

A15 相稳定性的判据*

王 文 魁

(中国科学院物理研究所)

一、问题的提出

许多 A15 型 A₃B 化合物具有超导电性, Nb₃Ge 是目前临界温度最高的超导体 ($T_c = 23\text{K}$)^[1], 有人估计 Nb₃Si 的临界温度会更高^[2]. 因此, 研究 A15 型化合物的形成条件一直是人们所关心的一个问题. 这不仅是寻找新的高温超导体的需要, 而且也有助于了解金属间化合物相形成的一般规律.

自从发现 A15 相以来, 许多人研究了 A15 相的形成规律, 并提出各种 A15 相稳定性判据. 这些判据大体可以分为两类, 一类是纯组元原子尺寸判据^[3-6], 一类是负电性差判据^[7]. 这些判据各有一定的适用性, 但也各有一定的局限性, 因为金属间化合物相的稳定性决定于原子尺寸、电化学性质、能带结构等多种因素, 仅用纯组元原子尺寸或负电性大小做参量是比较粗略的. 相稳定性判据的适用性如何, 在于是否找到更合理的参量. 本文用原子间相互作用对势模型, 导出表示 A₃B 化合物 A15 相的 A-A 及 A-B 原子间相互作用强度的键参数, 以此为判据, 可以较好地说明现有 A15 相的稳定性, 因而有可能用来预测生成新的 A15 相的可能性.

二、A15 相稳定性的判据

相处于稳定态时, 吉布斯自由能最低. 为比较方便, 只考虑零温情况, 并略去零点能. 因此, 根据对势模型, A15 相的能量为

$$u_{A15} = -\frac{N}{2} \left\{ (A_{A-A} S_{mA-A} + A_{B-B} S_{mB-B} + A_{A-B} S_{mA-B}) \frac{1}{a_0^m} - (B_{A-A} S_{nA-A} + B_{B-B} S_{nB-B} + B_{A-B} S_{nA-B}) \frac{1}{a_0^n} \right\}, \quad (1)$$

N 为原子总数, A_{A-A} , A_{B-B} , A_{A-B} 及 B_{A-A} , B_{B-B} , B_{A-B} 分别为 A-A, B-B, A-B 原子之间的吸引常数及排斥常数, S_{mA-A} , S_{mB-B} , S_{mA-B} , S_{nA-A} , S_{nB-B} , S_{nA-B} 为相应的点阵求和项, m 和 n 是和原子间作用力的性质有关的常数, a_0 为晶格常数.

利用 Machlin 的假定^[8], 取 A1 相为参考结构, 设 A15 相中诸原子之间的吸引常数及排斥常数与 A1 相中的相同, 假定 A1 相 A₃B 化合物中异类原子间最短距离为 A , B 纯

* 1978 年 4 月 27 日收到.

组元 A1 相中的平均值, A-B 原子之间相互作用能为纯组元 A1 相的能量值按比例求和, 因此

$$A_{A-A} = -\frac{2u_{A-A}r_{0A-A}^m}{\left(1-\frac{m}{n}\right)NS_m^0}, \quad (2)$$

$$A_{B-B} = -\frac{2u_{B-B}r_{0B-B}^m}{\left(1-\frac{m}{n}\right)NS_m^0}, \quad (3)$$

$$A_{A-B} = -\frac{2u_{A-B}r_{0A-B}^m}{\left(1-\frac{m}{n}\right)NS_m^0}, \quad (4)$$

$$B_{A-A} = \frac{m}{n} A_{A-A}r_{0A-A}^{n-m} \frac{S_m^0}{S_n^0}, \quad (5)$$

$$B_{B-B} = \frac{m}{n} A_{B-B}r_{0B-B}^{n-m} \frac{S_m^0}{S_n^0}, \quad (6)$$

$$B_{A-B} = \frac{m}{n} A_{A-B}r_{0A-B}^{n-m} \frac{S_m^0}{S_n^0}. \quad (7)$$

如上述

$$u_{A-B} = 0.75u_{A-A} + 0.25u_{B-B},$$

$$r_{0A-B} = (r_{0A-A} + r_{0B-B})/2.$$

u_{A-A} , u_{B-B} 为纯组元 A1 结构结合能, r_{0A-A} , r_{0B-B} 为纯组元 A1 结构的平衡原子间距离, S_m^0 , S_n^0 为 A1 结构求和项.

