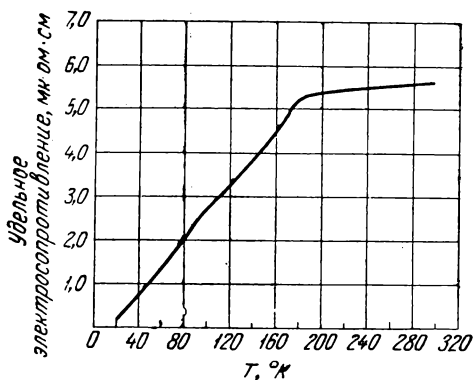


Рис. 36. Удельное электросопротивление диспрозия [119]

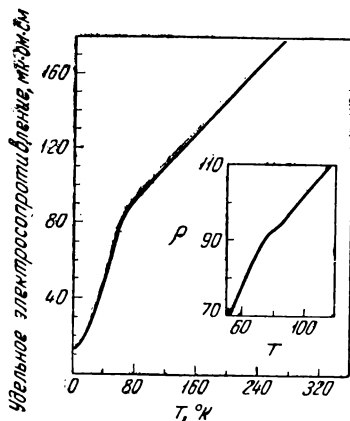


Рис. 37. Удельное электросопротивление эрбия [119]

Для упрощения анализа, следуя Коулсу [118], запишем правило Маттиссена в следующем виде:

$$\rho = \rho_T + \rho_a = (P_T + P_a)F, \quad (20)$$

где P_a и P_T — возмущения, создаваемые атомным и тепловым разупорядочением;

F — коэффициент, зависящий от конфигурации электронов проводимости, числа носителей, эффективной массы частиц и плотностей состояний, в которые переходят электроны.

Если в сплаве наблюдается упорядочение, а зона разупорядоченной фазы заполнена наполовину, то F увеличивается, так как электроны Ферми в этом случае приближаются к краю полосы и, следовательно, обладают меньшей подвижностью; например, коэффициент Холла для Cu_3Au при упорядочении изменяет свой отрицательный знак на положительный [120]. Величина P_a убывает, маскируя возрастание F (поскольку $P_a \gg P_T$).

Тогда, если в сплаве локализуются нескомпенсированные спины, величину ρ можно записать в виде соотношения

$$\rho = (P_a + P_{\text{пр}} + P_T)F. \quad (20)$$

Это выражение непригодно для больших значений P_a (полное разупорядочение). Тогда $P_{\text{пр}}$ характеризует как пространственное, так и ориентационное разупорядочение. Уравнение (20) пригодно только для пространственного упорядочения спинов. Если

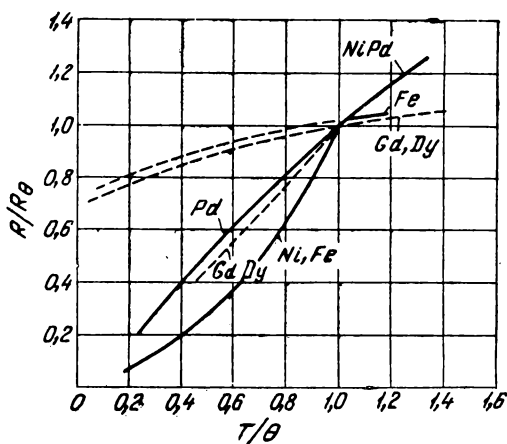


Рис. 38. Относительная величина электропроводности некоторых ферромагнитных и парамагнитных металлов:

θ — температура Кюри; R_0 — электропроводность при θ . Данные для Ni и Pd заимствованы из [143]; Fe — по данным Powell Proc. Phys. Soc. London, 1939, 51, 416; данные для Gd и Dy заимствованы из [119]

сплав разупорядочен, то и разупорядочение спинов наблюдается только при температурах значительно ниже точки Нееля (точки Кюри), поскольку параллельные спины должны быть разупорядочены в пространстве.

Процессы рассеяния при переходах $s \rightarrow d$ можно объяснить на основе модели полосы коллективизированных электронов, предсказывающей спонтанное намагничивание, которое наблюдается в случае магнитного упорядочения. Модель полосы коллективизированных электронов не допускает подразделения электропроводности на атомную, спиновую и тепловую составляющие, ибо состояния, в которые совершаются переходы $s \rightarrow d$, имеют разный характер при температурах выше и ниже температуры Нееля (точки Кюри). Благодаря этому измерение величины электропроводности должно давать сведения относительно надлежащего вида волновой функции, характеризующей

магнитные электроны. Обменное взаимодействие должно приводить к поляризации полосы проводимости до состояний, лежащих над поверхностью Ферми для неполяризованной конфигурации [115]. Таким образом, даже модель локализованных спинов допускает влияние степени магнитного упорядочения. Однако, как правило, подобные явления играют лишь второстепенную роль.

