

Челябинский Государственный Технический Университет

00.04

144

На правах рукописи

*КАЗИМИРОВ Владимир Петрович*

СТРУКТУРА  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ  
НА ОСНОВЕ ГЕРМАНИЯ

Специальность 02.00.04 — физическая химия.

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук



Челябинск — 1991

Работа выполнена в Киевском ордена Ленина и ордена Октябрьской Революции государственном университете им. Т. Г. Шевченко.

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук,  
старший научный сотрудник ПАСТУХОВ Э. А.,  
доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник ИЛЬИНСКИЙ А. Г.,  
доктор физико-математических наук ЛЫСОВ В. И.

Ведущая организация — Уральский политехнический институт им. С. И. Кирова.

Защита диссертации состоится 25 декабря 1991 в 14<sup>00</sup> часов на заседании специализированного совета Д 053.13.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Челябинском государственном техническом университете (г. Челябинск, 454080, пр. Ленина, 76).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского государственного технического университета.

Автореферат разослан «22 ноября 1991.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
кандидат физ.-мат. наук, доц.

В. П. БЕСКАЧКО

Актуальность работы. Жидкое состояние вещества при всей сложности его экспериментального изучения и нерешенности многих теоретических вопросов привлекает большое внимание исследователей. Наметившийся прогресс в изучении жидкого состояния вообще и расплавленных металлов и сплавов в особенности, обусловлен, в первую очередь, открывшимися возможностями практического применения различного рода расплавов. Перспективность изучения жидкого состояния подтверждается широким использованием аморфных веществ, структура которых оказывается близкой к структуре исходного расплава; многие технологические процессы в металлургии протекают через жидкую fazу. Следовательно, успешное решение задачи получения материалов с заданными свойствами невозможно без комплексного теоретического и экспериментального исследования расплавов, одним из важнейших свойств которых является структура ближнего порядка, позволяющая получать сведения о характере атомного упорядочения, межчастичном взаимодействии, объяснять температурно-концентрационные зависимости физико-химических свойств. Следует, однако, признать, что уровень информации о структуре расплавов существенно отстает от запросов практики, что, в значительной степени, обусловлено недостаточным уровнем интерпретации экспериментальных данных. Следовательно, разработка новых и усовершенствование имеющихся методов интерпретации результатов дифракционного эксперимента расплавов является актуальной задачей.

Несмотря на большой экспериментальный материал по изучению структур бинарных металлических расплавов явно ощущается недостаток в систематических исследованиях расплавов систем со сложными диаграммами состояний, характеризующихся наличием одного или нескольких интерметаллидов, эвтектик, твердых растворов. Основной научный интерес здесь состоит в изучении закономерностей формирования структуры ближнего порядка и её взаимосвязи с макроскопическими свойствами расплавов, структурой и типом химической связи в твердых сплавах, что является одной из важнейших проблем физической химии растворов. Решение этих вопросов имеет и практическое значение, поскольку непосредственно связано с разработкой теоретических основ технологий направленного синтеза материалов с требуемыми эксплуатационными характеристиками. Удобными объектами для изучения указанных вопросов являются сплавы 3d-переходных металлов с германием, для которых имеются обстоятельные сведения

по кристаллической и электронной структуре германидов, детально изучены физико-химические свойства расплавов. Кроме того сплавы на основе германия нашли широкое практическое применение (аморфные материалы, защитные покрытия, жидкостная эпитаксия германия, теплоэлектрические материалы и т.д.). Известно, что при плавлении германия происходит изменение типа химической связи, что приводит к металлизации расплава. Изучение влияния этого эффекта на характер взаимодействия германия с компонентами расплава целесообразно проводить на системах с простой эвтектикой в связи с тем, что в работе исследованы перспективные эвтектические системы  $Ag - Ge$  и  $Sn - Ge$ .

Таким образом, изучение структуры жидких германиевых сплавов, установление её взаимосвязи с физико-химическими свойствами расплавов, исследование корреляции со структурой твердой фазы является актуальной задачей как с практической, так и с теоретической точек зрения.

Цель работы. Целью настоящей работы является изучение закономерностей формирования структуры ближнего порядка, характера межчастичного взаимодействия и их взаимосвязь с физико-химическими свойствами в расплавах систем на основе германия.

Для этого были поставлены и решены следующие задачи:

- создан, на базе отечественной комплектующей аппаратуры, автоматический рентгеновский  $\theta - \theta$  дифрактометр с высокими эксплуатационными характеристиками, позволяющий проводить исследование структуры расплавов в широком интервале углов рассеяния при температурах до 2000 К, усовершенствована методика дифракционного эксперимента, разработан комплект программ обработки экспериментальных данных;
- проведено детальное рентгенодифракционное исследование жидкого германия в узком (100 К) интервале температур выше плавления с целью выявления возможных структурных превращений в расплаве;
- проведено рентгенодифракционное исследование двухкомпонентных расплавов с преимущественным взаимодействием разносортных атомов -  $Zn$  - переходный металл ( $V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ) -  $Ge$ , расплавов систем эвтектического типа ( $Ag, Sn$ ) -  $Ge$  в широком концентрационном интервале с целью выявления особенностей структуры ближнего порядка в расплавах с различным типом межчастичного взаимодействия;
- рентгенодифракционным методом изучены расплавы, отвечающие в

твердом состоянии германидам  $MeGe_2$ ,  $MeGe$ ,  $Me_5Ge_3$  и ряд других с целью выявления корреляции между структурой жидкого и твердого состояний для чего проанализированы и обобщены литературные данные по физико-химическим свойствам, кристаллической и электронной структуре, химической связи германидов  $3d$ -переходных металлов;

- предложено математическое описание кривых радиального распределения атомов бинарных расплавов в рамках микронеоднородной модели, ранее развитое Ильинским А.Г. и Романовой А.В. для описания кривых интенсивности рассеянного излучения и структурного фактора;

- в рамках существующих приближений изучена взаимосвязь структуры ближнего порядка и некоторых физико-химических свойств металлических расплавов для чего проведено вычисление последних с использованием экспериментальной информации рентгенодифракционного эксперимента.

#### Научная новизна.

1. Получен большой экспериментальный материал по исследованию структуры ближнего порядка в бинарных распавах  $3d$ -переходных металлов ( $V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ), серебра и олова с германием в широком концентрационном интервале. Подавляющее число систем в столь большом объеме изучены рентгенодифракционным методом впервые. В распавах германидов  $3d$ -переходных металлов в основном сохраняется тип химической связи и координация атомов, свойственные твердому состоянию, что оказывает решающее влияние на формирование структуры ближнего порядка и характер взаимодействия атомов и определяет корреляцию структуры и физико-химических свойств сплавов в жидким и твердом состояниях.

2. В плане развития работ Романовой А.В. и Ильинского А.Г. предложена методика и получены необходимые уравнения для описания кривых радиального распределения атомов бинарных расплавов в рамках микронеоднородной модели. Используя предложенную методику доказано микронеоднородное строение расплавов  $3d$ -переходных металлов с германием. В области составов богатых германием микронеоднородность определяется преимущественно сосуществованием микрогруппировок со структурой жидкого германия и расплава высшего германида, в области составов богатых переходным металлом - микрогруппировок со структурой жидкого металла (или микрогруппировок с статистическим распределением атомов типа твердого раствора) и микрогруппировок расплава германида  $Me_5Ge_3$ . Предложенная методика позволяет определять составы и соотношение составляющих микронеоднородной струк-

туры расплавов, что дает возможность рассматривать рентгенодифракционный метод, как один из физико-химических методов исследования металлических расплавов.

3. На примере исследования системы серебро-германий показано, что определяющее влияние на структуру и характер межчастичного взаимодействия в расплавах простых эвтектических систем благородный металл -  $Ge(Si)$ . Оказывает изменение типа химической связи при плавлении германия. Это приводит к формированию в расплавах, в определенной области составов, ближнего порядка с химическим упорядочением атомов по типу электронного соединения. В указанной области составов структура расплавов формируется на основе размытой решетки структуры, устойчивой в твердом состоянии при высоком давлении.

4. В результате металлизации, происходящей при плавлении германия, в расплаве формируется ближний порядок на основе размытой решетки структуры, устойчивой в твердом состоянии при высоком давлении.

5. В рамках подхода Бхатиа-Торнтона предложена классификация металлических расплавов на семь типов, в основе которой лежит различие в характере межчастичного взаимодействия компонентов.

6. Обоснована необходимость и предложена методика экстраполяции структурного фактора на  $S = 0$ . Проанализирован характер ошибки в кривой радиального распределения атомов, возникающей из-за пренебрежения малоугловой частью структурного фактора.

7. В рамках приближения Эванса-Гринвуда-Ллойда получено уравнение, позволяющее оценивать температурный коэффициент электросопротивления жидких переходных и благородных металлов по экспериментальным данным о температурной зависимости структурного фактора в точке  $S = 2k_F$ .

8. Предложена методика оценки теплоемкости жидких металлов с использованием экспериментальных данных о парной функции распределения атомов. Расчеты, проведенные с использованием модели твердых сфер указывают на значительную роль конфигурационной составляющей в определении избыточной энтропии смешения бинарных расплавов.

Практическую ценность имеет автоматический рентгено-дифрактометр с комплектом программ обработки данных, методика устранения ошибки, обусловленной пренебрежением малоугловой части структурного фактора, уравнение для оценки температурного коэффициента электросопротивления жидких переходных и благородных металлов, а

также методика оценки теплоемкости жидких металлов по дифракционным данным. Предложенная методика интерпретации результатов рентгенодифракционного эксперимента в рамках микронеоднородной модели позволяет более обосновано реализовать метод получения аморфных материалов закалкой из жидкого состояния, более целенаправленно проводить гомогенизацию расплава. Полученные результаты позволяют прогнозировать структуру расплавов систем со сходными диаграммами состояний. Развиваемые в работе научные направления внедрены в учебный процесс.

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Критерий и обобщенная схема классификации бинарных металлических расплавов по характеру межчастичного взаимодействия в рамках подхода Бхатиа-Торнтона.

2. Переход полупроводник-металл, происходящий при плавлении герmania, приводит к формированию в расплаве ближнего порядка на основе размытой решетки структуры, устойчивой в твердом состоянии при высоком давлении.

3. Микронеоднородная структура металлических расплавов на основе герmania и методика её математического описания в рамках микронеоднородной модели.

4. Простые аналитические уравнения для расчета некоторых физико-химических свойств расплавов с использованием данных дифракционного эксперимента.

Полученные результаты и их обобщение позволили внести вклад в решение большой научной проблемы по изучению взаимосвязи структуры и физико-химических свойств, закономерностей формирования структуры ближнего порядка расплавов на основе герmania.

