

Н. АГЕЕВ

НЕОГРАНИЧЕННАЯ РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ*(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 28 II 1938)*

При образовании твердого раствора в решетку растворителя входят атомы растворяемого компонента. Оба рода атомов образуют общую кристаллическую решетку. Введение постороннего атома вызывает искажение периодичности силового поля решетки. Это искажение в значительной мере вызывается увеличением количества электронов при введении в твердый раствор металла, обладающего большим числом валентных электронов, чем растворитель. В кристаллической решетке имеется ряд определенных энергетических состояний, которые может занимать электрон. При постепенном увеличении количества электронов они вначале заполняют наименее энергетическую зону. Когда эта зона, так называемая первая зона Бриллюэна, будет заполнена, то следующий электрон может быть расположен лишь в следующей энергетической зоне, т. е. он должен обладать значительно большей энергией. Если первая зона совершенно точно заполнена, то получающийся кристалл должен быть изолятором при условии, что кривая энергетического состояния дает разрыв при переходе от первой зоны ко второй. Кристалл обладает электропроводностью лишь при условии, что электрон может перейти непрерывно в положение с большей энергией. В металлах, являющихся проводниками, указанное условие должно быть выполнено. Если непрерывность изменения энергии нерезко выражена, то кристалл будет обладать свойствами полупроводника.

Непрерывность изменения энергетического состояния будет наблюдаться в металле лишь при рассмотрении энергии электрона вне зависимости от направления его движения. Если же принять во внимание перемещение энергии электрона в определенном направлении, то и в случае металла будет иметь место расположение зон с разрывами. Подобного рода энергетические скачки при перемещении энергии электрона в определенном направлении в металлическом кристалле могут быть изучены, пользуясь представлениями волновой механики.

Электрон, движущийся в кристаллической решетке с определенной скоростью, связан с волной де-Бройля, длина которой $\lambda = h/mv$. При рассмотрении конечного объема кристаллической решетки металла образующиеся волны де-Бройля будут стоячими волнами, обладающими длиной волны, зависящей от размеров выбранного объема металла. Принимая во внимание принцип Паули, можно установить максимальную энергию электрона и отвечающую ей минимальную длину волны, которая равна

$\lambda_{\min} = 2(\pi V/3N)^{1/2}$, где V —объем металла, N —число электронов в нем. Следовательно в решетке имеется набор длин волн вплоть до некоторого минимума, который тем меньше, чем больше электронов находится в определенном объеме металла. Увеличивая количество электронов при введении в твердый раствор металла с большей валентностью, можно снизить величину длины волны до предела, при котором она попадет под брэгговское условие отражения $\lambda = 2d \sin \Theta$, при нормальном ее падении на определенные атомные плоскости решетки кристалла. В первую очередь это будут плоскости с наибольшими межплоскостными расстояниями d . Если изобразить энергию электрона, движущегося нормально к ряду атомных плоскостей, в зависимости от обратной величины длины волны, то получим кривую, имеющую разрыв при определенной длине волны. Эта длина волны λ_c является критической, определяемой законом Брэггов, и электрон, обладающий ею при вхождении в кристалл снаружи, претерпевал бы полное внутреннее отражение. Таких электронов в металлическом кристалле не может быть.

Изложенные положения являются основой для теории Джонеса, согласно которой данная кристаллическая структура может существовать только при условии, что электроны имеют возможность расположиться в отношении своей энергии на ветви кривой энергии в пределах от $\frac{1}{\lambda} = 0$ до $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2} d \sin \Theta$. При увеличении их энергии за эти пределы структура делается неустойчивой и должна перейти в другую, изменяющую указанное соотношение в благоприятную сторону.

Применим теорию Джонеса к решетке куба с центрированными гранями. В этой решетке, как показывает структурный фактор, отражения прежде всего должны произойти от плоскостей $\{111\}$. Критическая длина волны равна при этом $\lambda_c = 2a/\sqrt{3}$, где a —параметр ячейки. Ячейка куба с центрированными гранями содержит четыре атома, и следовательно можно написать $a = (4V/N_A)^{1/3}$, где V —объем металла, N_A —число атомов в этом объеме. Критическая длина волны следовательно может быть выражена $\lambda_c = 2(4V/N_A)^{1/3}/\sqrt{3}$. Приравнивая минимальную длину волны, выраженную в зависимости от числа электронов, критической длине волны, получаем после соответствующих преобразований $N/N_A = \pi\sqrt{3}/4 = 1.360$.

Теория Джонеса показывает, что концентрация валентных электронов играет существенную роль в способности металлов образовывать твердые растворы. Для металла, обладающего решеткой куба с центрированными гранями, отношение числа электронов на атом может максимально достигать величины 1.360.