Сравнение данных, характеризующих зависимость электрического сопротивления от температуры для ряда материалов, нагляднее иллюстрирует природу соответствующих процессов и их связь с электронной структурой металлов и сплавов. Простейшие примеры рассеяния, связанного с разупорядочением спинов и с переходами типа $s \rightarrow d$, дают редкоземельные элементы. Так, гадолиний парамагнитен при температурах выше 290°K , становясь ниже этой температуры ферромагнитным. Температурная зависимость величины удельного электросопротивления отражает почти линейное снижение в температурном интервале $35\text{—}290^\circ \text{K}$ [119]. Выше точки Кюри появляется не зависящая от температуры составляющая, равная 120 мком/град . Касуя [123] и другие авторы [124] объясняют это влияние эффектов, связанных с разупорядочением спинов. Локализованные электроны приобретают свой спиновый момент благодаря незаполненности $4f$ -оболочки; аналогичная ситуация наблюдается и в случае других редкоземельных элементов. Для диспрозия, гольмия и эрбия типичны несколько отличные эффекты. Этим элементам свойственно антиферромагнитное упорядочение соответственно с температурами Нееля 175 , 132 и 84°K [119]. При температурах 85 , $19,9$ и $19,4^\circ \text{K}$ наблюдаются низкотемпературные ферромагнитные превращения. Приведенные на рис. 36 данные для диспрозия свидетельствуют о независимости процесса, обусловленного разупорядочением спинов, от характера магнитного упорядочения. Величина электросопротивления эрбия и α -марганца убывает гораздо медленнее, чем этого можно было бы ожидать с учетом степени магнитного упорядочения. Фридель [125] приписывает данную особенность упорядочению ближнего порядка, что аналогично критическому рассеянию нейтронов в железе при температурах около точки Кюри. Неизвестно, почему этот эффект не наблюдается в случае гадолиния. И здесь труднее, чем для гадолиния, разделить зависящие от температуры вклады от не зависящих от нее вкладов.

При одинаковых дебаевских температурах и аналогичном распределении электронов проводимости должно наблюдаться и некоторое сходство температурных коэффициентов электропроводимости редкоземельных элементов. Однако в поведении редкоземельных элементов, как и в поведении переходных металлов, наблюдаются нерегулярности и, следовательно, объяснять все различие между элементами этой серии только разной конфигурацией их $4f$ -оболочек было бы неправильно [118].

Как уже отмечалось, связанное с разупорядочением спинов рассеивание в сплавах может быть чувствительным и к степени упорядочения атомов, и к ориентации спинов. По этой причине, вообще говоря, невозможно определить, что более подходит для описания $3d$ -электронов в переходных металлах — локализованные волновые функции или модель полосы коллективизированных электронов. В некоторых случаях магнитные и электрические свойства свидетельствуют о соответствии действительности локализованных волновых функций. Например, если температура атомного упорядочения превышает температуру магнитного

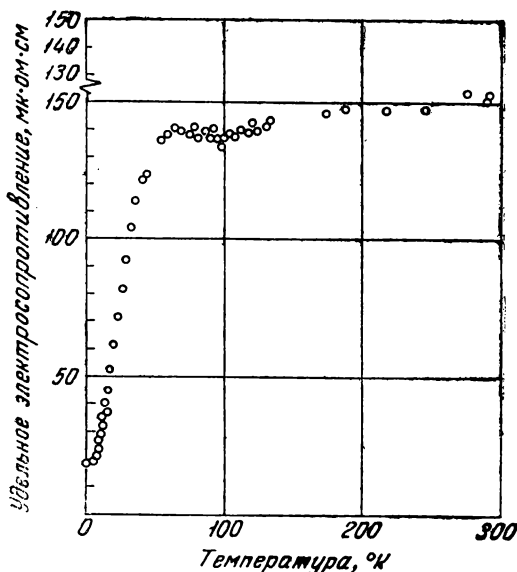


Рис. 39. Удельное электросопротивление α -марганца [129]

упорядочения, то в определенной температурной области значительный вклад в величину электросопротивления сплава создается членом $P_{\text{пр}}F$. Если сплав претерпевает магнитное упорядочение в антиферромагнитном смысле, то зоны Бриллюэна в сплаве с упорядоченным расположением атомов претерпевают дальнейшее расщепление. Интерметаллид Au_3Mn являет собой пример упорядоченного антиферромагнитного сплава [126], у которого на долю члена $P_{\text{пр}}F$ приходится самая большая составляющая высокотемпературного электросопротивления. С другой стороны, поскольку интерметаллид Ni_3Cr не обладает дальним порядком, для него вклад, обусловленный членом $P_{\text{пр}}F$, бывает мал [127].

Другим интересным примером служит соединение Ni_3Mn [128]. Его, видимо, лучше всего можно описать на основе локали-

зованных спиновых моментов атомов марганца, тогда как локализованные или коллективизированные моменты атомов никеля должны иметь гораздо меньшую величину. Исследования по методу нейтронной дифракции свидетельствуют о существовании атомного упорядочения этого сплава с магнитным упорядочением при температуре 580°C (рис. 40). Интереснее всего в этом случае слабое возрастание электрического сопротивления при упорядочении (дальний порядок). Избрав упоминавшуюся выше простую модель, отметим, что большой рост члена $P_{\text{пр}}$ при температурах ниже критической температуры дальнего упорядочения с избытком компенсирует наблюдающееся уменьшение члена $P_a F$, когда обусловленный разупорядочением атомов момент P_a снизится до некоторого малого уровня. Если $P_{\text{пр}}$ имеет такую большую величину, как в случае соединения Au_3Mn , то для подобной компенсации требуется, чтобы величина F возросла при упорядочении расположения атомов всего приблизительно на 15%. В точке Кюри величина $P_{\text{пр}}$ и, следовательно, удельное электрическое сопротивление с понижением температуры резко уменьшается. Но значения температуры упорядочения лежат слишком тесно, чтобы можно было сопоставить значения члена $P_T F$ при температурах выше и ниже критической точки дальнего упорядочения. Однако наклон кривой зависимости величины электро-сопротивления от температуры в этом случае меньше, чем это наблюдается для чистого никеля при температуре выше точки Кюри, что, вероятно, свидетельствует о меньшей роли $s-d$ -рассеяния в Ni_3Mn , чем в чистом никеле.