Апробация работы осуществлялась в докладах на I, II, III, IV, V, VI Всесоюзных конференциях по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Свердловск, 1974, 1976, 1978, 1980, 1983, 1986 г.г.), XII республиканской конференции по физической химии (Киев, 1977), Всесоюзном совещании "Взаимосвязь жидкого и твердого состояний" (Свердловск, 1987), Всесоюзном научно-техническом семинаре "Ближний порядок в металлических расплавах и структурно-чувствительные свойства вблизи границы устойчивости фаз" (Львов, 1988), Всесоюзном совещании "Дифракционные методы в химии" (Сузdal', 1988), Международной школе по физике ионной сольватации (Львов, 1983), 7-й всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Челябинск, 1990).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 44 научные работы.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Текст изложен на 371 машинописных страниц и включает 34 таблицы, 95 рисунков. Список литературы включает 355 наименований работ советских и зарубежных авторов.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Для описания структуры бинарных металлических расплавов необходимо знание парциальных функций распределения атомов (или парциальных структурных факторов), которые в настоящее время экспериментальным путем не могут быть надежно определены. В последнее время заметен интерес исследователей к введенным Бхатиа и Торntonом парциальным структурным факторам  $S_{NN}(s)$ ,  $S_{NC}(s)$  и  $S_{CC}(s)$ , соответствующих корреляциям плотность-плотность, плотность-концентрация и концентрация-концентрация. Бесспорным достоинством предложенного подхода является то, что при  $s \rightarrow 0$  структурные факторы  $S_{NN}(0)$ ,  $S_{NC}(0)$  и  $S_{CC}(0)$  явно выражаются через термодинамические свойства расплавов. Наиболее просто осуществляется расчет  $S_{CC}(0)$ :

$$S_{CC}(0) = Nk_b T (\partial^2 \Delta G / \partial c^2)_{T, p, M} \quad (1)$$

где  $\Delta G$  – энергия Гиббса. Исследование поведения кривой  $S_{CC}(0)$  для простейших моделей показало, что для идеальных растворов

$S_{CC}^{ID}(0) = c_1(1 - c_1)$ , для растворов с преимущественным взаимодействием разнородных атомов  $S_{CC}(0) < S_{CC}^{ID}(0)$ , в противном случае  $S_{CC}(0) > S_{CC}^{ID}(0)$ .

Нами был проведен систематический анализ формы кривой  $S_{CC}(0)$ , рассчитываемой из экспериментальных значений избыточной энергии Гиббса ( $\Delta G^{IZB}$ ) для расплавов 70 систем. Расчет проводился по уравнению:

$$S_{CC}(0) = c_1(1 - c_1) / \left[ \frac{c_1(1 - c_1)}{R\bar{T}} \delta + 1 \right] \quad (2)$$

$$\delta = (\partial^2 \Delta G^{IZB} / \partial c^2)_{p, T} \quad (3)$$

где  $R$  – газовая постоянная.

Для корректного расчета  $\delta$  – функции (ур. (3)) значения  $\Delta G^{IZB}$  пересчитывались в  $\alpha$  – функцию, которая равна  $\Delta G^{IZB}/c_1(1 - c_1)$  и плавно зависит от состава, что удобно для ее аналитического представления. Из полученного уравнения для  $\alpha$  – функции, представляющей собой полином определенной степени по  $c_1$ , находилось аналитическое уравнение для  $\Delta G^{IZB}$ , используемое для вычисления  $\delta$  – функции.

Проведенный анализ позволил, исходя из формы кривых  $S_{cc}(0)$ , предложить следующую классификацию металлических расплавов (рис. I).

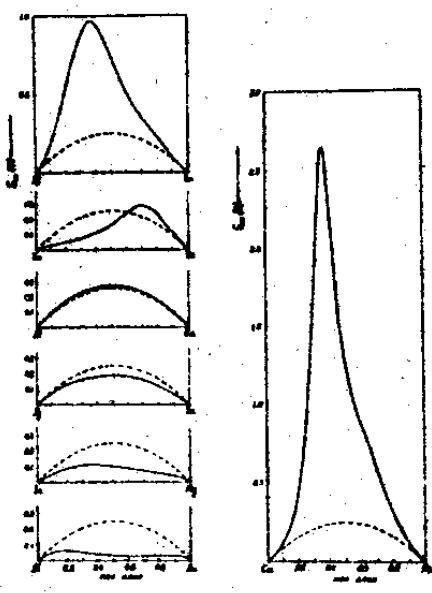


Рис. I. Концентрационная зависимость кривой  $S_{cc}(0)$  для расплавов с различным типом межчастичного взаимодействия.

I. Системы с сильно выраженной тенденцией к образованию в расплаве химического упорядочения атомов - тип  $Al$ -типа. Сюда относятся расплавы систем:  $K-Pb$ ,  $Na-Pb$ ,  $Ga-Mg$ ,  $Bn-Mg$ ,  $Fe-Si$ ,  $Mg-Pb$ ,  $Li-Pb$ ,  $Mn-Si$  и др.

2. Системы с преимущественным взаимодействием разносортных атомов - тип  $In$ -типа. В эту группу входят расплавы систем:  $Al-Cu$ ,  $Al-Sn$ ,  $Mg-Zn$ ,  $Fe-Ge$ ,  $Co-Ge$ ,  $Ni-Ge$  и др.

3. Системы, близкие к идеальным - тип  $Ag-Sn$ . В расплавах систем этого типа имеют место небольшие положительные или отрицательные отклонения от кривой  $S_{cc}^{III}(0)$  (рис. I). Сюда относятся расплавы систем:  $In-Ge$ ,  $Sn-Ge$ ,  $Ga-Ge$ ,  $Ga-Zn$ ,  $Fe-Mn$ ,  $Bi-Cd$ ,  $Ni-Pd$ ,  $Ag-Au$  и др.

4. Идеальные системы - тип  $Al-Ga$ . Сюда относятся расплавы систем:  $K-Cs$ ,  $Pb-Sb$ ,  $Bi-Sn$ .

5. Системы с изменяющимся характером межатомного взаимодействия при изменении состава - тип  $Cu-Ge$ . Аналогичное поведение характерно для расплавов систем:  $Ag-Al$ ,  $In-Na$ ,  $K-Tl$ ,  $Hg-K$ ,  $Cd-Na$ ,  $Mn-Au$ ,  $Ag-Ge$ ,  $Ag-Sb$ ,  $Cu-Sn$ ,  $Fe-Ni$ .

6. Системы с тенденцией к расслоению в жидком состоянии - тип  $Al-Sn$ . Сюда относятся:  $Cu-Ni$ ,  $Fe-Pd$ ,  $Sn-Zn$ ,  $Ag-Pb$ ,  $Ag-Si$ ,  $Ag-Cu$ ,  $Cd-Zn$ ,  $Cd-Tl$ ,  $Cd-Pb$ .

7. Расслаивающиеся системы - тип  $Cu-Pb$ . В эту группу входят расплавы систем:  $Cu-Fe$ ,  $Cd-Ga$ ,  $In-Zn$ ,  $Al-In$ ,  $Ge-Pb$  и др.

Используя ур.(2) можно получить достаточно простые критерии для отнесения систем к одному из указанных типов расплавов.

Рассмотрим предельные случаи.

a). Расплавы с идеальным поведением. При этом  $S_{cc}(0) = S_{cc}^{III}(0) = C_1(1-C_1)$ . Из ур.(2) следует, что такой вариант реализуется при условии  $C_1(1-C_1)\delta/RT + 1 = 1$ , т.е.  $C_1(1-C_1)\delta/RT = 0$  или близко к нему, что возможно, если  $|\delta| \ll RT$ . Реально, идеальное поведение расплавов реализуется при условии  $RT/|\delta| \gg 2$ . Например, для расплавов  $Al-Ga$  это

отношение при  $C_1 = 0,5$  мол.дели равно 3,5; для расплавов  $Pb-Sb$  равно 2.

б) В расслаивающихся расплавах  $S_{cc}(0) \gg S_{cc}^{'''}(0)$  (рис. I), откуда следует, что  $c_1(1-c_1)\delta'/RT + I = 0$  или  $c_1(1-c_1)\delta'/RT = -I$ . Поскольку для таких систем  $\delta' < 0$  и большая по абсолютной величине, то достаточный критерий получим в виде:  $c_1(1-c_1)\delta'/RT \leq I$  или  $RT/\delta' \geq c_1(1-c_1)$ . Например, для расплавов  $Cu-Pb$  в точке максимума кривой  $S_{cc}(0)$  ( $C_{Pb} = 0,85$  мол.дели) имеем:  $RT/\delta' = 0,25$ , а  $c_1(1-c_1) = 0,2275$ ; для  $Cd-Ga$   $RT/\delta' = 0,28$ ,  $c_1(1-c_1) = 0,2475$  ( $C_{Ga} = 0,55$  мол.дели); для  $Al-In$ :  $RT/\delta' = 0,225$ ,  $c_1(1-c_1) = 0,2275$  ( $C_{In} = 0,35$  мол.дели.).

в) В расплавах с сильно выраженной тенденцией к химическому упорядочению атомов  $S_{cc}(0) \ll S_{cc}^{'''}(0)$ , что возможно (ур. 2) при условии, что  $c_1(1-c_1)\delta'/RT \gg I$ , откуда следует, что  $RT/\delta' \ll I$  (для рассматриваемых расплавов функция  $\delta' > 0$ ). Например, для расплавов системы  $Al-Au$  в точке минимума кривой  $S_{cc}(0)$   $RT/\delta' = 0,031$ , для  $Mg-Sn$   $RT/\delta' = 0,035$ , для  $Fe-Si$   $RT/\delta' = 0,044$ . Таким образом, чем лучше выполняется неравенство  $RT/\delta' \ll I$ , тем сильнее проявляется в расплавах взаимодействие между разносортными атомами.

Установлено, что имеет место корреляция между формой кривой  $S_{cc}(0)$  и типом диаграммы состояния системы. Например, для расплавов систем эвтектического типа наблюдаются положительные отклонения кривой  $S_{cc}(0)$  от  $S_{cc}^{'''}(0)$  во всей области составов. Однако для систем с перегибом на линии ликвидус, что обычно трактуется как наличие тенденции к расслоению в расплаве, отклонения большие, что позволяет отнести их к типу  $Al-Sn$ . Аналогичное наблюдается и в расплавах систем с вогнутой тинией ликвидус. Для эвтектических систем с выпуклой линией ликвидус отклонения существенно меньше, что позволяет классифицировать их как системы близкие к идеальным (тип  $Ag-Sn$ ). Наибольшие положительные отклонения  $S_{cc}(0)$  от  $S_{cc}^{'''}(0)$  наблюдаются в расплавах систем, на диаграммах состояния которых имеется купол расслоения. Это, в первую очередь, характерно для систем  $Al-In$ ,  $Cu-Pb$ ,  $Cd-Ga$  и др. Значительные отрицательные отклонения кривой  $S_{cc}(0)$  от  $S_{cc}^{'''}(0)$  имеет место в расплавах систем с конгруэнтно плавящимися интерметаллидами. Сочетание эвтектики с конгруэнтно плавящимся интерметаллидом приводит к сложному характеру кривой  $S_{cc}(0)$  — положительные (или совпадающие с  $S_{cc}^{'''}(0)$ ) отклонения от  $S_{cc}^{'''}(0)$  в области эвтектического состава и отрицательные в области существования интерметаллида. Таким образом, предложенная классификация позволяет, в большинстве случаев, по виду диаграммы состояния предсказать характер межчастичного взаимодействия в расплавах. Рентгенодифракционное исследование структуры ближнего порядка

жидкого Ge, расплавов систем Mn-Ge, Cr-Ge, V-Ge, Fe-Ge, Co-Ge, Ni-Ge, Cu-Ge, Ag-Ge, Sn-Ge проведено в широком концентрационном интервале с использованием монохроматизированного MoK $\alpha$ -излучения. Две причины обусловили проведение рентгенодифракционного исследования структуры жидкого германия. Первая - получить экспериментальные доказательства наличия (или отсутствия) структурных превращений в жидким германии в небольшом ( $\sim 100$  К) интервале температур выше плавления. Вторая - уточнение и обоснование модели структуры ближнего порядка, исходя из полученных результатов, анализа литературных данных. Значения структурных параметров приведены в таблице I.

Таблица I.