把(2)–(7)式代入(1)式得

$$\begin{aligned} u_{A15} = & -\frac{N}{2} \left\{ \left[\frac{-2u_{A-A}r_{0A-A}^m S_{mA-A}}{\left(1-\frac{m}{n}\right)NS_m^0} + \frac{-2u_{B-B}r_{0B-B}^m S_{mB-B}}{\left(1-\frac{m}{n}\right)NS_m^0} \right. \right. \\ & + \left. \frac{-2u_{A-B}r_{0A-B}^m S_{mA-B}}{\left(1-\frac{m}{n}\right)NS_m^0} \right] \frac{1}{a_0^m} - \left[\frac{-2u_{A-A}r_{0A-A}^m m}{\left(1-\frac{m}{n}\right)NS_m^0 n} r_{0A-A}^{n-m} \right. \\ & + \frac{S_m^0}{S_n^0} S_{nA-A} + \frac{-2u_{B-B}r_{0B-B}^m m}{\left(1-\frac{m}{n}\right)NS_m^0 n} r_{0B-B}^{n-m} \frac{S_m^0}{S_n^0} S_{nB-B} \\ & \left. \left. + \frac{-2u_{A-B}r_{0A-B}^m m}{\left(1-\frac{m}{n}\right)NS_m^0 n} r_{0A-B}^{n-m} \frac{S_m^0}{S_n^0} S_{nA-B} \right] \frac{1}{a_0^n} \right\}. \quad (8) \end{aligned}$$

B-B 原子对的总能量远小于 A-A 及 A-B 原子对的总能量. 因此, A15 相的稳定性决定于 A-A 及 A-B 原子间的相互作用, A-A 及 A-B 原子间相互吸引的必要条件是

$$\frac{N}{2} \left[\frac{-2u_{A-A}r_{0A-A}^m S_{mA-A}}{\left(1-\frac{m}{n}\right)NS_m^0} \right] \frac{1}{a_0^m} > \frac{N}{2} \left[\frac{-2u_{A-A}r_{0A-A}^m m}{\left(1-\frac{m}{n}\right)NS_m^0 n} r_{0A-A}^{n-m} \frac{S_m^0}{S_n^0} S_{nA-A} \right] \frac{1}{a_0^n}. \quad (9)$$

$$\frac{N}{2} \left[\frac{-2u_{A-B} r_{0A-B}^m}{\left(1 - \frac{m}{n}\right) N S_m^0} S_{mA-B} \right] \frac{1}{a_0^m} > \frac{N}{2} \left[\frac{-2u_{A-B} r_{0A-B}^m}{\left(1 - \frac{m}{n}\right) N S_m^0} \frac{m}{n} r_{0A-B}^{n-m} \frac{S_m^0}{S_n^0} S_{nA-B} \right] \frac{1}{a_0^n}. \quad (10)$$

又^[9]

$$a_j = \frac{4}{\sqrt{5}} (r_A + r_B),$$

r_A 及 r_B 分别为 A 及 B 组元的 A15 原子半径。将 (9) 和 (10) 式化简得

$$\frac{r_A + r_B}{2r_{0A}} > \frac{\sqrt{5}^{n-m}}{4} \sqrt{\frac{m}{n} \frac{S_m^0}{S_n^0} \frac{S_{nA-A}}{S_{mA-A}}}, \quad (11)$$

$$\frac{r_A + r_B}{r_{0A} + r_{0B}} > \frac{\sqrt{5}^{n-m}}{4} \sqrt{\frac{m}{n} \frac{S_m^0}{S_n^0} \frac{S_{nA-B}}{S_{mA-B}}}, \quad (12)$$

r_{0A} 及 r_{0B} 分别为 A 及 B 组元的 A1 原子半径, 显然 $r_{0A} = r_{0A-A}/2$, $r_{0B} = r_{0B-B}/2$ 。