Возможность детального описания физических свойств переходных металлов и их влияния в качестве легирующих добавок зависит от достаточно удовлетворительного описания их электронной структуры. Этого в настоящее время пока сделать не удастся, но последние данные Вейсса [105] о рассеянии рентгеновых лучей свидетельствуют о том, что скоро такое описание можно будет составить. Мотт и Стивенс [114] предложили следующую классификацию типов волновых функций для переходных металлов на основе данных Вейсса:

- а) простые $3d$ -функции блоховского типа;
- б) гибридные d -, s - и p -состояния блоховского типа;

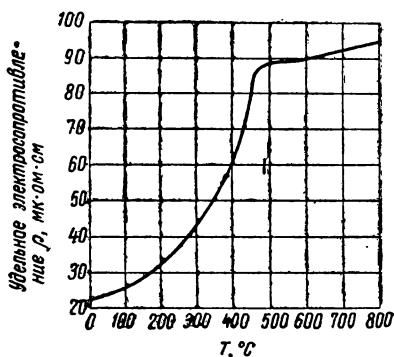


Рис. 40. Удельное электросопротивление Ni_3Mn по данным Кауа и Накауаца. Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, 1940, 22, 126

в) функции неблоховского типа, локализованные у отдельных атомов.

Функции первого типа принадлежат узкой полосе, содержащей часть $E_{\text{макс}}$, и поэтому дают вклад в проводимость. Функции второго типа принадлежат широкой полосе, содержащей часть $E_{\text{макс}}$, и являются проводящими состояниями электронов. Функции третьего типа вклада в величину $E_{\text{макс}}$ не дают и, следовательно, проводимости не увеличивают. Мотт и Стивенс отмечают, что в случае никеля и палладия полоса состояния первого типа перекрывается полосой проводимости свободных электронов. Можно полагать, что в железе и марганце содержится некоторое количество непроводящих состояний третьего типа, тогда как внешние электроны находятся в состояниях второго типа. В хrome, как сообщалось, содержится некоторое количество состояний первого типа, которые повышают проводимость, создавая перекрытие $3d$ -состояний. У элементов с меньшими атомными номерами во второй и третьей переходной группах, так же как и у элементов первой группы, магнитного упорядочения не наблюдается. Никель и палладий — последние элементы первой и второй групп, обладающие полосой коллективных состояний первого типа, на которую налагается полоса почти свободных электронов. Этим объясняется родство свойств этих двух элементов.

Сложная кубическая решетка α -марганца характеризуется температурной зависимостью удельного электросопротивления с одной интересной особенностью [129]. Она начинает впервые *возрастать* с наступлением магнитного упорядочения и достигает максимума при температуре приблизительно на 20° ниже точки Нееля (рис. 39). В этом отношении α -марганец аналогичен диспрозию. Теорию критического рассеяния в связи с эффектами ближнего порядка выдвинул Эллиот (работа готовится к печати), но она предсказывает максимум величины электросопротивления в точке Нееля. К тому же Коулс [118] отмечает, что если магнитное упорядочение сначала уменьшает подвижность электронов проводимости в большей степени, чем величину $R_{\text{пр}}$ (возмущение разупорядочения спинов), то подобное возрастание электросопротивления должно наблюдаться.

Поскольку величина удельного электросопротивления никеля и палладия определяется прежде всего $s-d$ -рассеянием и поскольку электронная структура этих двух элементов аналогична, их сплавы должны выявлять эффекты, определяемые в основном изменением степени спонтанного намагничивания дырок d -полосы. Шиндлер с сотрудниками [130] измерили удельное электросопротивление сплавов этой системы, причем учет отклонения их данных от простой параболической зависимости позволил Оверхаузеру и Шиндлеру [131] высказать мысль о связи этого отклонения с изменением относительной степени намагничивания и строения полосы.

Мотт и Стивенс на основе данных Вейсса по рентгеновскому исследованию железа пришли к выводу, что в этом металле имеется два $3d$ -электрона и 6 электронов в состояниях второго типа. Так как по их модели никель должен иметь 0,5 электрона в $4s$ -полосе и 9,5 электрона в $3d$ -состояниях первого типа, железо должно по своим свойствам существенно отличаться от никеля. Вследствие того, что в железе превращение α/β происходит при температурах непосредственно выше точки Кюри, обстоятельное сравнение величины удельного электросопротивления железа и никеля при высоких температурах невозможно. Однако Мотт и Стивенс предложили экспериментальную методику, допускающую более детальное сравнение свойств обоих металлов. Описываемый эксперимент был недавно осуществлен Коулсом (работа готовится к печати). Можно полагать, что электросопротивление железа содержит член, обусловленный разупорядочением спинов, тогда как у никеля он отсутствует. Следовательно, при добавке к этим металлам примесных элементов, влиянием которых на структуру полос можно пренебречь, эффект должен быть таким же, как и при добавке члена $P_a F$ к величине, определяющей величину электросопротивления чистых металлов [114]. Для достижения указанного эффекта в описываемых опытах к железу добавляли рутений, а к никелю — палладий. Новый член $P_a F$ должен обладать в случае никеля большим значением при температурах выше точки Кюри, чем при 0°K , а у железа эта разница наблюдаться не должна. Предсказываемый Моттом и Стивенсом характер изменения величины удельного электросопротивления иллюстрируется на рис. 41. Результаты экспериментов, проведенных на железе и никеле, подтвердили эти предсказания.