Структурные параметры жидкого германия ( $s_{max} = 122,5 \text{ nm}^{-1}$ )

T, K	$s_{1,I}$ nm	$a(s_1)$	$s_{2,I}$ nm	$a(s_2)$	$R_f$ , nm	$z_1^{\text{сим}}$	$z_1^{\text{асим}}$	$\bar{u}^2 \cdot 10^5$ , nm $^2$
I233	24,8	1,59	51,5	1,16	0,271	4,5	5,1	37,0
I253	24,6	1,60	51,2	1,17	0,270	4,4	5,5	38,0
I273	24,6	1,53	50,0	1,15	0,270	4,5	5,6	38,0
I313	24,6	1,51	50,0	1,16	0,272	4,5	5,5	40,0
I373	24,7	1,50	49,5	1,15	0,273	4,4	5,9	41,0
I523	25,2	1,50	49,8	1,17	0,273	4,3	6,4	40,0

Здесь  $s_i$ ,  $a(s_i)$  - положение и высота  $i$ -го максимума СФ. Кривые СФ и  $g(R)$  - парного распределения атомов приведены на рис. 2-3 соответственно. Расчет среднеквадратичного смещения атомов ( $\bar{u}^2$ ) и

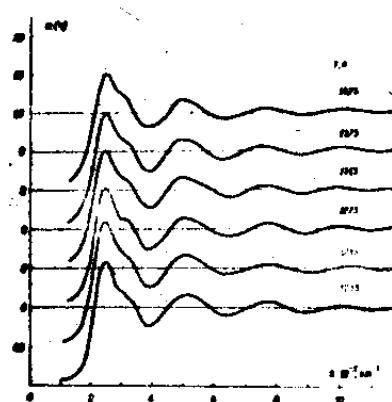
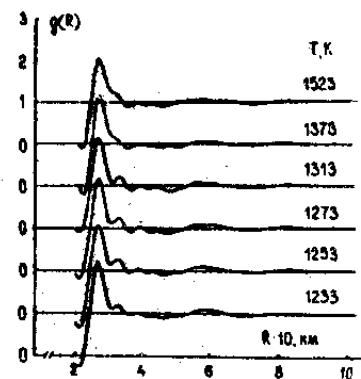


Рис. 2. Кривые СФ жидкого Ge.

Рис. 3. Кривые  $g(R)$  жидкого Ge.

уточнение  $z_1^{\text{сим}}$  проводилось по методике Стецива Я.И. Анализ полу-

ченных данных позволяет сделать вывод - в жидким германии в исследованном интервале температур отсутствуют структурные изменения. Из этого следует, что формирование ближнего порядка в жидким германии происходит в точке плавления, подтверждая вывод, ранее сделанный Ватолиным Н.А. и Пастуховым Э.А. Реально, повышение температуры приводит к некоторому сокращению области упорядочения и уменьшению высоты первого максимума СФ, т.е. имеют место изменения, характерные для типичных жидких металлов. Переход полупроводник - металл, реализующийся при плавлении германия приводит к увеличению ближайшего межатомного расстояния и плотности упаковки атомов в расплаве. Возникает вопрос о характере упаковки атомов, т.е. вопрос о моделировании структуры жидкого германия. С нашей точки зрения наиболее приемлемой является модель на основе размытой решетки типа  $\beta$ -Sn, имеющая логическое и, в ряде случаев, количественное обоснование. Во-первых, решетка  $\beta$ -Sn обладает более высокой (42,67 %) плотностью упаковки атомов по сравнению с кристаллической решеткой (тип алмаза) твердого германия (32,11 %). Во-вторых, тетрагональная решетка  $\beta$ -Sn представляет собой искаженную решетку низкотемпературной модификации  $\alpha$ -Sn, из чего следует, что переход  $\alpha$ -Sn  $\rightarrow$   $\beta$ -Sn представляет собой одну из закономерностей взаимопревращений кристаллических структур при фазовых переходах. Поскольку германий в твердом состоянии образует, как и  $\alpha$ -Sn, кубическую решетку типа алмаза, то можно предположить, что переход  $\alpha$ -Sn  $\rightarrow$   $\beta$ -Sn моделирует процесс плавления германия. В таком предположении сохраняется генетическая связь структуры в твердом и жидким состояниях, т.к. в решетке  $\beta$ -Sn, как и в  $\alpha$ -Sn, ближайшие атомы располагаются по вершинам тетраэдра, но на значительно большем удалении от центрального атома. Следует указать, что величина температуры переохлаждения для жидкого германия не превышает значений, свойственных типичным жидким металлам. В-третьих, при высоком давлении германий переходит в кристаллическую структуру типа  $\beta$ -Sn с параметрами  $a = 0,4884$  нм,  $c = 0,2692$  нм и обладающей металлической проводимостью. Удовлетворительную интерпретацию экспериментальных данных можно получить, используя решетку типа  $\beta$ -Sn с соответствующим образом подобранными параметрами ( $a = 0,5131$  нм,  $c = 0,283$  нм). Для такой решетки положения наиболее интенсивных дебаевских отражений находятся при следующих значениях  $S$ :  $24,49 \text{ нм}^{-1}$  (200),  $25,56 \text{ нм}^{-1}$  (101),  $34,64 \text{ нм}^{-1}$  (220),  $55,40 \text{ нм}^{-1}$  (211), причем среднее значение первых двух отражений ( $24,97 \text{ нм}^{-1}$ ) согласуется с положением первого максимума СФ ( $24,6 \text{ нм}^{-1}$ ), а положения двух других попадают в область побочного

максимума. В выбранной решетке ближайшее окружение атомов состоит из четырех атомов на расстоянии 0,266 нм и двух - на 0,283 нм со средним значением 0,271 нм, совпадающим с  $R_i$ , расплава.

Для получения дополнительных доказательств в пользу выбранной модели было проведено описание КРРА жидкого Ge через суперпозицию гауссиан типа:

$$\Psi_i(R) = \frac{Z_i}{\bar{u}_i^2 \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(R - R_i)^2}{2\bar{u}_i^2}\right\}, \quad (4)$$

положения которых ( $R_i$ ) соответствуют положению максимумов кривых, а  $\bar{u}_i^2$  и  $Z_i$  находили из условия наилучшего совпадения рассчитанной кривой с экспериментальной (рис.4). В таблице 2 приводится сравнение значений параметров гауссиан, используемых для описания КРРА

Таблица 2

Сравнение параметров гауссиан  $R_i$  (нм),  $Z_i$  и  $\bar{u}_i^2$  ( $10^{-5}$ , нм $^2$ ) для описания КРРА при 1233 К с значениями  $R_i$  и  $Z_i$  в решетке типа  $\beta$ -Sn ( $a = 0,5131$  нм,  $c = 0,283$  нм).

T, K	i	Параметры гауссиан								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
1233	$R_i$	0,266	0,297	0,335	0,390	0,439	0,484	0,518	0,570	
	$Z_i$	3,74	1,55	3,15	5,40	3,85	6,00	1,65	17,9	
	$\bar{u}_i^2$	27,5	20,7	32,0	63,3	35,4	47,5	23,2	134,4	
Решетка	$R_i$	0,266	0,283	0,332	0,389	0,434	0,513	0,553	0,555	
типа	$Z_i$	4	2	4	8	4	4	4	8	
$\beta$ -Sn										

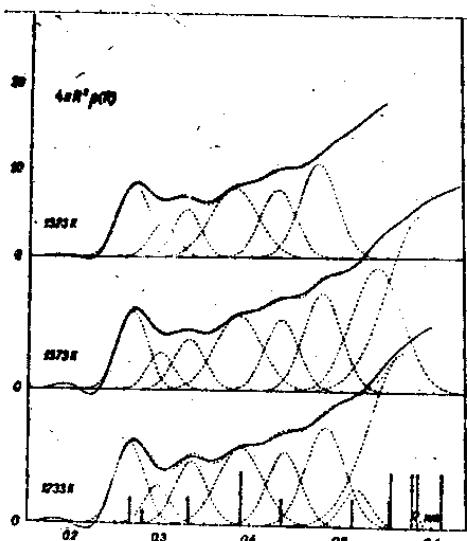


Рис. 4. Сравнение экспериментальных (—) и рассчитанных (---) по ур.(4) КРРА жидкого германия. Стрелки - положения координационных сфер в решетке типа  $\beta$ -Sn ( $a = 0,5131$  нм,  $c = 0,283$  нм).

жидкого германия при 1233 К с значениями  $R_i$  и  $Z_i$  для вышеприведенной решетки типа  $\beta$ -Sn. Можно констатировать вполне удовлетворительное соответствие значений  $R_i$  для жидкого германия и решетки типа  $\beta$ -Sn в области ближней упорядоченности. Координационные числа в расплаве заметно меньше, чем в модельной

решетке. Уменьшение  $Z_i$ , при плавлении имеет, по-видимому, общий характер, поскольку даже для жидких плотноупакованных металлов  $Z_i$ , как правило, меньше 12. С ростом температуры наблюдается хоть и незначительное, но устойчивое уменьшение  $R_i$  и  $Z_i$ , начиная с  $i = 3$ , из чего следует, что тепловое расширение жидкого германия происходит за счет увеличения свободного объема.

Таким образом, следствием металлизации, происходящей при плавлении германия является формирование в расплаве ближнего порядка на основе размытой решетки типа  $\beta\text{-Sn}$ . К аналогичному результату можно придти, подвергая твердый германий воздействию высокого (120 кбар) давления. Отсюда следует, что переход полупроводник - металл, происходящий при плавлении  $Ge$  приводит к формированию в расплаве ближнего порядка на основе размытой решетки структуры, устойчивой в твердом состоянии при высоком давлении. В литературе имеется подтверждение высказанному положению - наилучшее описание структуры жидкого галлия достигается с помощью размытой решетки  $\beta\text{-Ga}$ , устойчивой при высоком давлении. Таким образом, идея о близости структур твердой и жидкой фаз, высказанная и доказанная для типичных металлов, сохраняет свою силу и для элементов типа германия. Однако, если в первом случае ближний порядок в расплаве устанавливается на основе размытой решетки структуры предплавления, то во втором - на основе размытой решетки структуры, устойчивой при высоком давлении.

Расплавы бинарных систем исследовались при небольших, в среднем на 50-70 К, перегревах выше линии ликвидус, что позволило проследить влияние изменения состава на характер изменения экспериментальных кривых и структурных параметров. Отличительной особенностью дифракционных кривых для расплавов 3d-переходных металлов с германием при большом содержании германия ( $n_{Ge} > 0,50$  мол. доли) является сложная, зависящая от состава форма первого максимума СФ, проявляющаяся в виде напльвов или расщепления на два пика. Малоугловой напльв или пик совпадает с положением первого максимума СФ жидкого германия, высокоугловой - с положением максимума СФ расплава определенного состава. Это дало возможность предположить, что в рассматриваемой области составов в расплавах существуют микрогруппировки со структурой жидкого германия и расплава определенного состава. При большом содержании переходного металла (более 0,50 мол. доли) указанные особенности не проявляются. Для иллюстрации сказанного на рис.5 приведены СФ расплавов системы  $Ni-Ge$ .