经验表明, 对多数金属 m 和 n 分别接近于 4 及 8^[10], 按 Machlin 给出的求和项值^[8], 则得

$$\frac{r_A + r_B}{2r_{0A}} > 0.849, \quad (13)$$

$$\frac{r_A + r_B}{r_{0A} + r_{0B}} > 0.848. \quad (14)$$

如上述, 它给出的是 A-A 及 A-B 原子间相互吸引的必要条件。

重要的是, 这一结果表明, $(r_A + r_B)/2r_{0A}$ 值越大, A-A 原子间相互作用越强, $(r_A + r_B)/(r_{0A} + r_{0B})$ 值越大, A-B 原子间相互作用越强。因此, 可将 $(r_A + r_B)/2r_{0A}$ 及 $(r_A + r_B)/(r_{0A} + r_{0B})$ 分别看作是 A-A 及 A-B 原子间相互作用的键参数。显然, 这两个键参数之间将有一定关联。并可预料, 一个稳定的 A15 相应具有匹配适当的两个键参数值, 这些可从以下实例得到证实。因此, 可以用经验方法, 给出以键参数值范围表达的诸 A15 相稳定的充分条件。

三、A15 相稳定性图

诸原子的 A15 原子半径是已知的^[11], A1 原子半径的数据不全, 但不同作者给出的 12 配位金属原子半径与 A1 原子半径基本一致^[8, 11-13], 故取文献 [11] 给出的 12 配位金属原子半径代替诸原子的 A1 原子半径。已知 A15 原子半径及 A1 原子半径, 则可求出两个键参数。

当 A 组元或 B 组元为一定时, 作键参数 $(r_A + r_B)/2r_{0A}$ ($2r_{0B}$) 及 $(r_A + r_B)/(r_{0A} + r_{0B})$ 与另一组元的 12 配位原子半径 (r_{0B} 或 r_{0A}) 的关系图。结果表明, 已知 A15 相的诸点基本上落在一定曲线的一定范围上, 而与之偏差较大的点大体是不能形成或难以形成 A15 相的化合物。因为该类关系图可以表示 A-A 及 A-B 原子间相互作用强度或相稳定性随另一组元 12 配位金属原子半径的变化, 因此把这类图叫做 A15 相稳定性图, 因篇幅所限, 以下仅以人们最感兴趣的 Nb_3B , V_3B , Al_3Si 等化合物为例加以说明。

图 1 为 Nb_3B 化合物的 A15 相稳定性图。如图所示,对已知的 A15 相,随着 r_{0B} 值的增加, A-B 原子间相互作用逐渐减弱,组成了 $(r_A+r_B)/(r_{0A}+r_{0B})-r_{0B}$ 曲线,而 A-A 原子间相互作用开始是增加,达到一定值后就基本保持不变,组成 $(r_A+r_B)/2r_{0A}-r_{0B}$ 曲线。这两条曲线的相对变化似乎证实前述设想,即大体是当 A-B 原子间相互作用增加时, A-A 原子间相互作用减弱;反之亦然,这说明两个键参数互相关联。如图 1 所示,已知 A15 相键参数点均落在曲线的一定范围上, $(r_A+r_B)/(r_{0A}+r_{0B})$ 值的变化范围是从 0.903 到 1.025, 而 $(r_A+r_B)/2r_{0A}$ 值的变化范围较小,从 0.976 到 1.010 (注意图中两个键参数比例不同)。 Nb_3B A15 相的 $(r_A+r_B)/(r_{0A}+r_{0B})$ 值可以在较大范围内变化,而 $(r_A+r_B)/2r_{0A}$ 值只能在较小的范围内变化。这似乎表明,对 A15 相来讲, A-A 原子间相互作用强度比较固定。 Nb_3Sn 的 A-A 原子间相互作用很强, A-B 原子间相互作用也不弱,因此它比较稳定。 Nb_3In , Nb_3Sb 与 Nb_3Sn 相似。 Nb_3Pb , Nb_3Bi 虽然其 A-B 原子间相互作用较弱,但 A-A 原子间相互作用很强,也可以形成 A15 相,但可能不如 Nb_3Sn 等稳定。 Nb_3Au , Nb_3Al 的 A-A 及 A-B 原子间相互作用均较强,也是稳定的。 Nb_3Ga 与 Nb_3Ge 的 12 配位金属原子半径相近,但 Nb_3Ga 的两个键参数都大于 Nb_3Ge 的,因此可以说明 Nb_3Ga 的稳定的,而 Nb_3Ge 的亚稳的。

