

П. И. КРИПЯКЕВИЧ

О РОДСТВЕННОСТИ МЕЖДУ РЕШЕТКАМИ ТИПОВ NiAs И Ni₂In
И НЕКОТОРЫМИ РОМБИЧЕСКИМИ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 27 V 1951)

Как известно, решетки типов NiAs и Ni₂In родственны друг другу: у них общая пространственная группа $D_{6h}^4 = C6/mmc$, а также общие следующие координаты атомов: элементы подгрупп В (В-атомы) в $1/3 \ 2/3 \ 3/4$ и $2/3 \ 1/3 \ 1/4$ (узлы гексагональной плотнейшей упаковки), атомы переходных металлов (А-атомы) в 000 и $00^{1/2}$ (центры октаэдрических пустот). Решетка Ni₂In отличается от решетки NiAs присутствием дополнительных двух А-атомов с координатами $1/3 \ 2/3 \ 1/4$ и $2/3 \ 1/3 \ 3/4$ (в вдвоенных тетраэдрических пустотах), а также меньшим значением отношения c/a (1). Атомы А, находящиеся в октаэдрических пустотах, обозначаются в дальнейшем символом А_о, а находящиеся в вдвоенных тетраэдрических — символом А_т.

Единственной ромбической решеткой, родственной упомянутым, считалась до сих пор только решетка типа MnP (2) (пространственная группа $D_{2h}^{16} = Pbnm$); отношение ее к гексагональным типам ясно из рис. 1 А, Б, где все решетки показаны в ромбической установке*. В отличие от гексагональных решеток, атомы А у MnP расположены вдоль оси b_o не по прямым линиям (цепям), но по ломаным (зигзагообразным), а гексагональная плотнейшая упаковка В-атомов деформирована — эти атомы образуют зигзагообразные цепи, параллельные оси c_o .

Цепи из В-атомов были найдены, кроме MnP, также у ромбических решеток типа Co₂Si, FeВ и Cr₃C₂ (пространственная группа везде $D_{2h}^{16} = Pbnm$), однако ни в оригинальной работе (3), ни в рефератах (2) не упоминается о родстве между этими типами и другими известными, в первую очередь типами NiAs и MnP. Тем не менее, такое родство существует. Как показывает рис. 1 В, решетка Co₂Si характеризуется деформированной структурой Ni₂In или структурой внедрения атомов А в решетку типа MnP. Как и в случае MnP, здесь деформация обусловлена стяжением В-атомов в цепи, а атомы А_о образуют ломаную линию вдоль оси b_o . В решетке FeВ расположение атомов подобно MnP, но отличается от последней отношением периодов: у FeВ ребро a_o сильно сокращено (см. табл. 1), а цепи А_о-атомов сближены между собой так, что среднее координационное число А относительно А, которое у MnP равнялось 2, здесь равно 6.

* Преобразование $a_o = a_h \sqrt{3}$, $b_o = c_h$, $c_o = a_h$; число атомов в элементарной ячейке $N_o = 2N_h$ (индекс o относится к ортогогексагональной установке, h — к гексагональной примитивной). Начало системы координат отвечает следующим точкам по Strukturbericht (3): для MnP $1/4 \ 0^{3/4}$; для Co₂Si $3/4 \ 1/2 \ 3/4$; для Cr₃C₂ $3/4 \ 0,16^{3/4}$.

Более сложный тип деформации имеется в решетке Cr_3C_2 , занимающей по количественному соотношению атомов А и В промежуточное положение между типами A_2B и АВ. Можно было ожидать, что она будет иметь структуру внедрения двух атомов А в решетку типа МпР (где уже содержится четыре таких атома в элементарной ячейке), или, что то же, структуру вычитания от решетки Co_2Si , с $N_o = 10$; добавочные (относительно структуры МпР) атомы должны занимать

