

Рис. 1. Схемы расположения атомов в твердых растворах: а — чистый элемент А; б — твердый раствор замещения элемента В в элементе А; в — химическое соединение АВ; г — твердый раствор замещения химического соединения АС в химическом соединении АВ; д — твердый раствор внедрения элемента D в элементе А; е — твердый раствор вычитания на базе химического соединения АВ. ○ — А; ● — В; ⊗ — С; ● — D.

Различают Т. р. замещения, внедрения и вычитания (рис. 1). В Т. р. замещения на основе кристаллич. решётки хим. элемента (металла) А атомы элемента В замещают часть атомов сорта А; в Т. р. замещения соединения АС в соединении АВ атомы или ионы сорта С замещают атомы или ионы сорта В (замещение происходит в В-подрешётке кристаллич. решётки). При образовании Т. р. замещения число атомов или ионов в элементарной ячейке остаётся постоянным.

В Т. р. внедрения атомы сорта D располагаются в междоузлиях кристаллич. решётки металла А, при этом число атомов в элементарной ячейке увеличивается. Для образования Т. р. внедрения необходимо, чтобы различие атомных размеров компонентов было достаточно велико.

В Т. р. вычитания на основе соединения АВ часть атомов или ионов сорта В отсутствует (возникают вакансии в В-подрешётке), число атомов в элементарной ячейке меньше, чем у исходного соединения стехиометрич. состава. Возможно одновременное сочетание 2 видов Т. р. (напр., Т. р. внедрения атомов D в Т. р. замещения атомов В в кристаллич. решётке, образованной атомами А). Линейная зависимость межатомных расстояний от x в Т. р.

(закон Вегарда, L. Vegard) выполняется в немногих случаях; отклонения от закона Вегарда связаны с отличиями упругих, электронных, магнитных и др. свойств компонентов Т. р.

В Т. р. возможно разл. упорядочение в расположении атомов или ионов; в неупорядоченных Т. р. замещения атомы разного сорта произвольно распределены в узлах кристаллич. решётки, т. е. отсутствует *дальний и ближний порядок*. В Т. р. замещения с ближним порядком есть корреляция в расположении атомов разного сорта в области с конечным радиусом. В Т. р. внедрения атомы одного компонента С образуют регулярную кристаллич. решётку, атомы др. сорта беспорядочно распределены в междоузлиях этой решётки. В неупорядоченном Т. р. атомы компонентов образуют несколько вставленных друг в друга кристаллич. подрешёток.

Для двухкомпонентных Т. р. замещения параметр дальнего порядка

$$\eta = p - q, \quad (1)$$

где p — доля атомов или ионов сорта А, занимающих «свои» позиции в кристаллич. решётке; q — доля тех же атомов или ионов в «чужих» позициях. Параметром ближнего порядка в неупорядоченных Т. р. служит величина

$$\alpha_i = 1 - N_i^{AB} / c_B N_i, \quad (2)$$

где N_i^{AB} — число атомов или ионов сорта В на i -й координат. сфере атома сорта А, N_i — общее число атомов на i -й координат. сфере, c_B — концентрация (атомная доля) атомов сорта В в Т. р. При таком определении α_i для разноимённых ближайших соседей $\alpha_i < 0$ (ближнее упорядочение), для одноимённых — $\alpha_i > 0$ (локальное расслоение Т. р. или сегрегация); знаки α_i для последующих координат. сфер сложным образом зависят от характера упорядочения. При полном отсутствии ближнего порядка все $\alpha_i = 0$.

В нек-рых случаях — при закалке ограниченных Т. р. от высоких темп-р. при бездиффузионных полиморфных превращениях в Т. р. (см. *Полиморфизм*), при облучении и т. п. — образуется пересыщенный Т. р. Его распад происходит путём образования зародышей выделяющейся из Т. р. фазы или путём бездиффузионного образования двух Т. р. разл. состава (спинодальный распад), при к-ром возникает т. н. модулированная структура. Установлено протекание фазовых переходов 2-го рода при упорядочении твердых растворов стехиометрич. составов (напр., в системах Cu—Ag, Cu—Zn и др.).

Физ. свойства Т. р. зависят от их состава и характера упорядочения. Для неупорядоченных металлич. Т. р. внедрения сопротивление ρ и коэф. теплопроводности κ меняются с составом монотонно (при невысоких концентрациях 2-го компонента справедливо *Маттиссена правило*). В упорядоченных Т. р. на зависимостях ρ и κ от концентрации x компонентов наблюдаются особенности при составах АВ, АВ₂, АВ₃ и т. п., соответствующих определ.

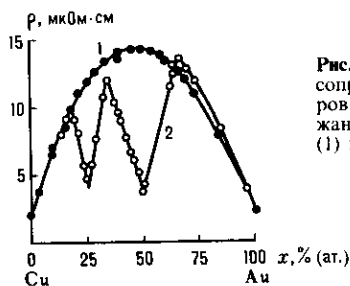


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления ρ твердых растворов замещения Au—Cu от содержания Au для неупорядоченных (1) и упорядоченных (2) твердых растворов.

типам упорядоченного расположения атомов — *сверхструктурам* (рис. 2). Изменение сечения рассеяния электронов при установлении или разрушении ближнего порядка приводит к изменениям температурных зависимостей сопро-