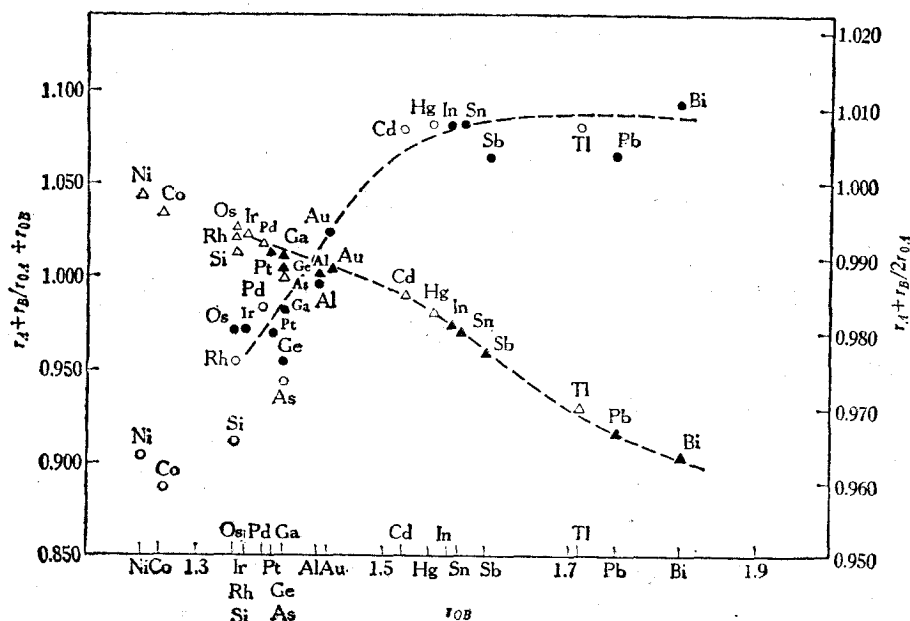


图 1 A15 相 Nb_3B 的稳定性图

●, ▲ 分别表示形成 A15 相^[11]的 Nb_3B 的 $(r_A+r_B)/2r_{0A}$ 及 $(r_A+r_B)/(r_{0A}+r_{0B})$ 值;
○, △ 分别表示不形成或形成非化学配比 A15 相的 Nb_3B 的 $(r_A+r_B)/2r_{0A}$ 及
 $(r_A+r_B)/(r_{0A}+r_{0B})$ 值;图中标出的为 B 组元,虚线为形成 A15 相的点构成的
曲线,As 的 12 配位原子半径引自文献[12]

B 组元原子半径较小的化合物, A-A 原子间相互作用较弱,由图 1 可见,已知 A15 相的 $(r_A+r_B)/2r_{0A}$ 值均大于 Nb_3Ge 的 $(r_A+r_B)/2r_{0A}$ 值, Nb_3Ge 的这一键参数值似乎是 Nb_3B A15 相的下限。

图 1 也给出了目前不形成 A15 相化合物的相应键参数点. 这些点可以明显地分做两类, 一类是键参数点仍落在已知 A15 相组成的一定曲线的一定范围上. 作者认为, 这说明虽然目前尚未得到这类化合物的 A15 相, 但它们是有可能会成为 A15 相的. 例如, Nb_3Tl 的合成工艺可能难一些, 因为 Tl 极易氧化, 所以未见有关合成 Nb_3Tl 的报道, 但是, 根据相稳定性图, 它是有可能形成 A15 相的. 同理 Nb_3Cd , Nb_3Hg 也可能形成 A15 相. 另一类化合物, 如 Nb_3As , Nb_3Si , Nb_3Co , Nb_3Ni 其键参数点与已知 A15 相相应曲线偏差较大, 特别是它们的 $(r_A + r_B)/2r_{0A}$ 值都很低. 前一类化合物目前不存在 A15 相, 可能是很少有人去做, 有的连合金系的相图也不全, 而后一类, 尤其是对 Nb_3As , Nb_3Si 等, 人们做了大量尝试, 仍然得不到化学配比的 A15 相或根本得不到 A15 相.