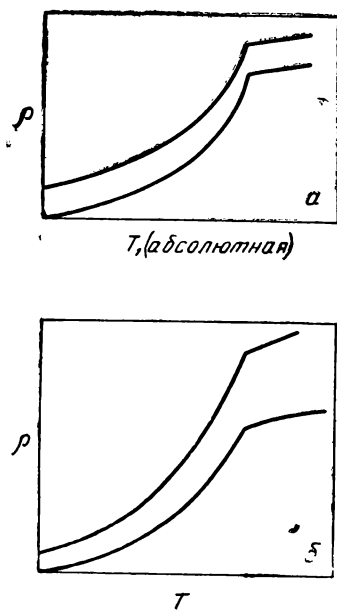


Рис. 41. Теоретическое изменение электросопротивления сплавов железа и никеля в зависимости от температуры [114]:

a — Fe и Fe — Ru; b — Ni и Ni — Pd

В заключение анализа характера изменения величины электросопротивления, обусловленного разупорядочением спинов, полезно рассмотреть и интересные явления, возникающие в разбавленных растворах переходных металлов в меди, серебре и золоте [132]. Наибольшее внимание до сих пор привлекали твердые растворы марганца в меди [133], однако аналогичные эффек-

ты характерны и для растворов хрома и железа в золоте или марганца в серебре. Наиболее интересным участком кривых зависимости величины удельного электросопротивления от температуры является область весьма низких температур (рис. 42). Сплавы парамагнитны при высоких температурах и их магнитная восприимчивость характеризуется законом типа Кюри — Вейсса. На основе теоретических соображений марганец должен

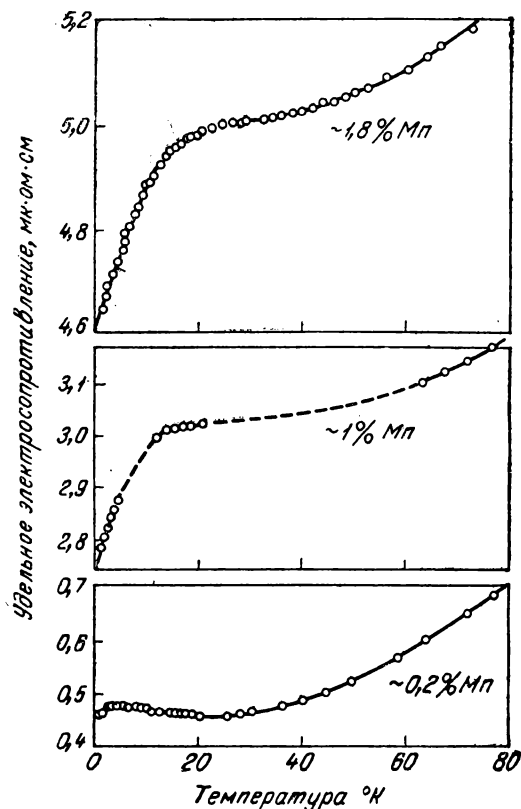


Рис. 42. Низкотемпературное удельное электросопротивление разбавленных сплавов системы Cu—Mn [133]

иметь электронную конфигурацию $3d^5$. Измерения магнитной восприимчивости дают значения, более близкие к конфигурации $3d^6$. При весьма низких температурах сплавы, содержащие малое количество марганца (около 0,1%), приобретают антиферромагнитные характеристики. Сплавы, содержащие свыше 1% марганца [134], отличаются устойчивым снижением величины удельного электросопротивления при охлаждении до температур ниже точки Нееля, хотя атомное разупорядочение должно огра-

ничивать низкотемпературный предел величины удельного электросопротивления. Растворы с содержанием меньше 1% марганца отличаются более сложным характером изменения величины удельного электросопротивления. Это обусловлено тем, что температура магнитного упорядочения почти совпадает с температурой наблюдающегося минимума величины удельного электросопротивления. Все эти явления еще не получили должного объяснения, хотя здесь возможно непосредственное обменное взаимодействие между ионами марганца и электронами проводимости, причем это не противоречит приводимым в литературных источниках данным по ядерному резонансному поглощению в этих сплавах. Подобный вид взаимодействия должен приводить к «резонансному рассеянию» электронов Ферми [135] и, как следствие, к возникновению максимумов величины удельного электросопротивления в области низких температур. Это предположение согласуется с экспериментально установленными экстремальными значениями удельного электросопротивления для сплавов с малой концентрацией примеси, при которой наблюдаются минимумы для наиболее разбавленных растворов. Было высказано также кажущееся весьма многообещающим предположение [136] о взаимосвязи низкотемпературных максимумов и минимумов величины удельного электросопротивления с положением межзеренных границ, вдоль которых наблюдается концентрация примесей. Эти области высокой концентрации примесей должны являться большими потенциальными барьерами, затрудняющими переход электронов проводимости при низких температурах.

Заключительные замечания

Выбор рассмотренных в настоящем обзоре свойств металлов можно считать в известной мере произвольным. Существует целый ряд прочих поддающихся измерению параметров, которые можно связать:

- а) с формой поверхности Ферми;
- б) с шириной полосы проводимости;
- в) с волновыми функциями электронов проводимости.

В качестве примера опытов первого типа можно сослаться на аномальный скин-эффект, поддающийся объяснению только на основе предположений о геометрической форме поверхности Ферми [138]. Эксперименты второго типа, например опыты по эмиссионной рентгеновской спектроскопии, позволяют измерить ширину энергетической полосы состояний проводимости [139]; это даже не исключает возможности того, что по данным, полученным для простейших систем, можно будет составить представление о форме кривых $N(E)$. К третьему типу относятся эксперименты по исследованию резонансов следующих различных видов: 1) резонанс ядерных спинов; 2) резонанс электронных спинов (по этим данным можно сделать заключение о сим-

метрии волновых функций электронов проводимости) [140]. Все эти явления не получили отражения в нашем обзоре, хотя дальнейшее их изучение обещает быть весьма перспективным в разработке современных представлений о структуре и свойствах твердых растворов.

