

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

П. И. КРИПЯКЕВИЧ

**ЗАВИСИМОСТЬ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ФАЗЫ  
ОТ ОТНОШЕНИЯ АТОМНЫХ РАДИУСОВ У ОДНОГО КЛАССА  
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 20 V 1952)

В литературе имеются данные о структурной родственности между решетками типов  $MgZn_2$ ,  $MgCu_2$ ,  $MgNi_2$  (гомеотектические решетки группы  $MgZn_2$ ),  $MgZn$ ,  $W_6Fe_7$  и  $CaZn_5$ : все они построены из атомов неодинаковых размеров и характеризуются сильными (ковалентно-металлическими) связями между атомами меньшего размера, соединенными в сетки (см. рис. 1) или каркасы гексагональной симметрии (1-4). Родственность между всеми названными решетками до сих пор, повидимому, не связывалась со свойствами компонентов соответствующих фаз, если не упоминать указания на металлический характер компонентов (4). Однако при рассмотрении условий образования фаз отдельных типов оказывается, что содержание компонента с атомами меньшего размера возрастает с увеличением отношения атомных радиусов  $k = r^k/r_X$  ( $R$  — компонент с большими атомами,  $X$  — с меньшими). Так, для фаз типа  $W_6Fe_7$  среднее  $k = 1,11$ , для фаз трех типов группы  $MgZn_2$   $k = 1,23$  и для типа  $CaZn_5$   $k = 1,45$ .

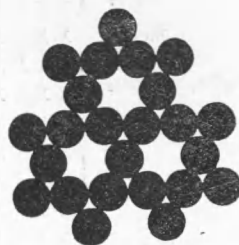


Рис. 1. Сетка из атомов  $X$  в решетке типов  $MgZn$ ,  $W_6Fe_7$ ,  $MgZn_2$ ,  $MgCu_2$ ,  $MgNi_2$  и  $CaZn_5$

Как будет показано дальше, ряд структур с такой зависимостью состава от отношения радиусов не ограничивается приведенными типами. Высокое содержание компонента  $X$  и большое значение  $k$  (равное 1,56), а также сокращение междуатомных расстояний  $X-X$  по сравнению с расстояниями в решетках элементарных  $X$ -компонентов у фаз типа  $NaZn_{13}$  (5) разрешают предполагать, что этот тип структуры примыкает к ряду  $MgZn-W_6Fe_7$  — группа  $MgZn_2-CaZn_5$ . Чтобы подтвердить это предположение, необходимо доказать структурную родственность между решеткой  $NaZn_{13}$  и другими решетками ряда. Эта родственность проявляется особенно четко на положениях атомов, содержание которых в решетках больше (или равно) 50%, т. е. атомов  $X$ . Рассмотрим координационные числа и формы координационных сфер атомов  $X$  относительно  $X$  в упомянутых решетках, а также у решетки  $Mg_2Zn_{11}$  (6), занимающей по содержанию компонента  $X$  переходное положение между  $CaZn_5$  и  $NaZn_{13}$ .

В решетке  $MgZn$  каждый атом  $Zn$  окружен 4 атомами  $Zn$ , находящимися в вершинах прямоугольника; эти атомы образуют плоские сетки, изолированные друг от друга атомами  $Mg$ . Аналогичные сетки из  $X$ -атомов (атомов  $Fe$ ) содержит решетка  $W_6Fe_7$ , но, в отличие от  $MgZn$ , они соединены между собой по две добавочными атомами  $X$ ; так образованные двойные сетки также разделены атомами  $R$ . Координационное

число  $X$  относительно  $X$  (к. ч.  $X-X$ ) для  $6/7$  атомов равно 5 (вид сферы: прямоугольник с одним добавочным атомом, см. рис. 2) и для  $1/7$  атомов равно 6 (тригональная антипризма, т. е. прямоугольник с двумя добавочными атомами). Для решеток группы  $MgZn_2$  свойственно сочленение друг с другом всех сеток атомов  $X$  в трехмерный каркас. К. ч.  $X-X$  становится при этом равным 6 для всех атомов, а координационная сфера может быть или тригональной антипризмой, как у  $W_6Fe_7$ , или иметь вид, представленный на рис. 2 (прямоугольник  $XX_4$  плюс два

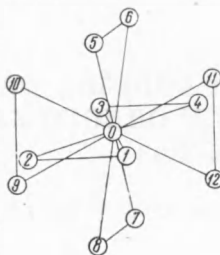


Рис. 2. Координационные сферы вокруг атома  $X$ , находящегося в положении 0.

