

УДК 541.123.24

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. К. БЕЛОУСОВ, И. И. КОРНИЛОВ

# ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ВАНАДИЙ — ХРОМ

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 1 XI 1972)

Наличие пиков и перегибов на кривых  $N(\epsilon)$  влияет на такие физические свойства, как электронная часть теплоемкости  $\gamma_{эл}$ , атомная восприимчивость  $\chi_{ат}$ , абсолютная термо-э.д.с. и др. <sup>(1)</sup>.

Для сплавов элементов  $3d$ -ряда в области электронной концентрации от 4 до 6 эл/ат наблюдается значительный максимум  $N(\epsilon)$  (рис. 1) <sup>(2, 3)</sup>. Он может несколько смещаться и варьировать в пределах 0,1 эл/ат для различных сплавов. На область от 5 до 6 эл/ат приходится крутой спад этой кривой к глубокому минимуму, который лежит при  $\sim 5,9$ – $6,0$  эл/ат. Указанной области электронных концентраций (т. е. и соответствующей энергии электронов) отвечают сплавы ванадия с хромом, для которых имеются данные по зависимости  $\gamma_{эл}$  от состава <sup>(2)</sup>, значениям параметра  $a$  о.ц.к. решетки <sup>(4)</sup> и некоторым другим свойствам.

В этой системе во всем интервале концентраций наблюдается непрерывный ряд твердых растворов и попытки <sup>(5)</sup> обнаружить  $\sigma$ -фазу при соотношении атомов  $\sim 1:1$  не привели к успеху. В настоящее время установлено, что  $\sigma$  и родственные ей  $R$ - и  $\chi$ -фазы переходных металлов образуются при значениях электронной концентрации между 5,6 и 7,6 эл/ат <sup>(3)</sup>, хотя это правило и не является строгим. Также не была обнаружена область двухфазного ( $\beta_1 + \beta_2$ ) распада твердого раствора. Диаграмма плавокости имеет минимум при  $1750^\circ\text{C}$  и 69,5 ат. % хрома <sup>(6)</sup>. Параметр  $a$  изменяется с небольшим отрицательным отклонением от линейной зависимости <sup>(4)</sup>.

Сплавы в данном исследовании приготавливались методом бестигельной плавки с соблюдением мер предосторожности против загрязнений и термообрабатывались по режиму  $800$ – $600^\circ\text{C}$  с выдержкой от суток до 100 час. Проводился их весовой контроль.

Измерялись  $\chi_{ат}^{20^\circ}$  методом взвешивания образца в магнитном поле, абсолютная термо-э.д.с. и электросопротивление  $\rho_{20^\circ}$  во всем интервале концентраций. По данным об изменении  $a$  <sup>(4)</sup> было рассчитано изменение атомного объема  $\Omega$ ,  $\text{\AA}^3$ .

На рис. 2 и 3 приведены эти результаты. Изменение  $\gamma_{эл}$  показывает, что в области средних концентраций наблюдается некоторая аномалия электронной теплоемкости — небольшая выпуклость, тогда как в области меньших электронных концентраций и больших — наоборот. Подобная аномалия наблюдается и на кривой  $N(\epsilon)$  (рис. 1). Абсолютная термо-э.д.с. может быть чувствительна к таким перегибам, во первых, из-за того, что

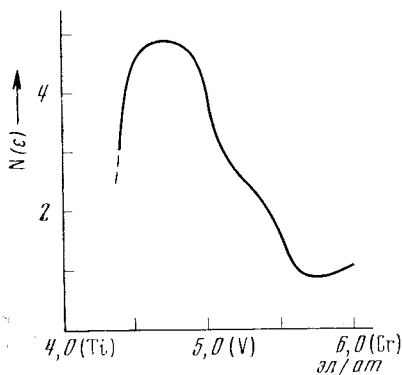


Рис. 1. Плотность состояний для элементов  $3d$ -ряда и их сплавов (по данным <sup>(2, 3)</sup>)

значение длины свободного пробега электрона можно выразить через плотность состояний в  $d$ -зоне, т. е.  $\Lambda \sim 1/Nd(\epsilon)$  <sup>(7)</sup> и при этом величина  $\partial \ln Nd(\epsilon) / \partial \epsilon$ , входящая в уравнение для абс. термо-э.д.с., будет определяющей, так как  $d$ -электроны вносят основной вклад в  $\gamma_{эл}$  и следовательно, в  $N(\epsilon)$ .