Из приведенных в обзоре новейших данных по экспериментальному и теоретическому исследованию влияния примесных атомов на структуру полос металла-растворителя очевидно, что это влияние весьма сложно даже для простейших случаев благородных металлов — меди, серебра и золота. Козн и Гейне [24] в своей дискуссии об α -твердых растворах меди, серебра и золота высказали правдоподобное предположение, которое могло бы вполне упорядочить современные представления об образовании сплавов. Они предложили оригинальную модель полос для благородных металлов, основывающуюся на том, что добавка примесных атомов повышает величину электронной концентрации, одновременно изменяя структуру полос. Основная особенность их модели заключается в предположении о наличии зависимости ширины энергетического разрыва между полосой проводимости и соседней полосой с более высокой энергией. Ширину энергетического разрыва оценивают путем сравнения энергии возбуждения переходов $s \rightarrow p$ для растворителя и примеси. Роль ширины энергетического разрыва выясняется из зависимости кривизны поверхности Ферми от ширины разрыва. Тогда общие тенденции в изменении структуры полос в зависимости от положения элемента в периодической системе удастся увязать с величиной энергии возбуждения $s \rightarrow p$ -переходов, величиной атомного объема, которая возрастает по мере продвижения вниз или вправо по периодической системе. Для сплавов на основе меди большой атомный объем предполагает малую величину энергии Ферми, в то время как с ростом атомного номера энергия возбуждения $s \rightarrow p$ -переходов становится больше. И то, и другое благоприятствуют малой ширине полосы энергетического зазора, что в свою очередь создает тенденцию к образованию энергетической поверхности сферической формы. Это и есть тот самый эффект, который, по представлениям Козна и Гейне, опровергает пригодность модели «жесткой полосы» для твердых растворов [6].

Оригинальную трактовку правил Юм-Розери дали в 1936 г. Мотт и Джонс. Исходя из сферической формы энергетической поверхности для $E_{\text{макс}}$, они доказали применимость модели жесткой полосы к сплавам на основе меди, серебра и золота. Они показали, что фазовые превращения наблюдаются в тех случаях, когда плотность состояний резко убывает. Для сферических энергетических поверхностей это наступает тогда, когда величина отношения e/A приобретает значение 1,36. В случае многовалентных примесных металлов, легированных медью, высокая энергия возбуждения $s \rightarrow p$ -переходов у примеси ведет к

уменьшению ширины энергетического разрыва и округлению поверхности Ферми. Отсюда можно заключить, что исходное объяснение правила валентности Юм-Розери, видимо, является правильным, несмотря на соприкосновение поверхности Ферми с зоной Бриллюэна в случае чистой меди. Подобная же ситуация, вероятно, возникает и в случае серебра, ибо результаты оптических и термических измерений, приводимые Коэном, свидетельствуют о сферической форме поверхности Ферми для этого металла.

С другой стороны, рост средней величины энергии возбуждения $s - p$ -переходов в случае сплавов на основе золота должен вызывать увеличение разрыва между полосами вследствие различного характера симметрии электронных волновых функций по краям полосы. Это означает, что уже искаженная поверхность Ферми в меди (Коэн [24]) искажается дополнительно. Подобный эффект должен создавать отклонения от правила Юм-Розери для фазовых переходов $\alpha - \beta$. Величина e/A , при которой происходит превращение, должна при этом понижаться из-за заметного соприкосновения поверхности Ферми с границами зоны, так как площадь этого соприкосновения при легировании золота увеличивается. Коэн и Гейне отмечают, что такая трактовка лучше соответствует экспериментальным данным по пределам растворимости, чем основанная на действии электрохимического фактора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hume-Rothery W., Raynor G. The Structure of Metals and Alloys, Institute of Metals, 1954. Есть русский перевод: Юм-Розери В. и Рейнор Г. Структура металлов и сплавов. Металлургияиздат, 1959.
2. Raynor G. The Band Structure of Metals, Rep. on Prog. in Phys. The Physical Society, v. XV, 1952.
3. Slater J. and Koster G. Phys. Rev., 1954, 94, p. 139; 95, p. 1167; 96, p. 1203.
4. Wannier G. Phys. Rev., 52, 1937, p. 191.
5. Friedel J., Phil. Mag., 43, 1952, p. 153; J. Phys. Radium, 14, 1953, p. 561; Advanc. in Phys., 3, 1954, p. 446.
6. Jones H. Proc. Roy. Soc. A144, 1934, p. 396; Proc. Phys. Soc. 49, 1937, p. 250.
7. Mott N. Prog. Met. Phys., v. 111, p. 76, Pergamon Press, 1952.
8. Davis W. and Keeping E. Phil. Mag., 7, 1929, 145; Spencer J. and John M., Proc. Roy. Soc., A116, 1927, 61; Endo H. Sci. Rep. Tohoku Univ., 14, 1925, 479.
9. Meyering J. Rev. Metall., 49, 1952, 906; Guinier A. Acta Cryst., Camb., 5, 1952, 121.
10. Kubaschewski O. and Evans E. Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1951. Есть русский перевод: Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954 (55). Walker C., Blin J. and Guinier A. C. R. Acad. Sci., Paris, 235, 1952, 254.
11. Rudman P., Flinn P. and Averbach B. J. Appl. Phys., 24, 1953, 365.
12. Guinier A. Acta Cryst. Camb., 5, 1952, 121.
13. Averbach B., Flinn P. and Cohen M. Acta Met., 2, 1954, 92.
14. Walker C. J. Appl. Phys., 23, 1952, 118; Kubaschewski O. and Evans E., Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1951. Есть русский перевод: Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954 (55).
15. Henry W. Canad. J. Phys., 36, 1958, 611.
16. Varley J. O. Phil. Mag., 45, 1954, 887.
17. Mott N. Proc. Phys. Soc., 49, 1937, 258.
18. Kleppa O. Det. Kgl. Norske Vid. Sels. Skr., 1956, № 6.
19. Kleppa O. J. Phys. Chem., 60, 1956, 852.
20. Kleppa O. J. Phys. Chem., 60, 1956, 846.
21. Kleppa O. J. Phys. Chem., 60, 1956, 858.
22. Kleppa O. J. Phys. Chem., 60, 1956, 446.
23. Pippard A. B. Phil. Trans., A250, 1957, 325; Cohen M. Phil. Mag., 3, 1958, 762.
24. Cohen M. and Heine V. Advances in Physics, 7, 1958, 395.
25. Pearson W. B. Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, London, 1958.
26. Vegard L., Zeit. für Physik., 5, 1921, 17; Zeit für Kristall. 67, 1928, 148.
27. Mehl R. F. and Mair B. J., J. Amer. Chem. Soc. 50, 1928, 55.
28. Eshelby J. D. Solid State Physics, v. 3, 79, Academic Press, 1956.