Тип решетки	Положения											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$MgZn$	X	X	X	X	R	R	R	R	R	R	R	R
$W_6Fe_7$	X	X	X	X	X	R	R	R	R	R	R	R
$MgCu_2$	X	X	X	X	X	R	R	R	R	R	R	R
$MgZn_2$ и $MgNi_2$	X	X	X	X	X	R	R	R	R	R	R	R
$CaZn_5$	X	X	X	X	X	X	R	R	R	R	R	R
$Mg_2Zn_{11}$	X	X	X	X	R	R	X	X	R	X	X	X
	X	X	X	X	X	X	X	X	R	R	X	X
$NaZn_{13}$	X	X	X	X	X	X	X	R	R	X	X	X
	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

здесь этой координацией характеризуется больше атомов  $Zn$  ( $1/12$ ), а остальные имеют также высокое к. ч.  $X-X$ , равное 10. Тогда как в решетке  $Mg_2Zn_{11}$  икосаэдры  $ZnZn_{12}$  охватывают лишь часть ( $13/33$ ) атомов  $Zn$ , у  $NaZn_{13}$  все атомы  $Zn$  входят в состав таких групп. Последнюю решетку можно себе представить как кубическую объемноцентрированную с атомами  $Na$  в центрах кубов и соприкасающимися группами  $ZnZn_{12}$  в их вершине. В решетках  $Mg_2Zn_{11}$  и  $NaZn_{13}$  плоские сетки атомов  $X$ , перпендикулярные тройной оси, отсутствуют, однако родственность этих решеток между собой и с другими, где  $r_R/r_X$  меньше, существует: она состоит в закономерном изменении кристаллохимических решеток ряда  $MgZn - W_6Fe_7 -$  группа  $MgZn_2 - CaZn_5 - Mg_2Zn_{11} - NaZn_{13}$ .

Из данных табл. 1 видно, что в указанном ряду средние к. ч.  $X-X$  и  $R-X$  растут\*, а к. ч.  $R-R$  и  $X-R$  уменьшаются. Координационную сферу  $XX_n$  во всех случаях (кроме части атомов у  $CaZn_5$  и  $Mg_2Zn_{11}$ ) можно вывести от икосаэдра, вычитая из него различное число атомов; она изменится от прямоугольника через ряд промежуточных конфигураций к икосаэдру (рис. 2). Среднее к. ч.  $X$  относительно  $X$  и  $R$  во всех этих случаях равно 12, и соответствующая координационная сфера имеет вид более или менее деформированного икосаэдра, так как все не занятые атомами  $X$  положения вокруг  $X$  занимают атомы  $R$ . Среднее

\* Исключение представляет низкое к. ч.  $R-X$  в решетке  $Mg_2Zn_{11}$ .

к. ч. R относительно X и R в рассматриваемом ряду возрастает (исключение  $Mg_2Zn_{11}$ ), а общее среднее к. ч. остается приблизительно постоянным, бóльшим 12. Увеличение общего среднего координационного числа (или числа связей на атом) по сравнению с решетками большинства элементарных компонентов (где максимальное к. ч. равно 12) указывает на укрепление связи атомов в решетках интерметаллических фаз нашего ряда. Общим всем решеткам этого ряда является, далее, сокращение расстояний между атомами X по сравнению с решетками компонентов, в то время как расстояния R—R и R—X могут быть и меньше и больше соответствующих сумм атомных радиусов. Плотность упаковки почти во всех случаях больше, чем у плотнейших упаковок одинаковых атомов (74%).