Если принять за основу упрощенную двухзонную модель для переходных металлов  $3d$ -ряда, то изменение величины  $\partial \ln Nd(\epsilon) / \partial \epsilon$  должно сильно влиять на абсолютные значения, а также знак  $S_{абс}$  и может быть результатом относительного изменения ширины и положения  $s$ - и  $d$ -энергетических полос.

Из рис. 2 видно, что положительные значения  $S_{абс}$  возрастают от +0,1 мВ/град (ванадий) до +9,5 мВ/град (хром). В области 5,4–4,7 эл/ат наблюдается резкий экстремум  $S$  в сторону уменьшения положительных и возрастания отрицательных значений.

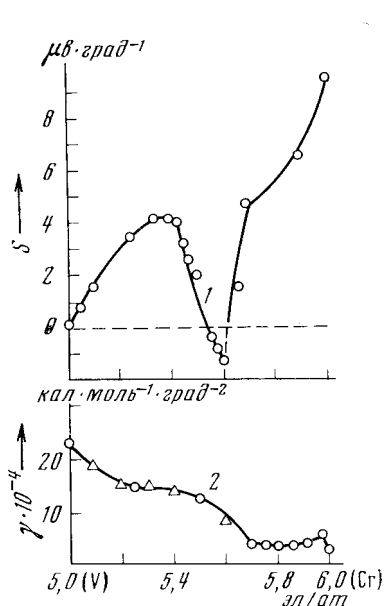


Рис. 2

Рис. 2. Абсолютная термо-э.д.с. (наши данные) (1) и коэффициент электронной теплоемкости (по (2)) сплавов системы ванадий — хром

Рис. 3. Атомная восприимчивость  $\chi_{ат}^{20^\circ}$  (1), удельное электросопротивление  $\rho_{20^\circ}$  (2) и изменение атомного объема  $\Omega_{20^\circ}$  (3) сплавов системы ванадий — хром ( $\Omega$  вычислено по (5))

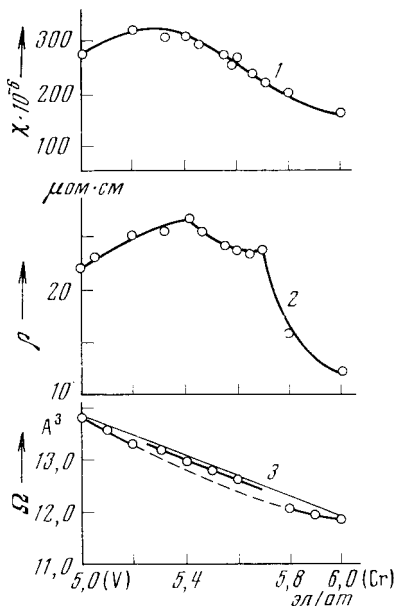
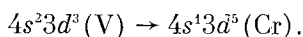


Рис. 3

Из спектроскопических данных известно, что от ванадия к хрому изменяется характер заполнения  $d$ -оболочки электронами и наблюдается  $s \rightarrow d$ -переход, при этом  $d$ -состояния заполняются наполовину и это приводит к возникновению антиферромагнетизма у хрома, т. е.



Также отмечается <sup>(8, 9)</sup>, что известные аномалии в температурной зависимости электросопротивления и абс. термо-э.д.с. хрома, по-видимому, объяснены  $3d \rightarrow 4s$ -переходу выше точки Кюри и, таким образом, возрастанию количества электронов проводимости. Есть предположения, что при этом нарушается и размещение атомов, соответствующее ОЦК решетке.

На наш взгляд, по-видимому, область 5,4–5,6 эл/ат связана с небольшим возрастанием плотности состояний в  $d$ -зоне. При этих электронных концентрациях, вероятно, точка Кюри достигает комнатной температуры,

при которой проводились наши измерения (необходимо вспомнить, что у ванадия также существует переход в антиферромагнитное состояние ниже комнатной температуры). Дальнейшее легирование ведет к росту положительных значений  $S$  вплоть до чистого хрома.