Для расплавов всех исследованных систем характерна существен-

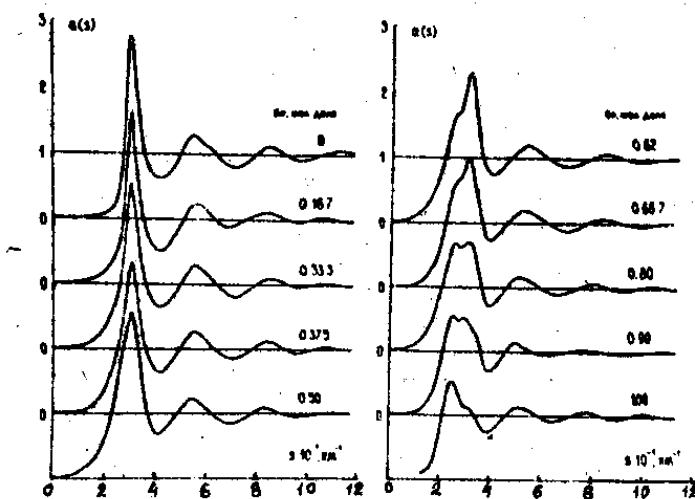


Рис 5. Кривые СФ для расплавов системы  $Ni - Ge$ .

но немонотонная зависимость структурных параметров от состава. Анализировались концентрационные зависимости не только  $R_1$  и  $A_1$ , но и таких величин, как  $S_1$ ,  $a(s_i)$ ,  $\Delta a(s)$  – положение, высота и полуширина первого максимума СФ расплавов. Полный анализ экспериментальных результатов дал возможность высказать предположение о микронеоднородной структуре расплавов исследованных систем, для подтверждения которого, в

рамках микронеоднородной модели, был разработан метод математического описания КРРА бинарных металлических расплавов. Данный подход следует рассматривать как естественное продолжение и развитие работ Романовой А.В. и Ильинского А.Г. по применению микронеоднородной модели к двухкомпонентным расплавам и основан на следующих допущениях:

1) – состав и структура составляющих микрогетерогенной системы сохраняются неизменными в определенном концентрационном интервале;

2) – рассеяние рентгеновского излучения на составляющих микрогетерогенной системы происходит независимо.

Полученное нами уравнение для расчета КРРА расплава данного состава через использование КРРА сплавов – составляющих микрогетерогенной системы имеет вид:

$$4\pi R^2 \rho(R) = \frac{l_1 - n_1}{l_1 - m_1} \cdot \frac{K_1^2}{K_{1,m}^2} \cdot 4\pi R^2 \rho^m(R) + \frac{n_1 - m_1}{l_1 - m_1} \cdot \frac{K_1^2}{K_{1,e}^2} \cdot 4\pi R^2 \rho^e(R), \quad (5)$$

где  $n_1$  – содержание первого компонента в данном сплаве,  $l_1$ ,  $m_1$  – содержание первого компонента в составляющих микрогруппировках

$l$  – и  $m$  – го типов соответственно,  $\rho(R)$  – функция атомной плотности бинарного расплава, выражаемая через парциальные функции  $\rho_{ij}(R)$  обычным образом,  $K_1$  – усредненная по углам рассеяния относительная рассеивающая способность первого компонента. Применяя к ур. (5) преобразование Фурье, получаем уравнения для расчета кривой интенсивности ( $I(s)$ ) и структурного фактора ( $a(s)$ ):

$$I(s) = \frac{l_1 - n_1}{l_1 - m_1} \cdot I^m(s) + \frac{n_1 - m_1}{l_1 - m_1} \cdot I^e(s) \quad (6)$$

$$a(s) - 1 = \frac{l_1 - n_1}{l_1 - m_1} \cdot \frac{K_1^2}{K_{1,m}^2} \{a^m(s) - 1\} + \frac{n_1 - m_1}{l_1 - m_1} \cdot \frac{K_1^2}{K_{1,e}^2} \{a^e(s) - 1\} \quad (7)$$

Такой подход значительно расширяет возможности микронеоднородной модели, поскольку здесь сравниваются с экспериментом не только значения  $R_1$  и  $A_1$  - характеристики первого максимума КРРА, рассчитанные для той или иной модели, а вся кривая распределения атомов или структурный фактор. Выбор сплавов - составляющих микрогетерогенной системы проводился путем тщательного анализа экспериментальных кривых, концентрационной зависимости структурных параметров. Рассмотрим результаты экспериментального исследования и применения предложенной методики для интерпретации структуры в расплавах изученных систем.

Система Mn-Ge. Исследованы расплавы с содержанием 0,953; 0,800; 0,723; 0,650; 0,550; 0,450; 0,388; 0,286 и 0,235 мол. доли Ge. Концентрационная зависимость структурных параметров (рис.6) указывает на сложный характер изменения структуры ближнего порядка с изменением состава расплавов. Качественно весь концентрационный интервал можно разбить на три структурные области: 1,00 - 0,55 мол. доли Ge, область в окрестности состава с содержанием 0,388 мол. доли Ge и 0,286 - 0,00 мол. доли Ge. Как следует из анализа экспериментальных результатов в первой области структурная микронеоднородность определяется существованием микрогруппировок со структурой жидкого Ge и расплава с содержанием 0,55 мол. доли Ge. Описание экспериментальных КРРА с помощью предложенной модели и ур.(5) показано на рис. 7; относительная ошибка не превышала 5-6 %. Доля

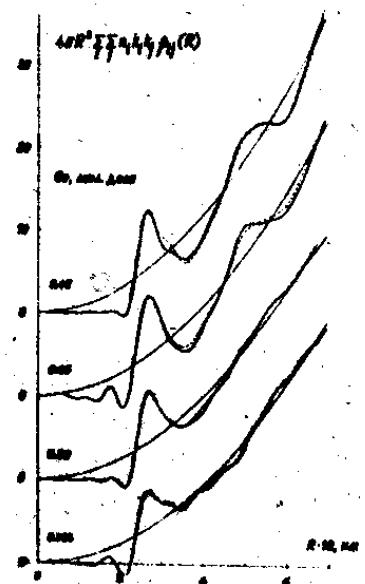
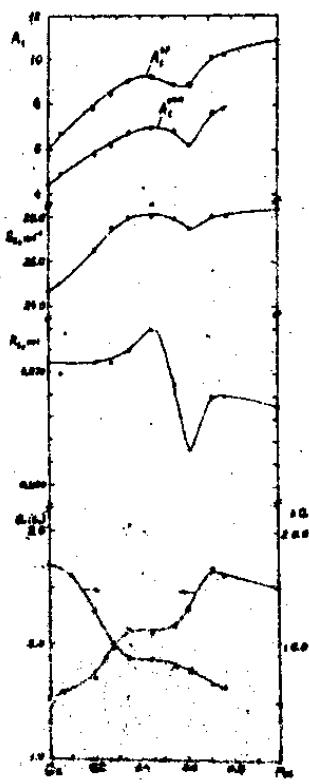


Рис. 7. Сравнение экспериментальных (—) и модельных (---) КРРА для расплавов системы Mn-Ge.

Рис. 6. Структурные параметры для расплавов системы Mn-Ge.

микрогруппировок жидкого Ge составила: 0,9 в расплаве с 0,953 мол. доли Ge; 0,48 в расплаве с 0,80 мол. доли Ge; 0,08 в расплаве с 0,65 мол. доли Ge. Расплав с содержанием 0,45 мол. доли Ge описывался суперпозицией КРРА расплавов с содержанием 0,55 и 0,388 мол. доли Ge (рис.7). Содержание микрогруппировок первого типа составило 0,38 доли. Применение модели твердых сфер с сортовым ближним порядком показало, что в расплаве с 0,55 мол. доли Ge реализуется преимущественное взаимодействие разносортных атомов. Структура расплава с 0,388 мол. доли Ge характеризуется значительным сходством с типом упаковки и координацией атомов ближайшего окружения, свойственным конгруэнтно плавящемуся германиду  $Mn_5Ge_3$  (0,375 мол. доли Ge). В расплаве выявляется два наиболее вероятных межатомных расстояния 0,263 нм и 0,310 нм, которые согласуются с рассчитанными для германида 0,261 нм и 0,306 нм. Установленная корреляция позволяет считать, что в расплаве с 0,388 мол. доли Ge сохраняется характерный для германида  $Mn_5Ge_3$  смешанный металло-ковалентный тип химической связи. Высказано предположение, что в расплавах с 0,286 и 0,275 мол. доли Ge реализуется структура со статистическим распределением атомов по типу твердого раствора германия в марганце.

Система Cr - Ge. Исследованы расплавы с содержанием 0,82; 0,763; 0,654; 0,57; 0,50; 0,45; 0,375 мол. доли Ge. Для расплавов из области составов, богатых Ge, характерна сложная форма первого максимума СФ, обусловленная наличием наплыва на высокоугловой ветви при  $S \approx 30,0 \text{ нм}^{-1}$ , исчезающего при содержании Ge 0,57 мол. доли. Не вдаваясь в подробности анализа экспериментальных результатов и обоснования выбора модели, приведенных в диссертации, укажем, что в области составов 1,00 - 0,82 мол. доли Ge микронеоднородная структура ближнего порядка определяется сосуществованием микрогруппировок со структурой жидкого Ge и расплава с 0,82 мол. доли Ge. КРРА расплава с 0,763 мол. доли Ge наиболее удовлетворительно описывается моделью, предполагающей сосуществование микрогруппировок расплавов с содержанием 0,82 и 0,654 мол. доли Ge (рис. 8). Микронеоднородная структура расплава с содержанием 0,57 мол. доли Ge

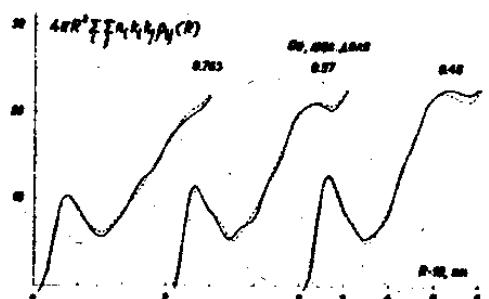


Рис. 8. Сравнение экспериментальных (—) и рассчитанных (---) КРРА для некоторых расплавов системы Cr - Ge.

определяется сосуществованием микрогруппировок расплавов с содержанием 0,654 и 0,500 мол.дели  $\text{Ge}$  причем доля последних составляет 0,72. И, наконец, в расплаве с 0,45 мол.дели  $\text{Ge}$  доказано наличие микрогруппировок расплавов с 0,500 и 0,375 мол.дели  $\text{Ge}$ ; содержание последних составляет 0,45 доли. Укажем, что расплавы с содержанием 0,654 и 0,500 и 0,375 мол.дели  $\text{Ge}$  отвечают по составу инконгруэнтно плавящимся германидам  $\text{Ge}_{11}\text{Ge}_{19}$ ,  $\text{Ge}_5\text{Ge}_3$  и конгруэнтно плавящемуся германиду  $\text{Ge}_5\text{Ge}_3$  соответственно. Доказано, что в распавах, при небольших перегревах над линией ликвидус, в основном сохраняется тип упаковки и координация атомов ближайшего окружения, свойственные твердым германидам. Особенно это характерно для расплава с 0,375 мол.дели  $\text{Ge}$  ( $\text{Ge}_5\text{Ge}_3$ ). Например, полученные для расплава значения  $R_1$  и  $A_1$  равны соответственно 0,265 нм и 10,6 ед., рассчитанные для германида - 0,264 нм и 10,38 ед. Полученные результаты позволяют утверждать, что вблизи линии ликвидус расплавы системы  $\text{Ge} - \text{Ge}$  являются структурно-микронеоднородными и характеризуются преимущественным взаимодействием разносортных атомов.