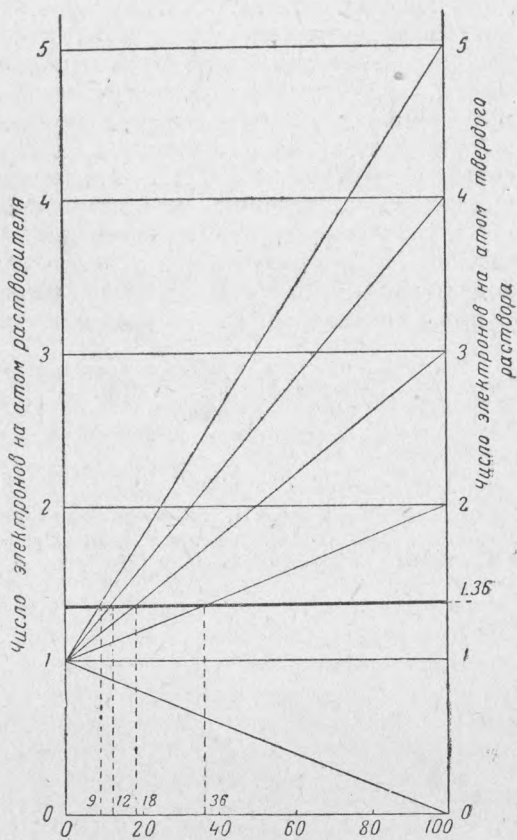
Посмотрим, при каких условиях с точки зрения теории Джонеса возможно образование непрерывного ряда твердых растворов. Влияние электронной концентрации на способность металлов образовывать твердые растворы изображено графически на фигуре. Примем, что растворитель имеет один валентный электрон на атом, тогда, если растворяющиеся атомы имеют нулевую валентность, то при полной замене всех атомов растворителя они понизят электронную концентрацию от единицы до нуля. При наличии у растворителя решетки куба с центрированными гранями критическая электронная концентрация (1.360) не будет достигнута, и следовательно возможно образование непрерывного ряда твердых растворов. Оставив тот же растворитель и вводя атомы, обладающие одним валентным электроном, можно получить постоянство электронной концентрации при изменении состава твердого раствора от 0 до 100 атомных процентов. При растворении двухвалентного металла в том же одновалентном растворителе при полной замене атомов можно получить электронную

концентрацию, равную двум. Следовательно будет достигнута критическая концентрация раньше полной замены атомов в решетке, и непрерывного твердого раствора в этих условиях получить нельзя. Как видно из фигуры, прямая изменения электронной концентрации при растворении двухвалентного металла в одновалентном пересекает горизонталь критической электронной концентрации куба с центрированными гранями (1.360) при 36 атомных процентах растворяющегося металла—это и будет пределом насыщения для данного твердого раствора. Дальнейшее увеличение числа валентных электронов у растворяющихся атомов приведет к еще менее благоприятным условиям для образования непрерывного твердого раствора, и следовательно возможна будет лишь ограниченная растворимость при еще меньшем пределе насыщения, как это видно из диаграммы.

Несколько особое положение занимает случай равенства числа валентных электронов обоих растворяющихся металлов. Электронная концентрация при образовании такого раствора сохраняется постоянной, как это было выше отмечено для двух одновалентных металлов. Однако этот случай имеет более широкое значение и может быть распространен на более высоковалентные металлы, так как во всех этих случаях постоянство электронной концентрации влечет неизменность величины заполнения зоны Бриллюэна с изменением состава, а следовательно имеется полная возможность получить непрерывный твердый раствор.

Можно формулировать следующее правило: образование непрерывного ряда твердых растворов двумя металлами возможно при условии, что электронная концентрация ниже критической или постоянна в пределах однородности твердого раствора. Выполнение этого условия необходимо для образования непрерывного ряда твердых растворов, но оно недостаточно для заключения о характере взаимодействия металлов. Целый ряд металлов, для которых формулированные условия точно выполняются, не образуют непрерывных твердых растворов, так как электронная концентрация—это лишь один из факторов, но не единственный.

Примерами, подтверждающими правильность установленной зависимости образования непрерывного ряда твердых растворов от электронной концентрации, могут быть системы: Cu—Au, Ag—Au, As—Sb, Sb—Bi, Mo—W, Cu—Ni, Au—Pd, Cu—Pt, Au—Ni, Co—Ni и др., в которых металлам Co, Ni, Pt, Pd приписывается нулевая валентность, металлы Au, Cu, Ag являются одновалентными, As, Sb, Bi—пятивалентными, Mo, W отно-



Атомный процент растворяющегося металла.

сятся к одной подгруппе, но имеют аномалии в заполнении электронных уровней.

Влияние электронной концентрации и следовательно связь способности образовывать неограниченные твердые растворы с периодической системой элементов вызывает как следствие необходимость одинаковой кристаллической структуры металлов, образующих непрерывный твердый раствор. Как известно, металлы, расположенные в одной подгруппе периодической системы, т. е. обладающие одинаковым числом валентных электронов, имеют и одинаковую кристаллическую структуру. Так, из приведенных выше примеров металлы переходной группы и золото, серебро, медь имеют решетку куба с центрированными гранями, мышьяк, сурьма, висмут—ромбоэдрическую решетку, молибден и вольфрам—куб центрированный. Наблюдая, что лишь металлы, обладающие одинаковыми кристаллическими решетками, образуют непрерывные ряды твердых растворов, приходили к заключению, что аналогичность кристаллической структуры является условием, необходимым для подобного рода взаимодействия металлов. Можно думать, что условие это является лишь следствием необходимости сохранить постоянство электронной концентрации или иметь ее ниже критической при образовании неограниченного твердого раствора.

Институт общей и неорганической химии,
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
2 III 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. F. Mott a. H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys (1936). ² Л. Бриллюэн, Квантовая статистика (1934). ³ N. F. Mott, Sci. Progress, **31** (123), 414—424 (1937).