

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. СМЕРНОВА и Б. Ф. ОРМОНТ

**О ВОЗМОЖНОСТИ УВЕЛИЧЕНИЯ ПЛОТНОСТИ РЕАЛЬНОГО
КРИСТАЛЛА С УВЕЛИЧЕНИЕМ ЧИСЛА НЕ ЗАНЯТЫХ АТОМАМИ
УЗЛОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 12 III 1954)

Из теории реального кристалла известно, что часть узлов кристаллической решетки реального кристалла может оказаться незанятой, например в структурах вычитания. При этом число атомов в элементарной ячейке уменьшается и, соответственно, падает рентгенографическая и пикнометрическая плотность.

Рассмотренные в литературе многочисленные примеры подтверждают это, казалось бы, само собой разумеющееся положение.

В действительности же уменьшение плотности структур, например вычитания, с увеличением числа не занятых атомами мест (узлов) в элементарной ячейке не обязательно должно всегда иметь место, как это будет ниже показано.

Если в элементарной ячейке содержится z молекул, то рентгеновская плотность σ_x , зависящая от числа молекул в элементарной ячейке, равна

$$\sigma_x = 1,6603 z \frac{M}{v} \text{ г / см}^3, \quad (1)$$

где v — объем элементарной ячейки, z — число молекул в ячейке.

В случае структуры вычитания на основе кубической гранцентрированной элементарной ячейки типа NaCl $v = a^3$ (где a — период идентичности) и $z = 4$. Подставляя в (1), находим:

$$\sigma_x = 6,6412 \frac{M}{a^3} \text{ г / см}^3. \quad (2)$$

Пусть исследуемое вещество — фаза переменного состава AB^x (где x меньше или равен единице) и структура вычитания возникает за счет недостатка атомов В по сравнению с числом имеющихся для них позиций.

С уменьшением x в границах гомогенности фазы падают как молекулярный вес вещества, так и период идентичности.

Если молекулярный вес падает быстрее, чем период идентичности, то отношение M/a^3 оказывается меньше, чем для стехиометрического состава, и наибольшая плотность наблюдается у вещества с наименьшим числом незанятых узлов. Если же молекулярный вес будет падать медленнее, чем куб периода идентичности, то отношение M/a^3 окажется больше, чем у стехиометрического состава, и наибольшая плотность будет наблюдаться у вещества, имеющего наибольшее число незанятых узлов.

Примеры такого рода в литературе, насколько нам известно, не описаны, и вопрос об аномальном ходе плотности не рассматривался.

Возникает вопрос, среди каких классов соединений следует такие примеры искать. Очевидно, что для возможно меньшего относительного изменения молекулярного веса M с уменьшением индекса x необходимо, чтобы атомный вес A был возможно больше, а атомный вес элемента B , неполностью занимающего вакантные места в решетке, возможно меньше. Одними из наиболее подходящих объектов являются карбиды тантала. Однако до сего времени исследование зависимости периодов идентичности от состава как β -, так и γ -фаз карбидов тантала в литературе отсутствовало; оно впервые выполнено в работе (1). Для кубической гранецентрированной фазы полученные данные $a = f(x)$ характеризуются кривой 1 рис. 1.

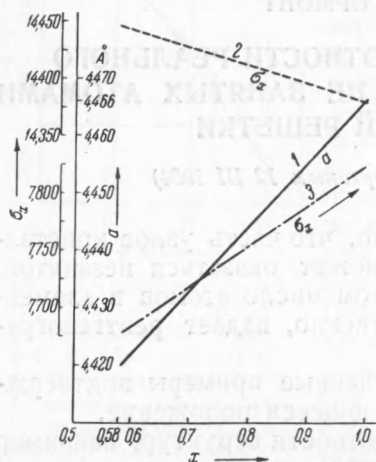


Рис. 1

В табл. 1 сопоставлены значения молекулярных весов, кубов периодов идентичности и σ_x для разных составов TaC_x и экстраполированные значения для состава TaC .

Как видно из таблицы, максимальная плотность σ_x отвечает нижней границе однородности γ -фазы $TaC_{0,58}$, т. е. составу с максимальным числом незанятых узлов углерода. Минимальная плотность отвечает стехиометрическому составу TaC и отсутствию незанятых узлов (кривая 2 рис. 1).

Как известно, ниобий — гомолог тантала — имеет тот же радиус, что и тантал. Если бы карбид ниобия NbC имел такой же период идентич-

ности, что и TaC , и период идентичности менялся с величиной индекса x так же, как и в случае TaC_x , то $NbC_{0,58}$ имел бы молекулярный вес 99,88 и плотность $\sigma_x = 7,677$, NbC — молекулярный вес 104,92 и плотность 7,823. В этом случае наблюдался бы тривиальный ход плотности (кривая 3 рис. 1): она была бы наибольшей у NbC , причем имел бы место очень значительный рост плотности от $NbC_{0,58}$ к NbC .