Системы  $\text{Fe}-\text{Ge}$ ,  $\text{Co}-\text{Ge}$ ,  $\text{Ni}-\text{Ge}$  целесообразно рассматривать вместе, поскольку расплавы характеризуются значительным сходством структуры ближнего порядка. Для  $\text{Fe}-\text{Ge}$  изучены расплавы с содержанием 0,90; 0,80; 0,755; 0,667; 0,500; 0,375; 0,333 и 0,167 мол.дели  $\text{Ge}$ , для  $\text{Co}-\text{Ge}$  - расплавы с содержанием 0,90; 0,80; 0,667; 0,500; 0,375; 0,333; 0,250 и 0,167 мол.дели  $\text{Ge}$ , для  $\text{Ni}-\text{Ge}$  - расплавы с содержанием 0,90; 0,80; 0,667; 0,620; 0,500; 0,375; 0,333 и 0,167 мол.дели  $\text{Ge}$ . Кроме этого при нескольких температурах изучены жидкие  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ , в результате чего подтверждено наличие наплыва на втором максимуме СФ для всех металлов и структурных изменений в жидким  $\text{Fe}$  в интервале 1883 - 1933 К. Последний, по всей вероятности, связан с переходом от преимущественно оцк-подобной упаковки атомов к преимущественно гцк-подобной упаковке атомов на основе размытой решетки  $\gamma$ - $\text{Fe}$ . Кривые СФ расплавов  $\text{Fe}-\text{Ge}$  и  $\text{Co}-\text{Ge}$  сходны с представленными на рис. 5 для расплавов системы  $\text{Ni}-\text{Ge}$ . Анализ экспериментальных результатов показывает, что строение расплавов систем  $\text{Fe}-\text{Ge}$  и  $\text{Co}-\text{Ge}$  в концентрационном интервале 1,00 - 0,667 мол.дели  $\text{Ge}$  определяется сосуществованием микрогруппировок атомов жидкого  $\text{Ge}$  и расплава с 0,667 мол.дели  $\text{Ge}$ ; строение расплавов в области составов 0,667 - 0,375 мол.дели  $\text{Ge}$  определяется наличием микрогруппировок расплавов пограничных составов (0,667 и 0,375 мол.дели  $\text{Ge}$ ). Для расплавов  $\text{Fe}-\text{Ge}$  в интервале 0,375 - 0,167 мол.дели  $\text{Ge}$  существуют микрогруппировки

жидкого  $Fe$  и расплава с 0,375 мол.доля  $Ge$ , а вблизи чистого железа реализуется статистическое распределение атомов типа твердого раствора на основе железа. В расплавах  $Co-Ge$  в интервале 0,375 – 0,00 мол.доля  $Ge$  доказано наличие микрогруппировок жидкого  $Co$  и расплава с 0,375 мол.доля  $Ge$ . Примеры описания СФ и КРРА в рамках микронеоднородной модели приведены на рис. 9 – 10.

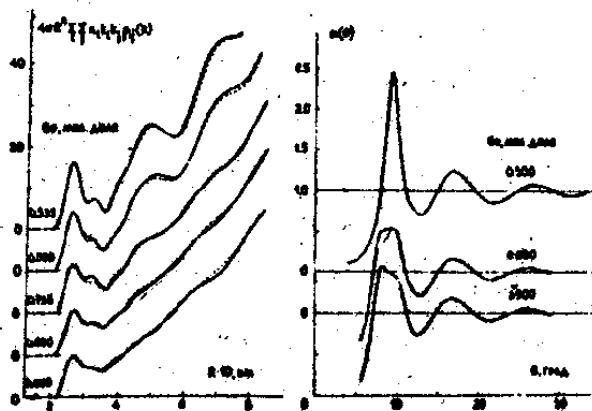


Рис. 9. Сравнение экспериментальных (—) и рассчитанных (---) кривых СФ и КРРА для расплавов системы  $Fe-Ge$ .

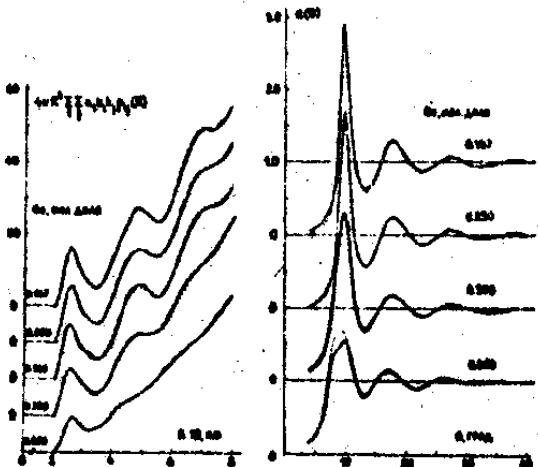


Рис. 10. Сравнение экспериментальных (—) и рассчитанных (---) кривых СФ и КРРА расплавов системы  $Co-Ge$ .

Итак, в качестве составляющих микронеоднородной структуры являются расплавы с содержанием 0,667 и 0,375 мол.доля  $Ge$ , которым в твердом состоянии отвечают германиды  $MeGe_2$  и  $Me_5Ge_3$  ( $Me = Fe, Co$ ). Показано, что в расплавах указанных составов характер ближнего упорядочения атомов сходен с твердым состоянием, что обеспечивает сохранение после плавления германидов металло-ковалентного типа химической связи. Немонотонная зависимость  $R_1$  от состава со значительным отклонением от аддитивности как раз обусловлена наличием в расплавах микрогруппировок с содержанием 0,667 и 0,375 мол.доля  $Ge$ , в которых достигается заметное сокращение ближайшего межатомного расстояния. Структура расплавов системы

$Ni-Ge$  при большом содержании  $Ge$  определяется наличием микрогруппировок жидкого  $Ge$  и расплава с 0,62 мол.доля  $Ge$  (в системе  $Ni-Ge$  в твердом состоянии отсутствует германид  $NiGe_2$ ). В расплавах с содержанием 0,333 и 0,167 мол.доля  $Ge$  существуют микрогруппировки жидкого  $Ni$  и расплава с 0,375 мол.доля  $Ge$ , причем содержание первых равно 0,15 и 0,57 доли соответственно. Расплавы с содержанием 0,50 и 0,375 мол.доля  $Ge$  характеризуются собственной структурой ближнего порядка, сохраняющей черты сходства с герма-

нидами  $NiGe$  и  $Ni_5Ge_3$  соответственно.

Система Cu - Ge. Исследованы расплавы с содержанием 0,900; 0,750; 0,650; 0,500; 0,360; 0,300; 0,241; 0,193 и 0,15 мол. доли Ge.

Отмеченные выше особенности формы первого максимума СФ в области составов богатых германием здесь проявляются гораздо слабее — в виде наплыва. В рамках микронеоднородной модели кривые структурного фактора и радиального распределения атомов расплавов из области составов богатых Ge удовлетворительно описываются в предположении существования микрогруппировок жидкого Ge и расплава с 0,65 мол. доли Ge (рис. II). Для расплавов с 0,900 и 0,750 мол.

доли Ge доля микрогруппировок германия составила 0,73 и 0,30 соответственно.

Применение модели твердых сфер с сортовым ближним порядком позволило установить, что в расплаве с 0,65 мол. доли Ge ближайшими соседями атомов являются, преимущественно, атомы того же сорта. Анализ экспериментальных данных позволяет говорить, что в расплаве с 0,15 мол. доли Ge реализуется статистическое распределение атомов по типу твердого раствора на основе меди, что, в частности, подтверждается практически полным совпадением кривых СФ расплава и жидкой меди (рис. II). Для расплава с 0,193 мол. доли Ge наилучшее описание СФ достигается в модели сложной квазиэвтектики, составляющими которой являются микрогруппировки расплавов с содержанием 0,15 и 0,241 мол. доли Ge. Доля последних равна 0,47. Наконец, расплавы с содержанием 0,360 и 0,300 мол. доли Ge характеризуются наличием микрогруппировок расплавов с 0,241 и 0,500 мол. доли Ge. В расплаве эквиатомного состава реализуется преимущественно односортное окружение атомов. Структура расплавов в области составов богатых медью определяется наличием микрогруппировок расплава с 0,241 мол. доли Ge, которому отвечает инконгруэнтно плавящийся германид  $Cu_3Ge$ . Показано, что тип упаковки атомов в расплаве соответствует высокотемпературной  $\epsilon$ -фазе  $Cu_3Ge$ , в которой,

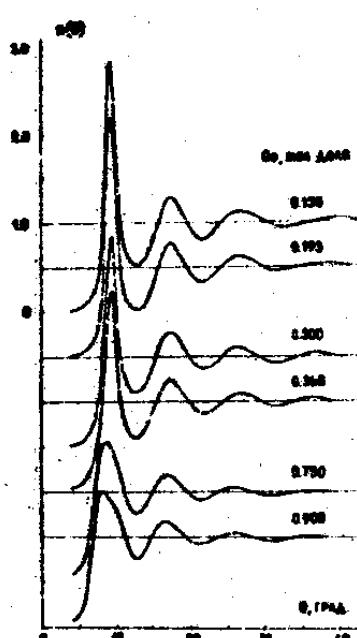


Рис. II. Экспериментальные (—) и расчетные (---) кривые СФ для расплавов системы Cu - Ge. На верхней кривой (0,150 мол. доли Ge) пунктиром представлен СФ жидкой Cu.

щественно односортное окружение атомов. Структура расплавов в области составов богатых медью определяется наличием микрогруппировок расплава с 0,241 мол. доли Ge, которому отвечает инконгруэнтно плавящийся германид  $Cu_3Ge$ . Показано, что тип упаковки атомов в расплаве соответствует высокотемпературной  $\epsilon$ -фазе  $Cu_3Ge$ , в которой,

по косвенным данным, реализуется заметное взаимодействие между атомами германия и меди. В целом же структура расплавов системы **Ag-Ge** при температурах вблизи ликвидус коррелирует с видом диаграммы состояния.

**Система Ag-Ge.** Является представителем систем с простой эвтектикой типа благородный металл - **Ge(Si)**, для которых отмечены особенности в поведении физико-химических свойств расплавов. Объяснение сводится к возможному существованию в расплавах, в определенной области составов, ближнего порядка с химическим упорядочением атомов, на что, в частности, указывают эксперименты по закалке образцов из жидкого состояния. Исследованы расплавы с содержанием 0,05; 0,15; 0,25; 0,40; 0,50; 0,60; 0,80 и 0,90 мол.доля **Ge**. В столь большом объеме система в жидком состоянии исследована впервые. Экспериментальные значения **R<sub>f</sub>** и **S<sub>f</sub>** из области составов богатых серебром в основном удовлетворяют соотношению Эренфеста, что характерно для плотноупакованных структур. Область структурнооднородного раствора со статистическим распределением атомов **Ge** в матрице из атомов серебра соответствует интервалу 0,00-0,15 мол.доля **Ge** включительно, что подтверждается сходством кривых СФ и КРРА жидкого серебра и расплавов с 0,05 и 0,15 мол.доля **Ge**, а также значительным расширением области твердого раствора (0,134 мол.доля **Ge**) в закаленных из расплава образцах. Физическая причина этого - металлизация германия при плавлении, что приводит к увеличению атомного радиуса (0,135 нм) и уменьшает размерный фактор в сплавах с серебром до ~7 %. В расплавах с серебром германий ведет себя как типичный поливалентный металл, в результате чего с ростом содержания **Ge** увеличивается электронная концентрация которая достигает 1,74 электрона на атом при 0,25 мол.доля **Ge**. В соответствии с правилом Юм-Розери при этом в расплаве реализуется ближний порядок с химическим упорядочением атомов по типу электронного соединения **Ag<sub>3</sub>Ge**. Интересно, что при термобарической обработке твердых сплавов **Ag-Ge** ( $T = 803$  К,  $P = 70$  кбар) зафиксировано появление **E**-фазы с глу-решеткой, ранее полученной при закалке из жидкого состояния. Этот факт совершенно логичен, т.к. воздействие высокого давления металлизирует твердый **Ge**, который, по отношению к **Ag** ведет себя уже совершенно по-другому. Таким образом, в рассмотренной области составов в расплавах системы **Ag-Ge** реализуется ближний порядок на основе размытой решетки структуры, устойчивой в твердом состоянии при высоком давлении. Это и есть основная причина наблюдаемых особенностей на концентрации-