29. Huang K. Proc. Roy. Soc., A190, 1947, 102.
30. Miller P. and Russell B. J. Appl. Phys., 24, 1953, 1248.
31. Miller P. and Russell B. J. Appl. Phys., 23, 1952, 1163.
32. Friedel J. Phil. Mag. Ser., 7, 46, 1955, 514.
33. Axon H. and Hume-Rothery W. Proc. Roy. Soc., A193, 1948, 1.
34. Owen E. A. J. Inst. Metals, 73, 1947, 471.
35. Raynor G. V. Trans. Faraday Soc., 45, 1949, 698.
36. Linde J. O. Ann. Phys., 15, 1932, 219.
37. Flinn P., Averbach B. and Cohen M. Acta Met., 1, 1953, 664.
38. Raynor G. V. Proc. Roy. Soc., A174, 1940, 457.
39. Hume-Rothery W. and Raynor G. Proc. Roy. Soc., A177, 1940, 27.
40. Walker C. B. and Marezio M. Acta Met., 1959, 12.
41. Von Batchelder F. and Raechle R. Phys. Rev., 105, 1957, 59.
42. Pines B. J. J. Eksp. Teor. Fiziki, 11, 1941, 147.
43. Lawson A. W. J. Chem. Phys., 15, 1947, 831; Trans. Amer. Soc. Metals, A42, 1950, 85.
44. Crussard C. Metaux et Corros., 25, 1950, 203.
45. Eshelby J. D. J. Appl. Physics, 25, 1952, 1249.
46. Lumsden J. Thermodynamics of Alloys, Inst. of Metals, 1952.
47. Wagner C. Acta Met., 2, 1954, 242.
48. Oriani A. Acta Met., 4, 1956, 15.
49. Rudman P. Theory of Alloys Phases, p. 311, Amer. Soc. Metals, 1956; Sc. D. Thesis MIT, 1955.
50. Averbach B., Flinn P. and Cohen M. Acta Met., 2, 1954, 92.
51. Bragg L. Les Electrons dans Metaux, Solvay Conf., 1954, discussion of Friedel's paper.
52. Oriani R. J. Phys. Chem. Solids, 2, 327, Pergamon Press, 1957.
53. Friedel J. Les Electrons dan Metaux, 183, Solvay Conf., 1954.
54. Nowick A. S. J. Phys. Chem. Solids, 5 (1958), 147.
55. Seitz F. Imperfections in Nearly perfect Crystals, Report on the Poconos Conf., p. 1, John Wiley, 1952.
56. Fumi F. Phil. Mag. vol. 45, ser. 7 (1955), 1007.
57. Brooks H. ASM Seminar series «Impurities and Imperfections», p. 1, 1955.
58. Lomer W. and Cottrell A. Phil. Mag., 46, ser. 7, 1955, 711; Paneth H. Phys. Rev., 80, 1950, 708; Huntington H. Acta Met., 2, 1954, 554.
59. Seeger A. Phil. Mag. 46, ser. 7, 1955, 1194, Есть в русском переводе: см. сб. «Проблемы современной физики», ИЛ, № 9, 145, 1957; Seeger A. Les Electrons dan Metaux, Report of 10th Solvay Congress, p. 391, 1955; Dislocations and Mechanical Properties of Crystals (Lake Placid Conf. Report), p. 243, John Wiley, 1947; есть в русском переводе: см. сб. «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960, стр. 179.
60. Smallman R. and Westmacott K. Phil. Mag. 2, ser. 8, 1957, 669.
61. Barrett C. S. Trans., A. I. M. E., 188, 1960, 123; Barrett C. and Masalski, T. Symposium on the Mechanism of Phase Transformations, Inst. of Metals, 331, Report N. 18, 1956.
62. Warren B. and Warekois E. Acta Met., 3, 1955, 473.
63. Cohen M. and Heine V. Advanc. Phys., 7, 1958, 395.
64. Cohen M. Phil. Mag., 3, ser. 8, 1958, 762.
65. Pippard A. Phil. Trans., A250, 1957, 325.
66. Suzuki H. Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 4A, 1952, 455.
67. Bilby B. A. Proc. Phys. Soc., A63, 1950, 191; Cottrell A. and Bilby B. Proc. Phys. Soc., A62, 1949, 49.
68. Cottrell A., Hunter S. and Nabarro F. Phil. Mag., 44, 1953, 1064.
69. Cochardt A., Schoek G. and Wiedersich H. Acta Met. 3, 1955, 533.
70. Webb W. W. Acta Met 5, 1957, 89.
71. Thomson R. Acta Met., 6, 1958, 23.
72. Peierls R. E. The Quantum Theory of Solids, Oxford University Press, 1955; Jones H. Handbuch der Physik, XIX, 1956.