Таблица 1

Тип структуры	X ат. %	Средн. $r_R/r_X$	Средние координационные числа						Плотность упаковки в %	
			R—X	R—R	R—(X, R)	X—X	X—R	X—(X, R)		общее
MgZn . . .	50,0	(1,17)	7	7	14	4	8	12	13	71,9
$W_6Fe_7$ . . .	53,9	1,11	8	7	15	5,1	6,9	12	13,4	74,5
MgZn <sub>2</sub> . . .	66,7	1,23	12	4	16	6	6	12	13,3	75,9
MgCu <sub>2</sub> . . .										
MgNi <sub>2</sub> . . .										
$CaZn_5$ . . .	83,5	1,45	18	2	20	8,4	3,6	12	13,3	81,9
$Mg_2Zn_{11}$ . . .	84,7	(1,17)	15	1	16	9,3	2,5	11,8	12,5	71,1
$NaZn_{13}$ . . .	92,9	1,56	24	0	24	10,2	1,8	12	12,7	75,5

ат % X

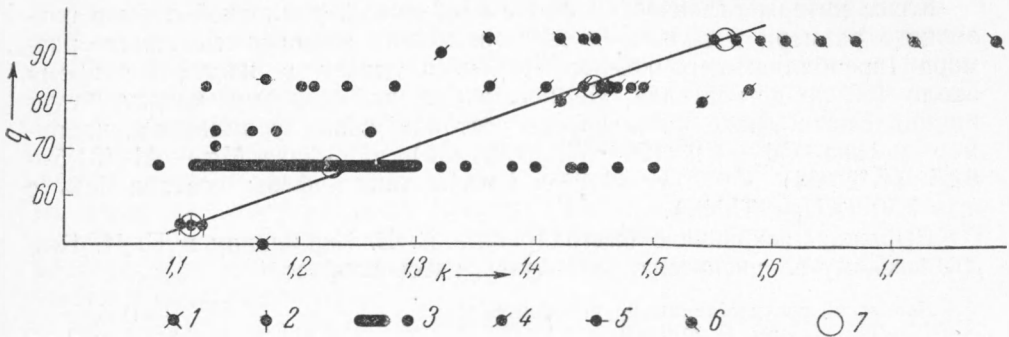


Рис. 3. Зависимость количественного состава фаз  $q$  и типа структуры от отношения атомных радиусов  $k = r_R/r_X$ . Типы структур: 1—MgZn; 2— $W_6Fe_7$ ; 3—MgZn<sub>2</sub>, MgCu<sub>2</sub>, MgNi<sub>2</sub>; 4— $CaZn_5$ ; 5— $Mg_2Zn_{11}$ ; 6— $NaZn_{13}$ ; 7—средние  $k$  для отдельных типов структур

Принимая во внимание общность некоторых характеристик фаз с приведенными структурами и закономерное изменение других, кажется целесообразным выделить эти фазы в один класс, которому свойственны: а) плотнейшие упаковки атомов различных размеров (с радиусами  $r_R$  и  $r_X$ ), б) сильные связи между атомами меньшего размера (атомами X) и в) рост содержания атомов X (и вместе с тем изменение типа структуры) при увеличении отношения  $k = r/r_X$ . Наиболее важна последняя особенность — ее мы не встречаем ни у одного из известных классов соединений. Так, у ионных соединений, где состав определяется валентностью, изменение  $k$  влияет на тип структуры (морфотропия NaCl — CsCl), но количественное соотношение компонентов  $q$  при этом остается постоянным, и, наоборот,  $q$  может быть различным при постоянном  $k$  (переход  $CaF_2$  —  $YF_3$ ). Что касается интерметаллических фаз, то у многих из них (электронные фазы, никель-арсенидные фазы (7))  $q$  также зависит от валентностей компонентов, а не от  $k$ .