На кривой  $\rho_{20} - e/a$  имеются две точки перегиба при 5,4 и 5,7 эл/ат, которые тоже можно связать с таким переходом. Выше электронной концентрации 5,5–5,6 эл/ат, значения  $\gamma_{эл}$  и, следовательно,  $N(\epsilon)$  уменьшаются более резко и проходят через минимум. Это уменьшение подтверждают также измеренные нами значения восприимчивости  $\chi_{ат}^{20^\circ}$  (рис. 3), поскольку это должно коррелировать с уравнением

$$\chi_p \cong \mu_B^2 N(\epsilon_F), \quad (1)$$

где  $\mu_B$  — магнетон Бора. Антиферромагнетизм обычно обнаруживается по плавному перегибу (горбу) на температурной зависимости восприимчивости. В наших изотермических условиях состав может играть роль температуры и кривая  $\chi_{ат}^{20^\circ}$  дает указание на возможность появления антиферромагнетизма у сплавов с концентрацией  $(s+d)$  электронов больше 5,4 эл/ат.

То, что энергия наивысшего уровня в  $d$ -зоне принимает экстремальные значения между 5,4–5,6 эл/ат можно показать из уравнения Джонса для термо-э.д.с. <sup>(10)</sup>

$$[E_0 - E_F] = -1,22T^2/S, \quad (2)$$

где  $E_0$  — энергия наивысшего уровня в  $d$ -зоне.  $E_F$  — энергия Ферми;  $T$  — абс. температура;  $S$  — абс. т.-э.д.с. из которого видно, что при отрицательных значениях  $S$  будет преобладать величина  $E_0$ .

Зависимость атомного объема от  $e/a$  имеет небольшую аномалию (рис. 3). Эта аномалия связана скорее с электронным строением сплавов (например, указанный переход в антиферромагнитное состояние), чем с нарушениями в расположении атомов, соответствующем о.д.к. решетке.

Перекрытие областей распределения электронного заряда и обменная энергия характеризуются, как известно, величиной обменного интеграла  $I$ . Энергия Кулоновского взаимодействия атомов для случая, когда спины электронов параллельны и антипараллельны, должна сильно изменяться. Это может привести к изменению атомного объема  $\Omega$ , поскольку обменный интеграл перекрытия определяется из:

$$I = \lambda g^2 \mu_B^2 / 2z\Omega,$$

где  $\lambda$  — постоянная молекулярного поля;  $g$  — фактор спектроскопического расщепления ( $\sim 2$ ),  $z$  — координационное число и  $\Omega$  — атомный объем.

Таким образом, вероятнее всего, область 5,4–5,7 эл/ат — область двухфазного равновесия обычного и антиферромагнитного состояния групп кристаллов и источником аномалии теплоемкости может служить магнитная анизотропия (аналогичные, но более сильные аномалии наблюдаются при возникновении ферромагнетизма) <sup>(3)</sup>. Это должно отражаться на свойствах, связанных с поведением  $(s+d)$ -электронов, но всегда приводит к изменениям в атомном распределении.

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
16 X 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Джонс, Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах, М., 1968. <sup>2</sup> C. Cheng, C. Wei, P. Beck, The Physical Rev., **120**, № 2, 426 (1960). <sup>3</sup> Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов, М., 1966, стр. 37, 97. <sup>4</sup> W. Pearson, Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals, Oxford, 1967, p. 852. <sup>5</sup> W. Pearson, J. Christian, W. Hume-Rothery, Nature, **167**, 110 (1951). <sup>6</sup> O. Carlson, D. Eash, A. Eustice, Reactive Metals, AIME, **2**, 277 (1959). <sup>7</sup> Д. Займан, Электроны и фононы, ИЛ, 1962. <sup>8</sup> H. Söchtig, Ann. Phys., **38**, 97 (1940). <sup>9</sup> А. Салли, Хром, 1958. <sup>10</sup> N. Mott, H. Jones, The Theory of Properties of Metals and Alloys, Oxford, 1936.