73. Hunter S. and Nabarro F. R. Proc. Roy. Soc., 220A, 1953, 542; Harrison W. J. Chem. Phys. Solids.
74. Dexter D. L. Phys. Rev., 87, 1952, 768; Jongenburger P. Phys. Rev., 90, 1953, 710.
75. Klemens P. G. Austral. Journ. Phys., 6, 1953, 122; Seeger A. Can. Journ. Phys., 34, 1956, 1219.
76. Lipson H. Progress in Metal Physics, v. 2, p. 1, Pergamon Press, 1950.
77. Mott N. Discussion of Gayler's Report, J. Inst. Met., 60, 1937, 267.
78. Gayler M. L. J. Inst. Met., 60, 1937, 249.
79. Jaumot F. and Sawatzky A. Acta Met., 4, 1956, 118.
80. Sivertsen J. M. and Wert C. A. Acta Met., 7, 1959, 4, 275—282.
81. Mott N. and Nabarro F. R. Report on the Strength of Solids, Physical Society, London, p. 1, 1948; Mott N. Proc. Phys., Soc., B64, 1951, 729.
82. Cottrell A. Report on the Strength of Solids, Physical Society, London, p. 30, 1948; Cottrell A. ASM Seminar series Relation of Properties to Microstructure, p. 131, 1954.
83. Parker E. R. ASM Seminar series Relation of Properties to Microstructure, p. 30, 1954.
84. Fisher J., Hart E. and Pry R. Acta Met., 1, 1953, 336; Fisher J. C. Acta Met., 2, 1954, 9; Hart E. Relation of Properties to Microstructure, ASM, p. 95, 1954.
85. Seeger A. Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, p. 243, John Wiley, 1957; Есть русский перевод: см. сб. «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960, стр. 179; H. Suzuki; J. Garstone and R. Honeycombe, C. S. Barrett; in Section III of this report. Есть русский перевод: см. сб. «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960, стр. 179.
86. Cottrell A. Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys, Inst. of Metals Monograph and Report Series No., 23, p. 1, 1958. Есть в русском переводе: см. сб. «Вакансии и другие точечные дефекты в кристаллах и сплавах», ИЛ, 1961.
87. Li C. H., Washburn J. and Parker E. Trans. A. I. M. E., 197, 1953, 1227; Maddin R. and Cottrell A. Phil. Mag. 46, 1955, 735; Kauffman J. and Meshii M. Bull. Amer. Phys. Soc., 2, 1957, 145; Kimura H., Maddin R. and Kuhlmann-Wilsdorf D. Bull. Amer. Phys. Soc., 3, 1958, 122.
88. Makin M. J. U. K. Atomic Energy Research Estab. Report, M/R 2023, 1956.
89. Thompson D., Holmes D. and Blewitt T. J. Appl. Physics, 26, 1955, 1188; Thompson D. and Holmes D. J. Appl. Phys., 27, 1956, 713.
90. Thornton P. and Hirsch P. Phil. Mag., 3, 1958, 738.
91. Hirsch P. and Silcox J. Growth and Perfection of Crystals, p. 262, John. Wiley, 1958; Hirsch P., Silcox J., Smallman R. and Westmacott K. Phil. Mag., 3, 1958, 897.
92. Alfred L. and March N. Phil. Mag., 2, ser. 8, 1957, 985; Pearson S. and Bradshaw F. Phil. Mag., 2, 1957, 1387.
93. Wechsler M. Acta Met., 5, 1957, 150.
94. McLean D. Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys, Inst. of Metals Monograph and Report Series No. 23, p. 159, 1958. есть в русском переводе: см. сб. «Вакансии и другие точечные дефекты в металлах и сплавах», ИЛ, 1961.
95. Warren B. and Averbach B. A. S. M. Seminar series Research Techniques in Physical Metallurgy, p. 95, 1953.
96. Averbach B. A. S. M. Seminar series, Theory of Alloy Phases, p. 301, 1956.
97. Warren B., Averbach B. and Roberts B. J. Appl. Phys., 22, 1951, 1493.
98. Herbststein F. and Averbach B. Acta Met., 4, 1956, 407.
99. Cole H. and Warren B. J. Appl. Phys., 23, 1952, 335.
100. Shull C. and Wilkinson M. Rev. Mod. Phys., 25, 1953, 100; Phys.