ных зависимостях физико-химических свойств расплавов системы

*Ag-Ge*. Кривая СФ расплава с 0,40 мол.долями *Ge* описывается моделью, предполагающей наличие микрогруппировок расплавов с 0,25 и 0,50 мол.долями *Ge*. Применение модели твердых сфер с сортовым ближним порядком подтвердило статистическое распределение атомов в расплаве с 0,50 мол.долями *Ge* с незначительной тенденцией к преобладанию атомов того же сорта в ближайшем окружении атома. В области составов богатых *Ge* составляющими микронеоднородной структуры являются микрогруппировки жидкого германия и расплава с 0,60 мол.долями *Ge* (рис. I2). Содержание микрогруппировок первого типа

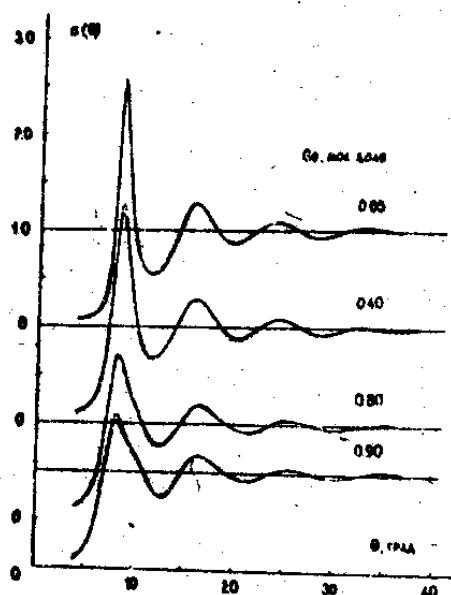


Рис. I2. Экспериментальные (—) и рассчитанные (---) кривые СФ для расплавов системы *Ag-Ge*. На верхней кривой (0,05 мол.доля *Ge*) пунктиром представлена кривая СФ жидкого *Ag*.

в расплавах с содержанием 0,90 и 0,80 мол.долями *Ge* составило 0,75 и 0,25 доли соответственно. Структура расплава с содержанием 0,60 мол.долями *Ge* описывается аналогично расплаву с содержанием 0,50 мол.долями *Ge*.

Таким образом, решающее влияние на структуру и характер взаимодействия компонентов в расплавах системы *Ag-Ge* оказывает металлизация германия при плавлении.

Система *Sn-Ge*. Представляет группу систем с вырожденной эвтектикой, использующихся при жидкостной эпитаксии германия. Исследованы расплавы с содержанием 0,046; 0,105; 0,175; 0,326; 0,521; 0,600; 0,700; 0,825 и 0,900 мол.долями *Ge*. Концентрационные зависимости  $A_I^{\text{сим}}$ ,  $S_1$  и  $R_1$  характеризуются значительными отклонениями от линейности. Детальный анализ экспериментальных данных позволил установить, что в расплавах с содержанием 0,900 и 0,825 мол.долями *Ge* существуют микрогруппировки расплава с 0,521 мол.долями *Ge* и жидкого *Ge*, содержащих некоторое количество статистически распределенных по объему атомов олова. Только при таком предположении достигается описание экспериментальных кривых СФ (рис. I3). Структура расплавов с 0,70 и 0,60 мол.долями *Ge* описывается моделью, состоящей из микрогруппировок жидкого *Ge* и расплава с 0,521 мол.долями

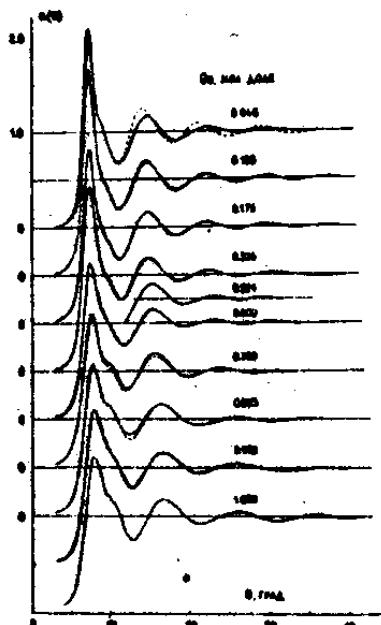


Рис. 13. Экспериментальные (—) и рассчитанные (---) кривые СФ для расплавов системы *Sn - Ge*. На верхней кривой (0,046 мол. доли *Ge*) пунктиром представлена кривая СФ жидкого *Sn*.

*Ge*; содержание микрогруппировок второго типа составило 0,63 и 0,84 доли соответственно. Заметное влияние на структуру оказывает небольшая добавка герmania (0,046 мол. доли) к олову, что приводит к сдвигу всей кривой СФ расплава в сторону больших углов рассеяния, а также изменению  $S_1$ ,  $R_1$  и  $A_T^{\text{сим}}$ . В связи с этим кривые СФ для расплавов с 0,105, 0,175 и 0,326 мол. доли *Ge* описывались в предположении существования микрогруппировок расплавов с содержанием 0,046 и 0,521 мол. доли *Ge*. Достигнуто удовлетворительное согласие расчета с экспериментом (рис. 13), при содержании микрогруппировок второго типа 0,12; 0,27 и 0,59 доли соответственно.

Таким образом, предложенная методика описания структуры расплавов позволяет определять составляющие микрогетерогенной системы, что дает возможность считать рентгенографический метод как один из физико-химических методов исследования металлических расплавов. Достигнутый уровень описания, по аналогии с твердым состоянием, завершает первый этап рентгеноструктурного исследования расплавов. Второй этап включает в себя описание структуры составляющих микрогетерогенной системы на уровне определения парциальных величин, что требует специальных методов исследования. Результаты, полученные на первом этапе с использованием микронеоднородной модели, значительно удешевляют и сокращают время проведения такого рода исследований. Кроме того, знание состава и соотношения микрогруппировок в расплаве представляет практический интерес, т.к. позволяет более целенаправленно проводить термическую, механическую и другие виды обработки расплава с целью достижения требуемых свойств твердого сплава.

Подробно анализируются физико-химические свойства и электронная структура германидов  $3d$ -переходных металлов во взаимосвязи с их кристаллической структурой. Исследован характер изменения

межатомных расстояний в рассматриваемых германидах, в результате чего показано, что максимальное сокращение как ближайших "сопряженных", так и средних межатомных расстояний достигается в германиде  $Me_5Ge_3$ , обеспечивая экстремальные значения физико-химических и механических свойств в окрестности этого германида. Как следует из литературных данных, для германидов  $3d$  - переходных металлов характерно наличие смешанной металло-ковалентной связи. Это находит подтверждение и при анализе межатомных расстояний и координационных чисел атомов в германидах, которые характеризуются сравнительно небольшими значениями. Наличие направленных связей приводит к существенной дифференциации межатомных расстояний в германидах, что отражает энергетическую неэквивалентность взаимодействий  $Me-Me$ ,  $Me-Ge$  и  $Ge-Ge$ . Этот эффект находит свое подтверждение в структуре ближнего порядка расплава. При исследовании расплавленных германидов обнаружено наличие в ближайшем окружении атомов двух наиболее вероятных межатомных расстояний. При этом меньшее из них, как правило, соответствует координации разносортных атомов, большее - односортных.

Физико-химические свойства расплавов  $3d$  - переходных металлов с германием характеризуются нелинейной зависимостью от состава с экстремальным значением в окрестности состава с содержанием 0,375 мол. доли  $Ge$ , который в твердом состоянии соответствует германиду  $Me_5Ge_3$ . Этот факт находит удовлетворительное объяснение с позиций проведенных структурных исследований, согласно которым определяющим компонентом микронеоднородной структуры расплавов, в области составов богатых переходным металлом, являются микрогруппировки расплава с 0,375 мол. доли  $Ge$ , структура которого коррелирует со структурой германида  $Me_5Ge_3$ . Нелинейность физико-химических свойств в широкой области составов определяется микронеоднородной структурой расплавов, составляющими которой являются микрогруппировки расплавов с преимущественным взаимодействием разносортных атомов, в которых достигается сокращение межатомного расстояния по сравнению с линейным. Установлена корреляция между максимальным (по модулю) значением энталпии смешения ( $\Delta H$ ), величиной компрессии молярного объема ( $\Delta V/V$ ) и относительным изменением ( $\Delta$ ) межатомного расстояния  $R_{Me-Ge}$  в германиде  $Me_5Ge_3$  ( $Me-V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni$ ). Имеет место корреляция между структурой и физико-химическими свойствами расплавов системы  $Ag-Ge$ . В частности, установленное наличие в области составов богатых серебром микрогруппировок с химическим упорядочением атомов объясняет отрицательные

Таблица 4

Энталпия смешения ( $\Delta H_{max}$ ), компрессия молярного объема ( $\Delta V/V$ ) в расплавах  $3d$  - переходных металлов с германием и относительное изменение ( $\Delta$ ) расстояния  $R_{Me-Ge}$  в германиде  $Me_5Ge_3$  ( $Me = V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni$ ).

Свойство	Система					
	V-Ge	Mn-Ge	Cr-Ge	Fe-Ge	Co-Ge	Ni-Ge
$-\Delta H_{max}$ , кДж/моль	13,5	22,6	12,0	16,7	22,8	34,7
$n_{Ge}$ , мол.доля	0,44	0,36	0,36	0,33	0,45	0,38
$\Delta V/V$ , %	-	3,0-3,5	0	10	12	13,9
$\Delta$ , %	-7,3	7,1	6,4	13,3	14,6	14,4

значения  $\Delta H$ , максимум на изотерме электросопротивления при  $n_{Ge} = 0,25$  мол.доля, а также сложный характер изменения вязкости расплавов.

Полученные результаты дают возможность объяснить наличие области составов с отрицательным значением температурного коэффициента электросопротивления в расплавах  $3d$  - переходных металлов с германием. Первое - это использование известного подхода Гюнтеродта о совпадении положения первого максимума СФ с  $2K_F$ , что иллюстрируется в диссертации на примере систем  $Ni-Ge$ ,  $Ag-Ge$  и  $Cu-Ge$ . В расплавах  $3d$  - переходных металлов с германием такой подход реализуется достаточно надежно и в широкой области составов, что обусловлено сложной формой первого максимума СФ. Вторая причина связана с наличием в расплавах микрогруппировок с преимущественным взаимодействием разносортных атомов типа германидов определенного состава, которые с ростом температуры постепенно разрушаются (диссоциируют), что обуславливает уменьшение электросопротивления за счет увеличения концентрации носителей тока. На примере системы  $Ni-Ge$  показана высокая чувствительность рассчитываемых значений электросопротивления расплавов с переходным металлом к выбору  $2K_F$ , а также определяющая роль микрогруппировок типа  $Me_5Ge_3$  в концентрационной зависимости электросопротивления. Расчет проводился по модифицированному уравнению Займана с использованием одночастичной  $t$ -матрицы рассеяния для компонентов расплава; в качестве парциальных структурных факторов использовались

структурные факторы чистых  $Ni$  и  $Ge$  и расплава с содержанием 0,375 мол.дели  $Ge$ . Рассчитанная изотерма по форме сходна с экспериментальной и характеризуется наличием максимума при  $n_{Ge} \approx 0,38$  мол.дели.