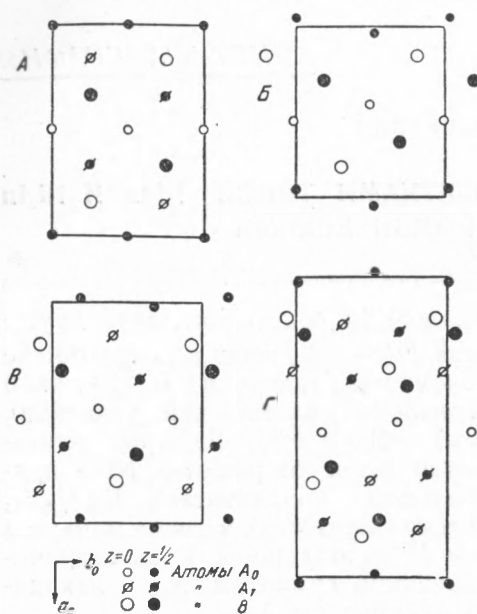


Рис. 1. А — решетка Ni_2In в ромбической установке (в решетке NiAs атомы A_T отсутствуют; $a_o/b_o = 1,24$). Б — решетка МпР. В — решетка Co_2Si . Г — решетка Cr_3C_2 ; принято $a_o/b_o = 2$

положения, отвечающие не двум, а одной из точек $1/3$ $2/3$ $1/4$ и $2/3$ $1/3$ $3/4$ в гексагональной решетке (сдвоенные тетраэдрические пустоты). Однако оказывается, что такое размещение атомов А слишком неравномерно: в существующей решетке Cr_3C_2 часть А-атомов перегруппирована, вследствие чего элементарная ячейка увеличивается в два раза (ребро a_o сильно удлинено, а $N_o = 20$). Из рис. 1 Г видно, что в этой решетке атомами A_T является не $1/3$ атомов переходного металла (как можно было ожидать), но $2/3$ их. Остальные атомы переходного металла A_O расположены в виде цепей параллельно оси b_o , как, например, у Co_2Si . Количество этих цепей в два раза меньше, чем у других ромбических решеток (при сравнении удвоенных ячеек); из оставшихся половина перемещается в направлении оси a_o на $1/4$ ребра. В результате этих изменений ребро a_o немного сокращается: у Cr_3C_2 отношение a_o/b_o

больше, чем в МпР, в 1,85 раз (вместо 2). В-атомы в решетке Cr_3C_2 связаны в зигзагообразные цепи (параллельно оси c_o), но плоскости, в которых они расположены, ориентированы по-другому, чем у МпР, Co_2Si и FeB . В противоположность ромбическим решеткам, решетка Co_2P (4) (типа анти- PbCl_2 (5)) не содержит цепей из В-атомов: эти атомы распределены более равномерно и образуют слабо деформированную гексагональную плотнейшую упаковку; зато положение атомов А напоминает положение их у Co_2Si . Таким образом, решетку Co_2P можно считать в некоторой степени переходной между решетками типов Ni_2In и Co_2Si .

Основные характеристики структурных типов NiAs , Ni_2In , МпР, Co_2Si_2 , FeBr , Cr_3C_2 и Co_2P приведены в табл. 1. Особого внимания заслуживают ромбические структуры: они занимают промежуточное положение между никель-арсенидными структурами NiAs , Ni_2In , с одной стороны, и группами гетеродесмических структур (6) с ковалентно связанными атомами одного компонента (типы CuAl_2 (7), U_3Si_2 (8) и т. д.) и структур с призматической координацией вокруг атома неметалла (типы MoC , Fe_3C (9)).

На основании рассмотренных выше фактов становятся понятными такие морфотропные переходы, как $\text{Co}_2\text{Si} - \text{Co}_2\text{Ge}$ (тип Ni_2In (10)) и $\text{Co}_2\text{Si} - \text{CoP}$, а также гомологический ряд фаз $\text{Co}_2\text{Si} - \text{CoP}$ (тип МпР (2)),

N_0	Пространственная группа		$D_{6h}^4 = C6/mmc$	$D_{2h}^{16} = Pbnm$
	Качественный состав	А	Переходной металл	Переходной металл
		В	Металлический элемент подгруппы В	Неметаллический элемент подгруппы В
Соотношение А/В		Детали структуры	Прямолинейные цепи из атомов A_0 Гексагональная плотнейшая упаковка атомов В	Зигзагообразные цепи из атомов A_0 Зигзагообразные цепи из атомов В (у Co_2P слабо деформированная плотнейшая упаковка)
12	A_2B		Ni_2In 1,41 : 1 : 0,815	Co_2Si 1,446 : 1 : 0,765 Co_2P (анти- $PbCl_2$) 1,17 : 1 : 0,62
10×2	A_3B_2			Cr_3C_2 (1,038 \times 2) : 1 : 0,51
8	AB		$NiAs$ 1,24 : 1 : 0,715	MnP 1,125 : 1 : 0,603 FeB 0,736 : 1 : 0,534

Примечание. Числовые данные (N и $a : b : c$) относятся к ромбической и ортогональной элементарной ячейке.