- Rev., 97, 1955, 304; Shull C. Report on the 10th Solvay Conf., Les. Electrons dans Metaux, p. 227, 1955; A. S. M. Seminar series Theory of Alloy Phases, p. 279, 1956.
101. Roberts B. and Swalin R. Trans. A. I. M. E., p. 845, 1957.
 102. Nicholson R., Thomas G. and Nutting J. Brit. J. Appl. Phys., 9, 1958, 25.
 103. Weiss R., Antal J. and Dienes G. Phys. Rev., 99, 1955, 1081.
 104. Atkinson H. and Hirsch P. Phil. Mag., 3, 1958, 866.
 105. Weiss R. J. and DeMarco J. J. Rev. Mod. Phys., 30, 1958, 59.
 106. Lomer W. and Marshall W. Phil. Mag., 3, 1958, 185.
 107. Hoare F., Matthews J. and Walling J. Proc. Roy. Soc., A216, 1953, 502.
 108. Hoare F., Kouvelites J. and Matthews J. Nature, Lond., 170, 1952, 537.
 109. Elcock E., Rhodes P. and Teviotdale A. Proc. Roy. Soc., A221, 1954, 53.
 110. Rayne J. Phys. Rev., 108, 1957, 22; Rev., 110, 1958, 606.
 111. Keesom W. and Kurrelmeyer B. Physica, 6, 1939, 663.
 112. Hoare F. and Matthews J. Proc. Phys. Soc., 71, 1958, 220.
 113. Henry W. and Rogers H. Phil. Mag., 2, 1956, 237.
 114. Mott N. and Stevens K. Phil. Mag., 2, 1957, 1364.
 115. Roberts L. and Lock J. Phil. Mag., 2, 1957, 811.
 116. Mott N. Proc. Camb. Phil. Soc., 32, 1937, 281.
 117. Linde J. O. Annalen der Physik, 10, 1931, 52; 14, 1932, 353; 15, 1932, 219.
 118. Coles B. R. Adv. in Physics, 7, 1958, 1.
 119. Spedding F., Legvold S., Danne A. and Jennings L. Progress in Low Temperature Physics, North Holland Publishing Co., p. 368, 1957; Legvold S., Spedding F., Barson F. and Elliott J. Rev. Mod. Physics, 25, 1953, 129.
 120. Komar S. and Sidorow J. J. Phys. Moscow, 4, 1941, 552.
 121. Pratt G. Phys. Rev., 81, 1957, 440.
 122. Pines D. Solid State Phys., v. 1, p. 367, Academic Press, 1955.
 123. Kasuya T. Prog. Theo. Phys. (Japan), 16, 1956, 58.
 124. Yosida K. Phys. Rev., 107, 1957, 396.
 125. Friedel J. and DeGennes H. J. Phys. Chem. Solids, 5, 1958.
 126. Meyer A. C. R. Acad. Sci. (Paris), 244, 1957, 2028.
 127. Taylor A. and Hinton K. J. Inst. Metals, 81, 1952, 169.
 128. Shull C. and Wilkinson M. Rev. Mod. Phys., 27, 1955, 304.
 129. White G. and Woods S. Canad. J. Phys., 35, 1957, 346.
 130. Schindler A., Smith J. and Salkovitz E. J. Phys. Chem. Solids, 1, 1956, 39; Phys. Rev., 108, 1957, 921.
 131. Overhauser A. and Schindler A. J. Appl. Phys., 28, 1957, 544.
 132. Gerritsen A. and Linde J. Leiden Commun. No. 285c and d; Physica, 17, 1951, 573; 584 Leiden Commun. No. 290d; Physica 18, 1952, 877.
 133. Schmitt R. and Jacobs I. Physica, 17, 1951, 584; 18, 1952, 877.
 134. Otter F. J. Appl. Phys. 27, 1956, 196; Bacon G., Dumur I., Smith J. and Street R. Proc. Roy. Soc., 241, 1957, 223.
 135. Korringa J. and Gerritsen A. Physica, 19, 1953, 457.
 136. Lane C. T. Phys. Rev., 76, 1949, 304.
 137. Gerritsen A. Handbuch der Physik, 19, 1956, 187.
 138. Pippard A. Les Electrons dans Metaux, p. 123, 20th Solvay Conference, 1954.
 139. Shaw C. H. Theory of Alloy Phases, A. S. M. seminar series, p. 13, 1956.
 140. Kittel C. Les Electrons dans Metaux, p. 159, 20th Solvay Conference, 1954; Bloembergen N. Canad. J. Phys., 34, 1956, 1299.
-

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
1. Электронная структура твердых растворов	9
Образование твердых растворов	11
2. Теоретические модели твердых растворов	14
3. Размеры атомов, параметры решетки и энергия деформации	30
Измерение параметров решетки и атомных диаметров	30
Вклады энергии деформации в твердых растворах	38
4. Структура твердых растворов	42
Образование дефектов в решетке и их взаимодействие	43
Экспериментальные факты, относящиеся к структуре твердых растворов	53
5. Физические свойства и электронная структура твердых растворов	61
Изучение интенсивности рентгеновых лучей и дифракции нейтронов	61
Удельная электронная теплоемкость	66
Электропроводность твердых растворов	71
Заключительные замечания	85
Литература	88

Редактор *В. А. Алексеев*

Редактор издательства *А. И. Зими́на*

Технический редактор *Р. Я. Гинзбург*

Сдано в производство 14/І 1964 г.

Подписано в печать 14/IV-1964 г.

Бумага 60×90^{1/16} — 2,88 бум. л.

5,75 печ. л.

5,53 Уч.-изд. л.

Изд. № 3792

Тираж 2730

Заказ 60

Цена 39 коп.

Тематический план № 212 1964 г.

Издательство «Металлургия», Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., 14
Московская типография № 12 Главполиграфпрома Государственного комитета
Совета Министров СССР по печати
Цветной бульвар, 30

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
48	12 св.	Измерение	Изменение	Пер. и ред.
52	11 сн.	не обнаружены	обнаружены	Ред.
66	18 св.	типа	тела	Кор.

Заказ 60

39 коп.