Рост содержания атомов X с увеличением  $k$  в ряде  $MgZn - W_6Fe_7 -$  группа  $MgZn_2 - CaZn_5 - Mg_2Zn_{11} - NaZn_{13}$ , несомненно, является результатом стремления металлических атомов (даже различных размеров) к максимально плотной упаковке и к общему среднему координационному числу, более высокому, чем у элементарных веществ, а также тенденции атомов преобладающего компонента к образованию (в некоторых условиях) частично ковалентных связей друг с другом. Для отдельных значений  $k$  стабильными являются фазы тех составов, при которых осуществляются эти требования.

Найденную зависимость количественного состава фаз  $q$  и типов структуры от отношения атомных радиусов  $k$  иллюстрирует рис. 3, составленный на основании данных о всех известных фазах упомянутых типов структур. Видна пропорциональность между  $q$  и средним  $k$  для типов  $W_6Fe_7$ , группы  $MgZn_2$ ,  $CaZn_5$  и  $NaZn_{13}$ . Фазы  $MgZn$  и  $Mg_2Zn_{11}$  не подчиняются этой закономерности, возможно, потому, что они не являются типичными представителями соответствующих типов структур: для структуры  $MgZn$  вероятны представители с меньшим  $k$ , чем у фазы  $MgZn$  (не исключено, что сюда будут принадлежать фазы  $MoCo$  и  $MoNi$ ), а для структуры  $Mg_2Zn_{11}$  — с большим, чем у фазы  $Mg_2Zn_{11}$ . Существование некоторых фаз группы  $MgZn_2$  при содержании компонента X вышем, чем 66,7 ат.%, а также немногочисленные отклонения некоторых фаз типа  $CaZn_5$  от состава  $RX_5$  пока невозможно объяснить. Требуется объяснения также факт одновременного появления двух или трех фаз данного класса в одной системе, т. е. при постоянном  $k$  (например фазы  $RX$ ,  $RX_2$  и  $R_2X_{11}$  в системе  $Mg - Zn$ ).

Класс интерметаллических фаз с плотнейшей упаковкой атомов различного размера и сильными связями между атомами меньшего размера (преобладающего компонента) насчитывает в настоящее время около 100 представителей. Не исключено, что к этому классу будут принадлежать также фазы других составов, кроме упомянутых, например  $\gamma$ -фаза  $Cd - Cu$  (56—57 ат.%  $Cu$ ) и  $\beta$ -фаза  $Mg - Al$  (61,5—62,5 ат.%  $Al$ )<sup>(8)</sup> с  $k = 1,19$  и  $1,12$ , а также фазы состава  $RX_9$  с  $k \approx 1,50$  ( $KHg_9$ ,  $ThNi_9$ ).

Выражаю искреннюю благодарность Е. Е. Черкашину и Е. И. Гладышевскому за дискуссию затронутых здесь вопросов.

Львовский государственный университет  
им. И. Франко

Поступило  
24 XII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Strukturber., 3, 269, 364 (1937). <sup>2</sup> Н. В. Белов, Структуры ионных кристаллов и металлических фаз, 1947, стр. 182—189. <sup>3</sup> Н. Nowoіny, Zs. Metallkunde, 34, 253 (1942). <sup>4</sup> П. И. Крипякевич и Е. Е. Черкашин, Усп. хим., 19, 361 (1950). <sup>5</sup> E. Zintl u. W. Haucke, Zs. Elektrochem., 44, 104 (1938). <sup>6</sup> S. Samson, Acta Chem. Scand., 3, 835 (1949). <sup>7</sup> Е. С. Макаров, Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке, 1947. <sup>8</sup> F. Laves u. K. Moeller, Zs. Metallkunde, 30, 323 (1938).

#### ПОПРАВКА

В статье П. И. Крипякевича, Е. И. Гладышевского и Е. Е. Черкашина «Кристаллическая структура фазы  $Cu_2Cd$ » (ДАН, 82, № 2, 1952)

	Напечатано	Следует читать
стр. 253, строка 13 сверху	только указание на ее изотопность	имеется только указание на ее изотопность
стр. 253, строка 13 снизу	$\nu < 47^\circ$	$\vartheta < 47^\circ$
стр. 254, строка 7 снизу	$\sin^2 \sigma$	$\sin^2 \vartheta$