С использованием имеющегося в литературе уравнения для приближенного расчета электросопротивления ( $\rho$ ), в работе предложено уравнение для оценки температурного коэффициента электросопротивления:

$$\frac{\partial \rho}{\partial T} \approx \frac{20\pi\hbar}{Ze^2} \sin^2 \delta \left\{ \frac{1}{(3\pi^2 d Z)^{1/3}} \cdot \frac{\partial a(2K_F)}{\partial T} - \frac{a(2K_F)}{(3\pi^2 d Z)^{1/3} 3d} \cdot \frac{\partial d}{\partial T} \right\}, \quad (8)$$

где  $d$  - плотность расплава,  $\delta_2$  -  $d$  - фазовый сдвиг,  $a(2K_F)$  - значение СФ в точке  $S = 2K_F$ ,  $Z$  - валентность. Для жидких металлов  $\partial d / \partial T < 0$  и второе слагаемое всегда дает положительный вклад в  $\partial \rho / \partial T$ . Из температурной зависимости СФ следует, что  $\partial a(2K_F) / \partial T > 0$  для подавляющего числа жидких металлов, за исключением тех случаев, когда точка  $S = 2K_F$  совпадает или находится вблизи положения первого максимума СФ. Такая ситуация реализуется в двухвалентных металлах, в результате чего здесь  $\partial \rho / \partial T \leq 0$ . Расчеты по ур. (8) показывают, что для  $Au$ ,  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Co$  получено неплохое согласие с экспериментальными данными. Результаты могут быть улучшены, если воспользоваться, для корректного описания первого максимума СФ, длинноволновым излучением. С помощью полученного уравнения количественно оценен вклад в  $\partial \rho / \partial T$  "структурного" слагаемого (через  $\partial a(2K_F) / \partial T$ ), который составляет  $\sim 70\%$  для переходных металлов подгруппы железа и  $\sim 90\%$  - для благородных металлов. Собственно новизна ур.(8) как раз и определяется возможностью проводить количественную оценку вкладов в  $\partial \rho / \partial T$  от структурного и объемного факторов.

Предложена методика оценки теплоемкости жидких металлов с использованием экспериментальных данных о парной функции распределения атомов  $g(R)$  и модели твердых сфер (МТС). В рамках последней энтропия задается:

$$S = S_0 + S_1 + S_{\text{эн}}, \quad (9)$$

где

$$S_0 = \frac{5}{2} R + \frac{3}{2} R \ln \left\{ \frac{m K_B T}{2\pi\hbar \rho_0^{2/3}} \right\}, \quad (10)$$

$$S_1 = -2\pi R \rho_0 \int g(R) \ln g(R) R^2 dR, \quad (II)$$

$$S_{\text{эн}} = \gamma T \quad (I2)$$

Теплоемкость определяется как  $(\partial S / \partial T)_T$ . Используя данные о  $g(R)$  при нескольких температурах можно через ур.(I) - (I2) определить

температурную зависимость энтропии, а затем получить уравнение для расчета  $C_p$ . Для нахождения  $(\partial S_f / \partial T)$  рассчитанные значения предварительно описывались по МНК полиномов определенной степени по Т (обычно не выше второй) и затем дифференцировали; уравнения (10) и (12) дифференцируются непосредственно. Применение этой методики к жидкому кобальту, с использованием экспериментальных данных о  $g(r)$  при трех температурах, позволило получить уравнение для расчета  $C_p$ :

$$C_p = \frac{3}{2} R - \frac{RT}{\rho_0} \cdot \frac{\partial \rho_0}{\partial T} + 3.95 \cdot 10^{-3} T + 3.83 \cdot 10^{-6} T^2 + \gamma T, \quad (13)$$

которое для  $T = 1770$  К дает значение 41,7 Дж/К моль, совпадающее с экспериментом — 41,8 Дж/К моль.

Для жидкого Ge получено следующее уравнение:

$$C_p = \frac{3}{2} R - \frac{RT}{\rho_0} \cdot \frac{\partial \rho_0}{\partial T} + 6.78 \cdot 10^{-3} T + \gamma T \quad (14)$$

Значения отдельных слагаемых энтропии, ее составляющих и теплоемкости даны в таблице 5.

Таблица 5

Значения энтропии, ее составляющих и теплоемкости жидкого Ge по ур.(9) — (12) и ур.(14) соответственно в Дж/К моль.

T, K	$S_0$	$S_1$	$S_{\text{эл}}$	$S$	$S_{\text{эксп.}}$	$C_p$ по ур.(14)	$C_p$ эксп.
1233	117,17	-10,04	1,504	108,62	101,20	23,5	
1253	117,39	-9,54	2,528	109,38	101,65	23,7	
1273	117,61	-9,45	1,552	109,71	102,10	23,9	28,5
1313	118,03	-8,40	1,601	111,23	102,98	24,2	
1373	118,65	-8,75	1,674	111,57	104,26	24,8	

Для жидкого Na методика дает уравнение:

$$C_p = \frac{3}{2} R - \frac{RT}{\rho_0} \cdot \frac{\partial \rho_0}{\partial T} + 5.94 \cdot 10^{-2} T - 5.74 \cdot 10^{-5} T^2 + \gamma T \quad (15)$$

Рассчитанные значения согласуются с экспериментом в интервале 378 — 723 К. Во всех расчетах существенный вклад в  $C_p$  (до 50 %) вносит структурно зависящее слагаемое  $S_1$ . В целом методика может быть использована для оценки теплоемкости жидких металлов.

Модель твердых сфер создает хорошие возможности для расчета энтропии смешения ( $\Delta S$ ) и избыточной энтропии смешения ( $\Delta S_{\text{изб}}$ ) бинарных металлических расплавов, а также оценки вкладов различных слагаемых, в том числе слагаемого, обусловленного установлением в расплаве того или иного типа упорядочения атомов ( $\Delta S_h$ ). Результаты

ты расчета  $\Delta S^{\text{изб}}$  в сравнении с экспериментальными данными приведены на рис. I4. Здесь же приведены вклады от  $\Delta S_{\eta}$ ,  $\Delta S_{\sigma}$  -

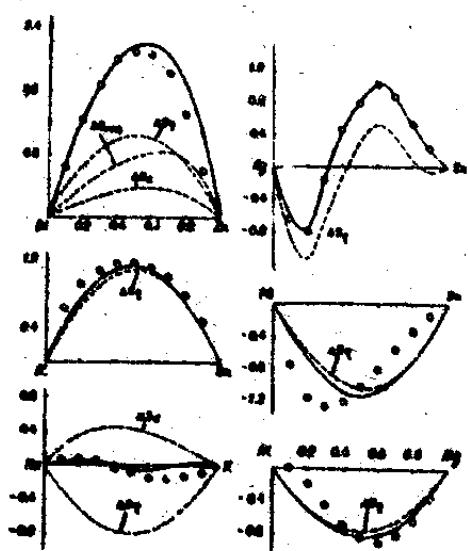


Рис. I4. Избыточная ( $\Delta S^{\text{изб}}$ ) энтропия смешения металлических расплавов:  $\circ \circ \circ$  - эксперимент, — — расчет. Пунктирная линия - вклады в  $\Delta S^{\text{изб}}$ .

вклад, обусловленный различием в размерах атомов,  $\Delta S_{\text{газ}}$  - составляющая избыточной энтропии бичарной смеси идеальных газов с массами  $m_1$  и  $m_2$ . Полученный результат подтверждает определяющую

роль в  $\Delta S^{\text{изб}}$  вклада от конфигурационной составляющей в расплавах непереходных металлов. Проведенные расчеты позволили определить характер концентрационной зависимости параметра  $\eta$  в расплавах с различным типом межчастичного взаимодействия - положительные отклонения от линейности в расплавах с преимущественным взаимодействием разносортных атомов и отрицательные - в расплавах с преимущественным взаимодействием односортных атомов. Иной путь нахождения концентрационной зависимости  $\eta$  через подгонку вычисленного по МТС структурного фактора к экспериментальному, осуществленный для расплавов систем Fe-Ge, Co-Ge и Ni-Ge подтвердил положительные отклонения  $\eta$  от линейности в расплавах с преимущественным взаимодействием разносортных атомов. Расчет  $\Delta S^{\text{изб}}$  для указанных систем в рамках вышеприведенного подхода подтвердил существенную роль в  $\Delta S^{\text{изб}}$  конфигурационной составляющей  $\Delta S_{\eta}$ .

В рамках традиционного подхода с использованием метода псевдопотенциала, на примере расплавов системы  $Mg-K$ , показана высокая чувствительность результатов вычисления энергии смешения к точности задания парциальных структурных факторов, что делает практическую реализацию такого подхода весьма проблематичной.

#### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ РАБОТЫ.

I. С использованием отечественной комплектующей аппаратуры разработан автоматический  $\theta-\theta$ -дифрактометр с горизонтальной осью, позволяющий производить регистрацию рассеянного расплавом излучения в

непрерывном и дискретном режимах в угловом интервале  $4 - 94^\circ$  по  $2\theta$  с шагом  $0,25$  и  $0,50^\circ$  при температурах до  $2000$  К в вакууме  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст. и в инертной атмосфере. Вывод данных на перфоленту позволяет оперативно обрабатывать экспериментальную информацию на ЭВМ. Разработанный автоматический комплекс отличается простотой настройки, удовлетворительными санитарно-гигиеническими условиями эксплуатации, обеспечивает высокую надежность и воспроизводимость экспериментальных данных и может быть рекомендован, в сочетании с комплексом программ обработки данных, для внедрения в научно-исследовательских учреждениях, занятых изучением структуры неупорядоченных веществ.

2. Обоснована необходимость и предложена методика экстраполяции структурного фактора на  $S = 0$  с использованием модифицированного уравнения Николаи-Пингса. Показано, что пренебрежение малоугловой частью кривой рассеяния приводит к появлению ошибки в кривой радиального распределения атомов, представляющей собой периодическую функцию с постоянной амплитудой осциляций. Основное влияние указанной ошибки проявляется в увеличении площади первого координационного максимума, которое, при всех прочих равных условиях, зависит от минимального значения в экспериментальной кривой интенсивности рассеянного излучения. Показано, что корректные значения нормирующего множителя и структурных параметров ( $A_1, R_1$ ) расплавов могут быть получены при  $S_{max} \geq 110 \text{ нм}^{-1}$ .

3. На основании систематического анализа кривых концентрационной зависимости значений парциального структурного фактора  $S_{cc}(a)$ , рассчитанных из экспериментальных значений избыточной энергии Гиббса, предложена классификация бинарных металлических расплавов, в основе которой лежит различие в характере взаимодействия компонентов — от сильно выраженного взаимодействия разносортных атомов (системы типа  $Al-Al$ ) к расслаивающимся системам типа  $Cu-Pb$ . В качестве критерия отнесения систем к одному из типов расплавов предлагается использовать соотношение  $RT/\delta^2$ , где  $\delta$  — фактор устойчивости Даркена.