图 2 为 V_3B A15 相的稳定性图. 两个键参数随 B 组元 12 配位金属原子半径的变化关系与图 1 相似, 不过可能是由于 V 原子比较小, 其 A15 相区扩大到了 r_{0B} 较小的区域. $(r_A + r_B)/(r_{0A} + r_{0B})$ 的变化范围从 0.884 到 1.012, $(r_A + r_B)/2r_{0A}$ 的变化范围仍然较窄, 从 0.963 到 1.015. V 几乎可与所有可形成 A15 相的 B 组元形成 A15 相, Léger 等人^[4]曾把 V_3Al 划在他们所提判据之外, 但如图 2 所示, 显然 V_3Al 是可能形成 A15 相的, 这已为实验所证实^[14]. 人们已经得到了非化学配比的 V_3Sn 和 V_3In 的 A15 相, 由图 2 可知, 它们将可能成为化学配比的 A15 相. 尚未得到 V_3Bi 的 A15 相, 从其键参数 $(r_A + r_B)/(r_{0A} + r_{0B})$ 值太低(接近或几乎是 A-B 原子间相互作用的吸引项大于排斥项的下限)这点来估计, 它可能很难形成 A15 相.

同样可做 Ta_3B , Cr_3B , Mo_3B , Ti_3B 及 Zr_3B 等稳定性图, 并得到有益的结果.

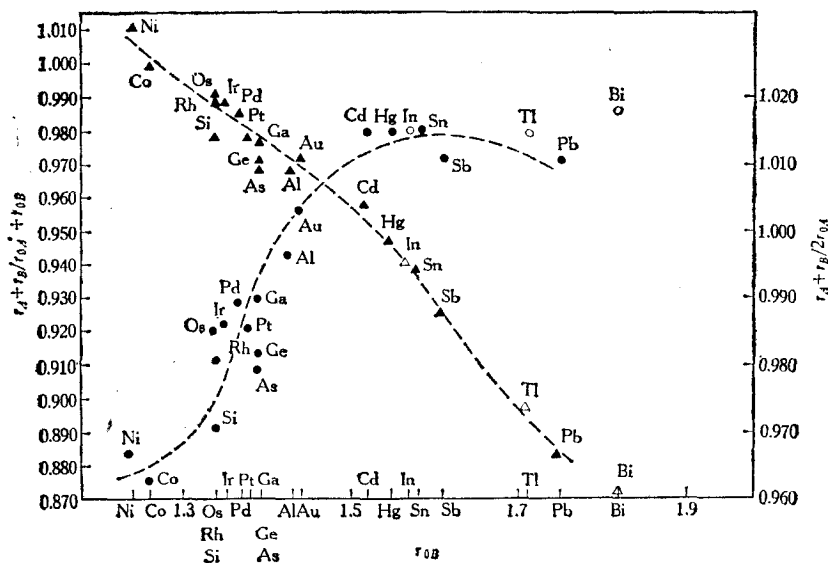


图 2 A15 相 V_3B 的稳定性图

●, ▲ 分别表示形成 A15 相^[11]的 V_3B 的 $(r_A + r_B)/2r_{0A}$ 及 $(r_A + r_B)/(r_{0A} + r_{0B})$ 值;
○, △ 分别表示不形成或形成非化学配比 A15 相的 V_3B 的 $(r_A + r_B)/2r_{0A}$ 及 $(r_A + r_B)/(r_{0A} + r_{0B})$ 值; 图中标出的为 B 组元, 虚线为形成 A15 相的点构成的曲线, As 的 12 配位原子半径引自文献[12]

图 3 为 A_3SiA15 相稳定性图. 该图上明显地分出 Ti_3P 相及 $A15$ 相两种相稳定区. 当 r_{0A} 值增加时, $(r_A+r_B)/(r_{0A}+r_{0B})$ 值增大, 不利于形成 $A15$ 相而有利于形成 Ti_3P 相. 反之, 当 r_{0A} 值减小时, $(r_A+r_B)/2r_{0A}$ 值增加, 并有利于形成 $A15$ 相. 由图 3 可见, Nb_3Si , Ta_3Si 可能不如 Ti_3Si 容易形成 $A15$ 相, 而 Zr_3Si 更难形成 $A15$ 相.