напоминающий ряд $Ni_2In - Ni_3Sn_2 - NiSb$ (¹¹). Кроме того, основываясь на аналогиях $NiAs - MnP$ и $Ni_2In - Co_2Si$ и на данных о структуре Cr_3C_2 , можно считать вероятным существование нового типа структуры с соотношением компонентов A_3B_2 , в решетке которого атомы В не образовали бы цепей: он должен занимать переходное положение между структурами $NiAs$ и Ni_2In и обладать ромбической симметрией (отношение периодов примерно как у Cr_3C_2) со следующими координатами (приблизительно):

12 атомов А в $00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{3}\frac{1}{2}, \frac{1}{6}\frac{3}{4}\frac{1}{2}, \frac{5}{12}\frac{3}{4}\frac{1}{2}, \frac{7}{12}\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \frac{5}{6}\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}00, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{12}\frac{1}{4}0, \frac{1}{3}\frac{1}{4}0, \frac{2}{3}\frac{3}{4}0, \frac{11}{12}\frac{3}{4}0$;

8 атомов В в $\frac{1}{6}\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \frac{5}{12}\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \frac{7}{12}\frac{3}{4}\frac{1}{2}, \frac{5}{6}\frac{3}{4}\frac{1}{2}, \frac{1}{12}\frac{3}{4}0, \frac{1}{3}\frac{3}{4}0, \frac{2}{3}\frac{1}{4}0, \frac{11}{12}\frac{1}{4}0$

или (второй вариант):

12 атомов А в $00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{6}\frac{3}{4}\frac{1}{2}, \frac{1}{3}\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \frac{2}{3}\frac{3}{4}\frac{1}{2}, \frac{5}{6}\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}00, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{12}\frac{1}{4}0, \frac{5}{12}\frac{3}{4}0, \frac{7}{12}\frac{1}{14}0, \frac{11}{12}\frac{3}{4}0$;

8 атомов В в $\frac{1}{6}\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \frac{1}{3}\frac{3}{4}\frac{1}{2}, \frac{2}{3}\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \frac{5}{6}\frac{3}{4}\frac{1}{2}, \frac{1}{12}\frac{2}{4}0, \frac{5}{12}\frac{1}{4}0, \frac{7}{12}\frac{3}{4}0, \frac{11}{12}\frac{1}{4}0$.

Этот тип структуры вероятен, в первую очередь, для полностью упорядоченных γ' -фаз $Ni-Sn$ и $Mn-Sn$, содержащих состав A_3B_2 (¹²); для ромбических фаз Cr_3Si_2 (¹³) и Cr_3Ge_2 (¹⁴) возможна, кроме того, структура типа Cr_3C_2 .

Автор выражает благодарность Е. Е. Черкашину за обсуждение вопросов, затронутых в этой статье.

Львовский государственный университет
им. Ив. Франка

Поступило
15 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. С. Макаров, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 29 (1944); № 2—3, 114 (1944).
² Strukturbericht, **3**, 12, 17, 32, 53 (1937). ³ В. Borén, S. Ståhl u. A. Westgren, Zs. phys. Chem. (B), **29**, 231 (1935). ⁴ Н. Nowotny, цит по Chem. Abstr., **43**, No. 6, 2064 (1949) и по Chem. Zbl., **119**, 1, No. 21—22, 1173 (1948). ⁵ Strukturbericht, **2**, 16 (1937). ⁶ Р. К. Эванс, Введение в кристаллохимию, 1948, стр. 14. ⁷ Н. J. Wallbaum, Zs. Metallkunde, **35**, 218 (1943). ⁸ W. H. Zachariassen, цит. по Chem. Zbl., **121**, 1, No. 7—8, 387 (1950). ⁹ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, 1947, стр. 123—131. ¹⁰ Р. К. Эванс, Введение в кристаллохимию, 1948, стр. 132. ¹¹ Е. С. Макаров, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 201 (1944). ¹² Strukturbericht, **3**, 628 (1937). ¹³ О. Nial, цит по Chem. Abstr., **43**, No. 16, 6136 (1949). ¹⁴ Н. J. Wallbaum, Naturwiss., **32**, 76 (1944).