4. На основании анализа физико-химических свойств расплавов, кристаллической и электронной структур германидов  $3d$  — переходных металлов показано, что при плавлении последних в основном сохраняется тип химической связи. Установлена корреляция, за исключением системы  $Mn-Ge$ , между максимальным (по модулю) значением энталпии смешения, максимальной компрессией молярного объема в расплавах

$3d$  - переходных металлов с германием и изменением расстояния  $R_{\text{Me}-\text{Ge}}$  в германиде  $\text{Me}_5\text{Ge}_3$ .

5. Экспериментально доказано, что в жидким германии в узком интервале температур ( $\sim 100$  К) выше плавления отсутствуют структурные изменения, что подтверждает определяющую роль процесса плавления в формировании структуры ближнего порядка расплава. Показана возможность описания кривой радиального распределения атомов жидкого германия суперпозицией гауссиан, положения которых соответствуют положению координационных сфер в решетке типа  $\beta$ - $\text{Sn}$ , что подтверждает применимость последней для описания структуры ближнего порядка расплава. Существенным признаком структуры жидкого германия является наличие ближайшего четырехкоординированного окружения атомов не изменяющегося, наряду с межатомным расстоянием, при увеличении температуры. Показано, что в результате металлизации, происходящей при плавлении германия в расплаве формируется ближний порядок на основе размытой решетки структуры, устойчивой в твердом состоянии при высоком давлении.

6. Показано, что для расплавов  $3d$  - переходных металлов с германием характерно сложное микронеоднородное строение, обусловленное преимущественным взаимодействием разносортных атомов. Композиционный ближний порядок в расплавах указанных систем определяет немонотонную зависимость структурных параметров от состава, сложную форму первого максимума структурного фактора в области составов богатых германием и характеризуется заметным отклонением распределения атомов в первой координационной сфере от среднестатистического. В области составов богатых германием ( $n > 0,80$  мол. доли) определяющим элементом микронеоднородной структуры расплавов являются микрогруппировки со структурой жидкого германия; в области составов богатых переходным металлом (примерный интервал  $0,85 \geq n \geq 0,50$  мол. доли) - микрогруппировки со структурой ближнего порядка типа интерметаллического соединения  $\text{Me}_5\text{Ge}_3$ .

7. В рамках микронеоднородной модели предложено математическое описание кривой радиального распределения атомов двухкомпонентных расплавов, в основе которого лежит допущение о независимости рассения рентгеновского излучения структурными составляющими микронеоднородной системы, состав и структура которой сохраняются неизменными в определенном концентрационном интервале. Использованное допущение ранее использовано в работах Романовой А.В. и Ильинского А.Г. при описании кривых структурного фактора бинарных расплавов. Доказана применимость микронеоднородной модели для интерпретации

структуры расплавов на основе германия с использованием предложенной методики. Модель позволяет не только объяснить концентрационную зависимость структурных параметров и особенности дифракционных кривых, но и проводит количественное описание структуры ближнего порядка на уровне определения состава и соотношения микрогруппировок атомов в расплавах, что, по аналогии с твердым состоянием, решает задачи первого этапа структурного анализа расплавов.

8. Показано, что определяющее влияние на структуру и характер межчастичного взаимодействия в расплавах системы  $Ag - Ge$  оказывает изменение типа химической связи при плавлении германия, что приводит к формированию в области составов богатых серебром ближнего порядка с атомным упорядочением по типу электронного соединения. В указанной области составов, как и для жидкого германия, структура расплавов формируется на основе размытой решетки структуры, устойчивой в твердом состоянии при высоком давлении. Высказанные соображения применимы к расплавам простых эвтектических систем благородный металл -  $Ge(Si)$ .

9. Выявлено и обосновано положение, что при плавлении германидов  $3d$  - переходных металлов не происходит существенного изменения структуры ближнего порядка. В расплавах, в ближайшем окружении атомов в основном сохраняется координация атомов, присущая твердому состоянию. При плавлении германидов  $3d$  - переходных металлов сохраняется тип химической связи (металло-ковалентная), что оказывает решающее влияние на формирование структуры ближнего порядка и характер взаимодействия атомов в расплаве и определяет корреляцию структуры и физико-химических свойств исследованных систем в жидком и твердом состояниях.

10. На основании анализа полученных в работе и литературных данных обобщены особенности структуры расплавов систем с преобладающим взаимодействием разносортных атомов, выявляемые в дифракционном эксперименте;

а) немонотонная зависимость структурных параметров  $R_1$ ,  $A_1$ , степень отклонения которых от аддитивности качественно определяется прочностью химической связи в интерметаллических соединениях;

б) наличие на кривых интенсивности рассеянного излучения малого углового максимума - предмаксимума, являющегося характерным признаком упорядочивающихся систем;

в) тонкая структура первого максимума кривых рассеянного излучения, проявляющаяся в виде расщепления или напльвов и объясняемая микронеоднородной структурой расплавов - наличием микрогруппировок

атомов с различным составом и структурой ближнего порядка.

II. Экспериментально доказано, что в расплавах систем с преимущественным взаимодействием разносортных атомов (*3d* - переходный металл - *Ge*) в основном сохраняется тип химической связи, статистика межатомных расстояний и координация атомов в ближайшем окружении атомов, свойственных твердому состоянию. В расплавах систем простого эвтектического типа на основе германия (*Ag-Ge*, *Sn-Ge* и аналогичные им) изменение типа химической связи при плавлении германия приводит к изменению характера взаимодействия компонентов и структуры ближнего порядка по сравнению с твердым состоянием.

12. Исследована взаимосвязь структуры и физико-химических свойств жидких металлов и сплавов. На примере вычисления температурной зависимости электросопротивления, энтропии и теплоемкости жидких металлов, энтропии и энергии смешения жидких сплавов оценена роль структурно зависящих слагаемых в определении физико-химических свойств расплавов.

Таким образом, проведенные расчеты количественно подтверждают, в рамках использованных приближений, определяющую роль структуры ближнего порядка в температурно-концентрационной зависимости физико-химических свойств расплавов, что указывает на необходимость экспериментального и модельного исследования структуры жидкостей, разработки методов качественной интерпретации результатов дифракционного эксперимента, проведения исследования свойств расплавов в широком температурно-концентрационном интервале, поиск взаимосвязи различных свойств расплавов, разработки более универсальных теоретических подходов, что создаст предпосылки для построения фундаментальных теоретических основ жидкого состояния вещества.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В ПУБЛИКАЦИЯХ.

1. Парциальные структурные факторы и удельное электросопротивление в жидких сплавах алюминий-олово и алюминий-галлий /Л.Н.Корочкина, В.П.Казимиров, Г.И.Баталин // Физика металлов и металловед. - 1973, - 36, № 1, - С.39-43.
2. Расчет электросопротивления жидких сплавов натрий-калий по изотермической сжимаемости / Л.Н.Корочкина, В.П.Казимиров, Г.И.Баталин // Физика металлов и металловед. - 1975. - 40, № 2. - С. 231-235.
3. Расчет потенциала взаимодействия в жидком олове /В.П.Казимиров, Г.И.Баталин, А.В.Романова и др. // Физика металлов и металловед.

- 1976. - 42, № 3. - С.501-506.
4. К расчету электросопротивления жидких металлов /В.П.Казимиров, Г.И.Баталин, В.А.Шовский и др. // Физика металлов и металловед. - 1978. - 45, № 3. - С.461-463.
5. К расчету энергии смещения жидких сплавов /В.П.Казимиров, Г.И.Баталин // Физика металлов и металловед. - 1979. - 47, № 4. - С.689-694.
6. О моделировании структуры жидких металлов /В.П.Казимиров, Н.В.Сажина, Г.И.Баталин // Изв. АН СССР. Металлы. - 1980. - № 1. - С.32-35.
7. Рентгенографическое исследование расплавов системы  $Ag-Ge$  /В.П.Казимиров, Г.И.Баталин, В.А.Шовский и др. // Укр.физ.журнал. - 1981. - 26, № 7. - С.III2-III7.
8. Расчет электросопротивления металлов подгруппы железа с германием /В.П.Казимиров, Г.И.Баталин, В.А.Шовский и др. // Физика металлов и металловед. - 1981. - 52, № 4. - С.733-737.
9. Расчет энтропии бинарных расплавов в модели жестких сфер /В.П.Казимиров, Г.И.Баталин // Ж.физ.химии. - 1981. - 55, № 2. - С.327-330.
10. Рентгенографическое изучение строения расплавов системы  $Co-Ge$  /В.П.Казимиров, В.А.Шовский, Г.И.Баталин и др. // Укр.физ.журнал. - 1982. - 27, № 6. - С.875-879.
11. Рентгенографическое исследование расплавов системы никель-германий /В.А.Шовский, В.П.Казимиров, Г.И.Баталин и др. // Укр.физ.журнал. - 1982. - 27, № 10. - С.1545-1550.
12. Расчет термодинамических свойств расплавов  $Al-Mg$  методом псевдопотенциала /В.П.Казимиров, Г.И.Баталин // укр.хим.журнал. - 1983. - 49, № 8. - С.887-888.
13. О строении жидкого германия /В.А.Шовский, В.П.Казимиров, С.П.Ялтанский и др. // Изв. АН СССР. Металлы. - 1983. - № 6. - С.63-65.
14. Исследование строения германия и германиевых сплавов в жидком состоянии /Г.И.Баталин, В.П.Казимиров // Сб. Физика жидкого состояния. - Киев: Выща школа, 1984. - Вип. I2.- С.24-33.
15. Применение модели жестких сфер в расплавах  $3d$  - переходных металлов /В.А.Шовский, В.П.Казимиров, Г.И.Баталин // Ж.физ.химии. - 1985. - 59, № 3. - С.762-764.
16. К расчету электросопротивления, энтропии и их температурной зависимости для жидких железа, кобальта и никеля /В.П.Казимиров, В.А.Шовский, В.М.Рева и др. // Физика металлов и металловед. - 1986. - 61, № 3. - С.478-482.

17. Исследование строения расплавов системы  $Fe-Ge$  рентгенографическим методом /В.А.Шовский, В.П.Казимиров, Г.И.Баталин // Укр.Физ.журнал. - 1985. - 30, № 12. - С.1805-1809.
18. Строение расплавов хрома с германием /В.П.Казимиров, В.А.Шовский, Г.И.Баталин и др. // Укр.Физ.журнал. - 1986. - 31, № 5. - С.722-725.
19. Строение расплавов олова с германием /С.П.Ялтанский, В.П.Казимиров, О.В.Гончарук и др. // Укр.хим.журнал. - 1987. - 53, № 3. - С.236-239.
20. Особенности строения дигерманида железа в жидким состоянии /В.А.Шовский, В.П.Казимиров, В.Э.Сокольский и др. // Изв.АН СССР. Неорган.материалы. - 1987. - № 6. - С.937-939.
21. О связи между строением и термодинамическими свойствами металлических расплавов /В.П.Казимиров, В.А.Шовский, Г.И.Баталин // Укр.хим.журнал. - 1987. - 53, № 4. - С.355-359.
22. Строение расплавов меди с германием /В.П.Казимиров, В.А.Шовский, Г.И.Баталин и др. // Укр.Физ.журнал. - 1987. - 32, № 7. - С.1051-1055.
23. О строении интерметаллида  $CoGe_2$  в жидким состоянии /В.П.Казимиров, В.А.Шовский, В.Э.Сокольский и др. // Изв.АН СССР. Неорган.материалы. - 1989. - 25, № 2. - С.270-272.
24. О характере межчастичного взаимодействия в расплавах эвтектических систем благородный металл -  $Ge(Si)$  /В.П.Казимиров, В.А.Шовский, Г.И.Баталин и др. // Расплавы. - 1988. - 2, № 2. - С.106-109.

*Радченко*