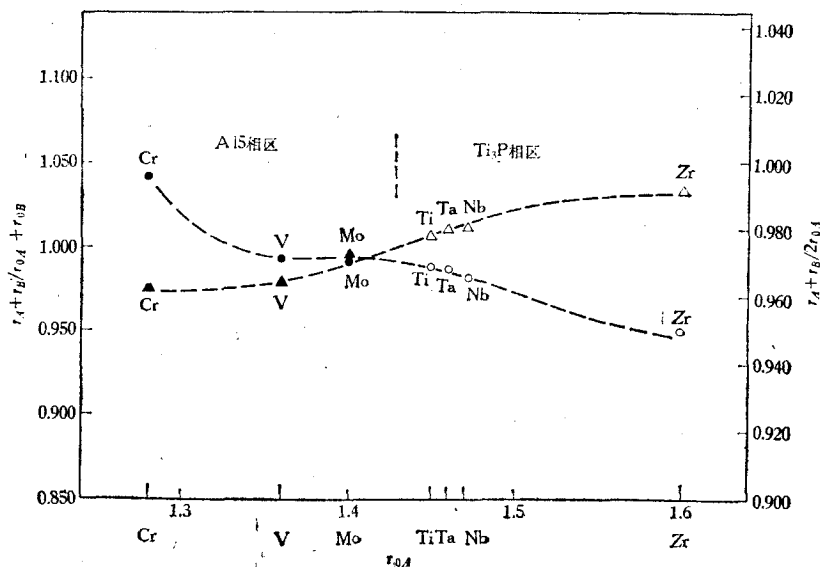


图 3 $A15$ 相 A_3Si 的稳定性图

●, ▲ 分别表示形成 $A15$ 相^[11] 的 A_3Si 的 $(r_A+r_B)/2r_{0A}$ 及 $(r_A+r_B)/(r_{0A}+r_{0B})$ 值;
○, △ 分别表示形成 Ti_3P 相^[11] A_3Si 的 $(r_A+r_B)/2r_{0A}$ 及 $(r_A+r_B)/(r_{0A}+r_{0B})$ 值;
图中标出的为 A 组元

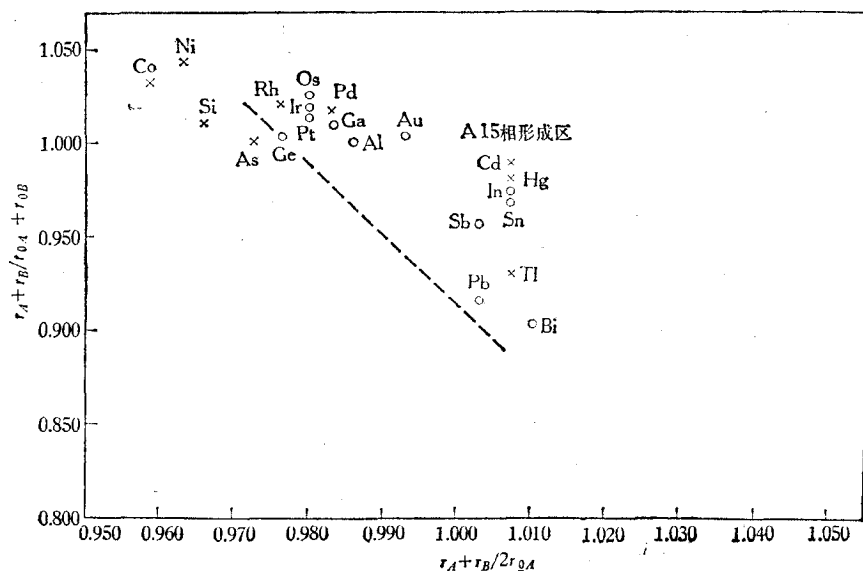


图 4 $A15$ 相 Nb_3B 的键参数图

○ 表示形成 $A15$ 相; × 表示不形成或形成非化学配比 $A15$ 相; 图中标出的为 B 组元

因为两个键参数表征了 A15 相的稳定性, 因此作 $(r_A + r_B)/(r_{0A} + r_{0B}) - (r_A + r_B)/2r_{0A}$ 键参数图, 可将形成与不形成 A15 相的化合物划在不同的区域. 此处仅以 Nb_3B 化合物为例, 示于图 4.