Таблица 1

Состав	Мол. вес. M	Период иден- тичн. a , Å	Объем эл. ячейки $v = a^3$, Å ³	Плотность σ_x , рассчит. (рентге- новск.)
$TaC_{0,58}$	187,85	4,420	86,35	14,44 ₅
$TaC_{0,80}$	190,49	4,444	87,76	14,41 ₅
$TaC_{0,90}$	191,69	4,455	88,42	14,39 ₈
TaC	192,89	4,466	89,07	14,37 ₈

Зависимость периодов идентичности карбида ниобия от состава была исследована Я. С. Уманским (2). Судя по графику, приведенному в этой работе, карбиду $NbC_{0,75}$ (точка ~ 43 ат. % C) отвечает период 4,433 Å, что очень близко к периоду для $TaC_{0,75}$ ($a = 4,439$ Å), вытекающему из кривой 1 рис. 1. Найденная Я. С. Уманским плотность карбидов ниобия растет с уменьшением числа незанятых узлов, т. е. наблюдается «тривиальный» ход, как и следовало ожидать.

Для изученной нами кубической гранецентрированной γ -фазы переменного состава TaC_x не только рентгеновская σ_x , но и пикнометрическая плотность σ_π оказывается больше у карбидов тантала, имеющих меньшие значения x . Так например, для $\text{TaC}_{0,82}$ $\sigma_\pi = 14,32$ ($\sigma_x = 14,47$), для $\text{TaC}_{0,89}$ $\sigma_\pi = 14,25$ ($\sigma_x = 14,39$). Пикнометрическая плотность определялась при помощи высоковакуумной методики, разработанной в исследовании (³). Таким образом, пикнометрические плотности несколько меньше рентгенографических, как это обычно бывает у реальных кристаллов при наличии, кроме дефектов первого рода, также дефектов второго рода (дефекты 1-го рода — это дефекты внутри элементарной ячейки (незаполненные узлы и т. п.), дефекты 2-го рода — вне элементарной ячейки (поры, трещины и т. п. (⁴)). Однако и пикнометрические плотности имеют для γ -фазы «обратный» ход, т. е. растут с уменьшением индекса x .

Зависимость рентгенографических плотностей от состава в случае гексагональной β -фазы, имеющей, как было показано в работе (¹), границы гомогенности от $\text{TaC}_{0,38}$ до $\text{TaC}_{0,50}$, видна из табл. 2. Первая строка цифр относится к данным, полученным на камере высокой разрешающей способности методом обратной съемки * при расстоянии от образца до пленки 236,4 мм. Вторая строка относится к данным, полученным по асимметричному методу ** (камера диаметром 86,0 мм).

Таблица 2

Состав	Мол. вес M	Периоды идентичности			Объем эл. ячейки, $\text{\AA}^3$	Плотность рентг. σ_x
		a , $\text{\AA}$	c , $\text{\AA}$	c/a		
$\text{TaC}_{0,38}$	185,44	3,1012 ₀	4,9372	1,592 ₀	41,11	14,97 ₇
		3,101 ₃	4,936 ₇	1,591 ₈	41,12	14,97 ₅
$\text{TaC}_{0,50}$	186,88	3,1042	4,9410	1,591 ₇	41,23	15,0 ₀
		3,104 ₄	4,943 ₀	1,592 ₂	41,25	15,04 ₃

Как видно из табл. 2, изменения молекулярного веса очень малы, несмотря на довольно значительное изменение индекса x в пределах гомогенности фазы. Однако в данном случае обратный ход плотности не наблюдается, ибо изменение периодов идентичности фазы настолько невелико, что не смогло быть обнаружено предыдущими исследователями, которые, повидимому, не получили препаратов, достаточно отличавшихся по составу. Как мы видим, значительное увеличение числа незанятых узлов гораздо менее влияет на периоды гексагональной фазы, чем на период кубической гранецентрированной фазы. В результате плотность σ_x хотя и падает, но в очень малой степени.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
9 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Смирнова, Б. Ф. Ормонт, ДАН, **96**, № 3 (1954). ² Я. С. Уманский, Карбиды твердых сплавов, 1947, стр. 26—28; ЖФХ, **14**, № 3 (1940). ³ М. А. Хачванкян, Б. Ф. Ормонт, ЖФХ, **21** (1947). ⁴ Б. Ф. Ормонт, Сборн. работ по физической химии, М., 1947, стр. 63.

* Точность: $a = \pm 0,0002 \text{ \AA}$, $c = \pm 0,0005 \text{ \AA}$. Съемка проводилась в термостате при температуре $25 \pm 0,5^\circ$.

** Точность: $a = \pm 0,0006 \text{ \AA}$; $c = \pm 0,001 \text{ \AA}$.