综上所述, 利用两个键参数值, 可以较好地说明已知 A15 相的稳定性, 以及诸如 Nb_3Si , Nb_3As 等经过大量尝试证明难形成 A15 相的化合物的稳定性, 因而有可能较可靠地预见新的 A15 化合物. 除上述外, 用本判据预料有希望成为 A15 相的化合物可能还有 Ta_3Al , Cr_3Re , Cr_3Pd , Mo_3Pt , Mo_3Au , Ti_3Ge , Ti_3In , Zr_3Sn 等.

四、几点讨论

在上述推导过程中, 曾做过一些假定, 目的是为了得到尽可能简化的键参数. 作为相稳定性判据, 基本是用于定性说明问题的, 考虑过多的因素或修正不一定必要, 而且往往使键参数的表达式变得很复杂. 至于所作简化是否合理, 主要决定于所得键参数是否可以解释已知 A15 相的稳定性及说明诸如 Nb_3Si , Nb_3As 等确实难以合成为 A15 相的一些化合物的稳定性, 如果能做到这些, 则可认为所做假定是可以允许的.

从对势模型可以导出 A-A 及 A-B 原子间相互作用是吸引的两个必要条件, 给出必要条件的意义是虽不满足充分条件但满足必要条件的化合物可能是亚稳的. 例如, 若能生成化学配比的 Nb_3Si A15 相, 则可能是亚稳的.

一般的判据都难以给出相稳定性的充分条件, 对势模型本身也很难给出 A15 相稳定的充分条件, 因为 A_3B 化合物往往存在几种同素异构体, A15 相是否稳定还决定于它与其他同素异构体相对能量的高低等. 但是, 这并不重要, 重要的是得到了两个表示原子间相互作用强度或相稳定性的键参数, 而且, 对于一定的 A 组元或 B 组元, 根据已知诸 A15 相的两个键参数值所确定的键参数范围, 可看作是相稳定性的充分条件. 这样做带有“经验”性质, 因此, 它对常见的 Nb_3B , V_3B , Cr_3B , Mo_3B , Ti_3B 等一些曾进行过大量 A15 相合成的化合物来说更合适, 对少数 Ta_3B , Zr_3B , W_3B 等 A15 相给出的充分条件可能偏高.

不同作者给出的 r_{0A} 及 r_{0B} 值等可能略有不同, 因此所得键参数也可能略有不同, 但这不影响对相稳定性的定性说明.

作者感谢何寿安同志的热心指导.

参 考 文 献

- [1] J. R. Gavaler, M. A. Janocko and C. K. Jones, *J. Appl. Phys.*, **45** (1974), 3009.
- [2] D. Dew-Hughes and V. G. Rivlin, *Nature*, **250** (1974), 723.
- [3] M. V. Nevitt, in *Intermetalli-Compounds*, Edited by Westbrook J. H., Wiley, New York, (1967), p. 219.
- [4] J. M. Léger and H. T. Hall, *J. Less-Common Metals*, **34** (1974), 17.
- [5] L. D. Hartsough, *J. Phys. Chem. Solids*, **35** (1974), 1691.
- [6] 工藤实弘, 应用物理, **44**(1975), 1110.
- [7] R. M. Waterstart, *J. Less-Common Metals*, **43** (1975), 105.
- [8] E. S. Machlin, *Acta Met.*, **22** (1974), 95.
- [9] S. Geller, *Acta Cryst.*, **9** (1956), 885.
- [10] R. Furth, *Proc. R. Soc. London*, **183** (1944), 87.

-
- [11] G. R. Johnson and D. H. Douglass *J. Low Temp. Phys.*, **14** (1974), 565.
[12] K. Schubert, *Kristallstrukturen Zweikomponentiger Phasen*, Springer-Verlag (1964), p. 30.
[13] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley-Inter Science (1972), p. 151.
[14] B. A. Hatt et al., *J. Low Temp. Phys.*, **10** (1973), 271.

A CRITERION ON THE STABILITY OF A15 PHASES

WANG WEN-KUI

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)